

LC 1 : CHIMIE ET COULEUR

①
①

Niveau : à partir de 1^{es}

Pré-requis :

- échelle de teinte
- tableau d'avancement
- couleurs capteuses
-

Biblio : - La chimie exp
(chimie orga et minérale) : Le Nouvelles
- Livre 1^{es} Hachette.
- 100 manip de chimie
Orga et inorga : Neuphich

Plan : I Facteurs influençant la couleur d'une molécule

1) La chaîne carbonée

2) Le pH

carbone
retro
barbon

II La couleur dans le textile : Indigo

1) Synthèse de l'indigo

2) Fixation de l'indigo sur un tissu

III La couleur au service de l'alimentaire :

ds le text.,
l'alimentaire...

Intro : La couleur est présente partout, dans notre vie quotidienne.
Les substances responsables de la couleur st des matières colorées.
Une matière colorée peut être organique ou inorganique, naturelle
ou synthétique.

Et parmi les matières colorées, on distingue :

- les colorants : substances colorées solubles ds leur milieu
d'emploi (couleur obtenue par synthèse sostractive)
- les pigments : substances colorées dispersées ds un milieu où elles
st insolubles (absorbent une partie du ray visible et diffusent la
lumière non absorbée).

De \oplus , la couleur des espèces colorées de part de \neq par exemple
 la température, le solvant, le pH, des groupes caractéristiques ...
 ce que nous allons voir maintenant.

I FACTEURS INFLUENÇANT LA COULEUR D'UNE MOLECULE

1) La chaîne carbonée.

Les atomes et les molécules possèdent des niveaux d'énergie quantifiés
 $E = \frac{hc}{\lambda}$. De petits intragagement avec la matière, ils ne peuvent
 absorber que certaines λ d'un spectre E.N. Et les λ des radiat^{ns}
 absorbées et du visible; la substance colorée apparaît
 colorée.

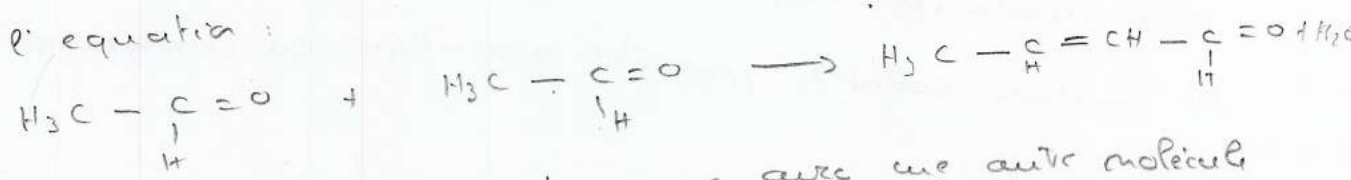
On va voir ce mécanisme pour les molécules organiques.

Exp: On va mélanger de l'^{distillé} éthanal avec qq gouttes de
 soude caustique (5N). \hat{c} la réaction dégage de la
 chaleur, on met le tube à essai ds des glaces.

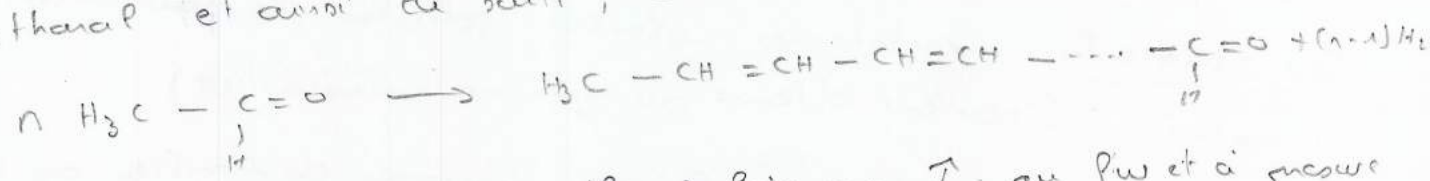
Observation: passage de \neq couleurs: jaune \rightarrow orange \rightarrow rouge
 \rightarrow noir.

En effet, lorsqu'on regarde la réaction on a:

• En présence d'ions HO^- , 2 molécules d'éthanal peuvent réagir ensemble
 selon l'équation:



La molécule ainsi obtenue peut réagir avec une autre molécule
 d'éthanal et ainsi de suite; c'est une réaction en chaîne:



Interprétation: Le nb de double de liaisons \uparrow au fur et à mesure
 de la réaction, ce qui permet le chgt de couleur.

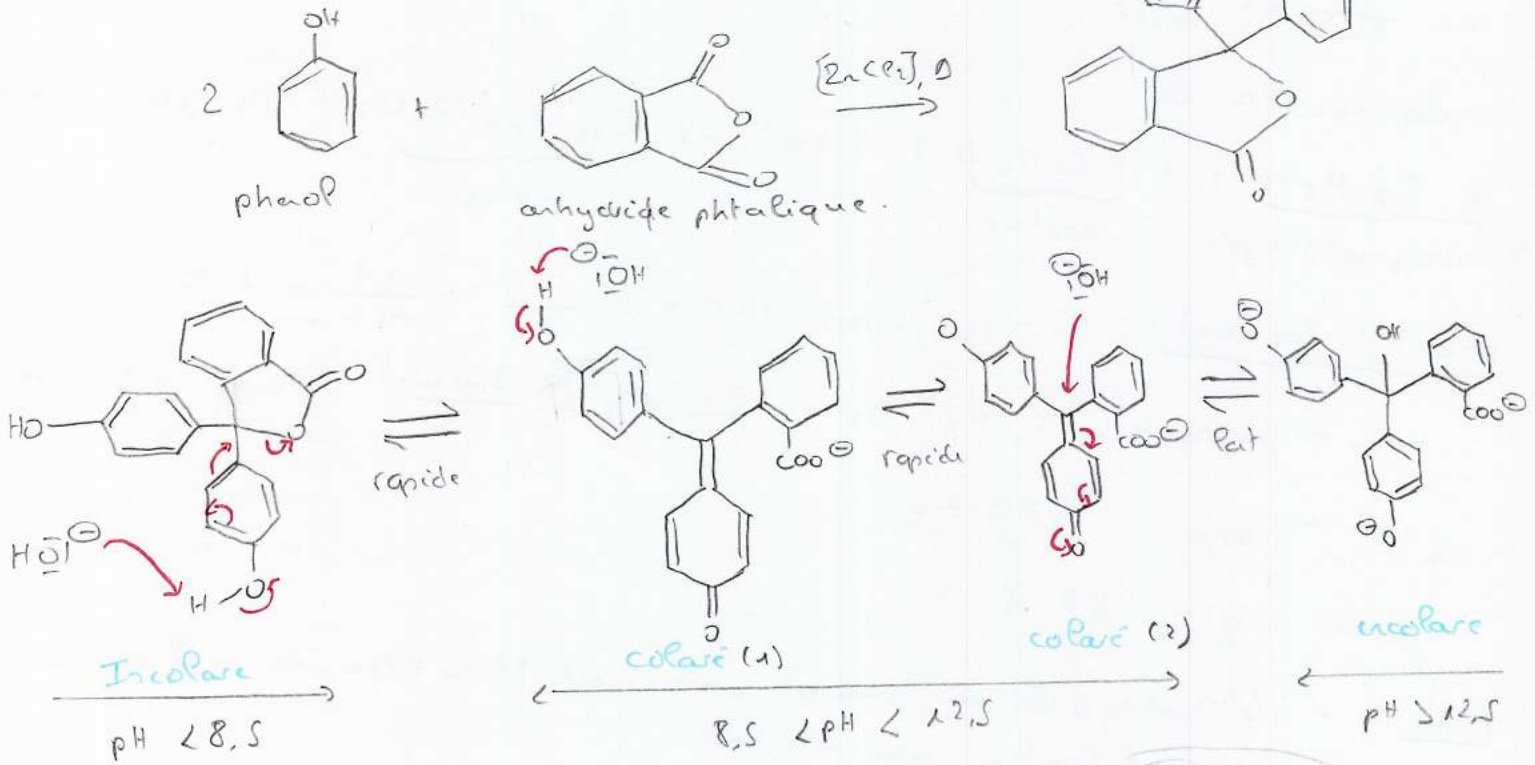
Conclusion: Les molécules colorées présentent une alternance régulière de doubles liaisons et de simples liaisons : on parle de syst conjugué. De \oplus les doubles liaisons qui permettent l'absorption de la lumière de la domaine du visible et des groupes chromophores.

Plus une molécule présente un nb de doubles liaisons conjuguées important, \oplus sa λ_{max} sera élevée; et si λ_{max} est suffisamment élevée, alors λ_{max} se situera ds le visible.

La matière qui les contient apparaît alors colorée et sa couleur est celle de la couleur complémentaire associée à la radiat^o absorbée. Le pH peut influencer également la couleur

2) Le pH

On va regarder l'influence du pH avec la synthèse de la phénolphthaleine (PP).



- Observations:
- PP en milieu acide est incolore
 - PP en milieu basique est fuschia fuschia

Interpretation: La PP en milieu acide ne présente pas de syst conjugué alors que la PP en milieu basique oui. D'où la différence de couleur.

Tableau

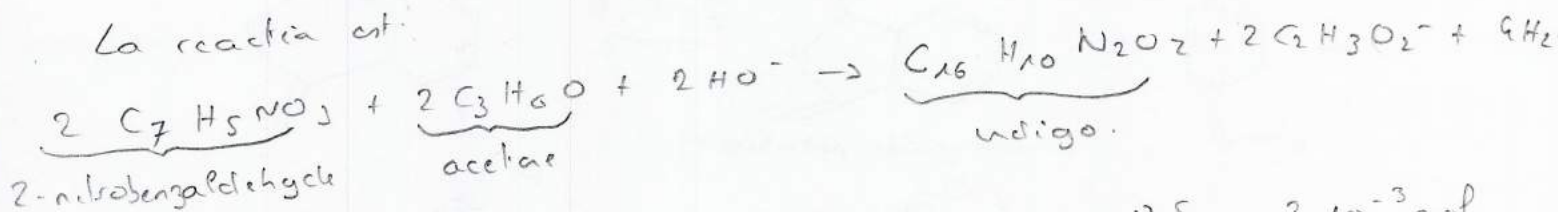
Conclusion: La couleur de certaines espèces colorées dépend du pH. De plus, la PP présente le groupe caractéristique de l'alcool. Donc a a des groupes caractéristiques couplés avec groupes chromophores, appelés aesochrome. Et les groupes aesochromes permettent le déplacement de l'absorption vers les \oplus grandes λ . de la visible.

II LA COULEUR DS LE TEXTILE : L'INDIGO

Synthèse du pigment indigo

L'indigo est un pigment bleu utilisé depuis l'antiquité. Il est alors extrait d'un arbuste, l'indigofer. Pour répondre aux demandes des consommateurs, une préparation synthétique de l'indigo a été mise au point au XIX^{ème} siècle.

La réaction est:



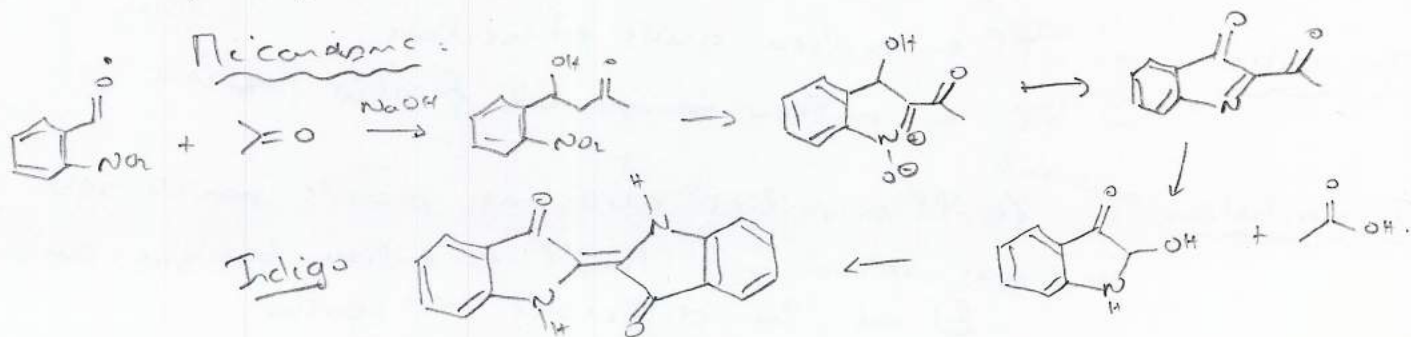
réactif limitant: $n_{\text{C}_7\text{H}_5\text{NO}_2} = n_1 = \frac{m_1}{M_1} = \frac{0,5}{165} = 3 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

$\Rightarrow m_{\text{indigo théor}} = n_2 \cdot M_2 = \frac{n_1}{2} \cdot M_2 = \frac{3 \cdot 10^{-3}}{2} \cdot 262,27 = 4,33 \text{ mg.}$

$m_{\text{exp}} = 380 \text{ mg.}$

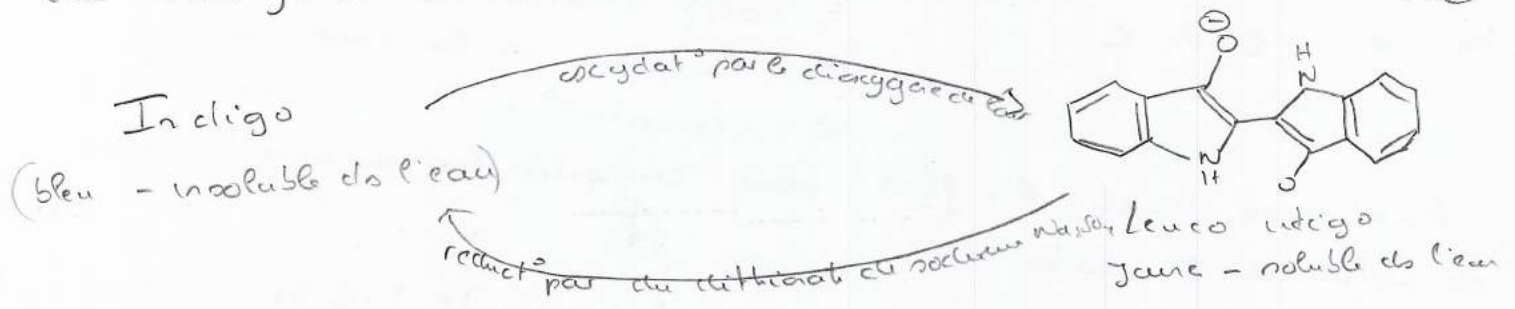
d'où $\eta = 87 \%$

RQ: • L'indigo est un pigment, de couleur de peau, de or le récupérer par filtration sous Büchner.

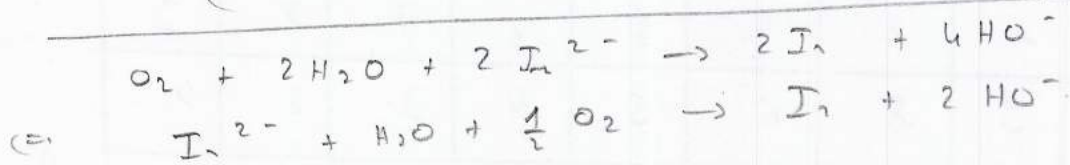
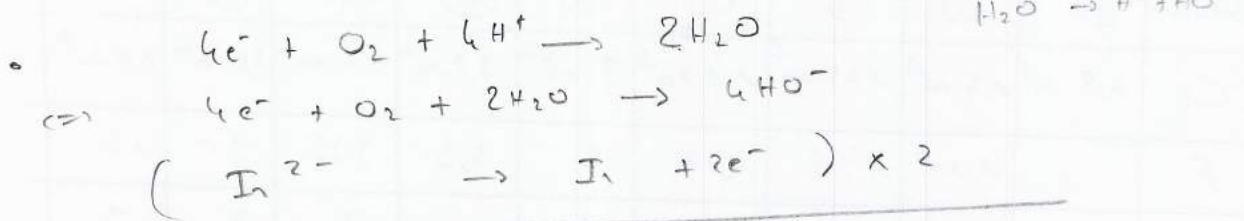
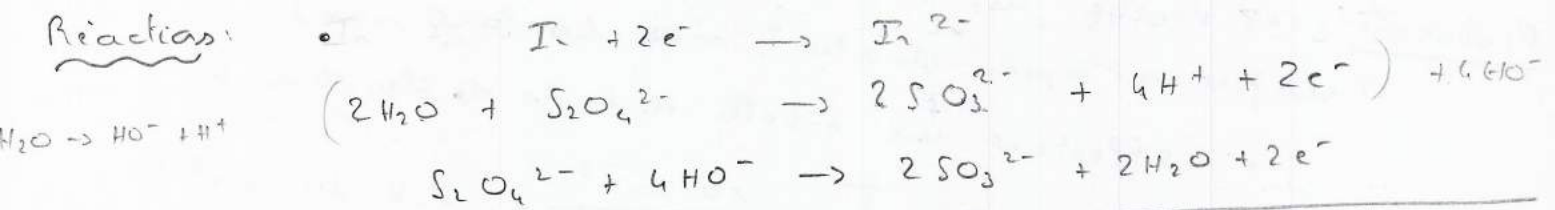


2) Fixation de l'indigo sur un tissu

Pour colorer un tissu (c'est le "jean") il faudrait mettre l'indigo en solution pour imbibier les fibres. L'insolubilité de ce composé de l'eau est tq il est préférable de le transformer en un dérivé soluble par une réaction de réduction. Le tissu est alors imbibé de la solution incolore puis la forme réduite est réoxydée in situ le tissu. Le procédé industriel d'obtention du bleu jean utilise cette technique.



Réactions:



III LA COULEUR AU SERVICE DE L'ALIMENTAIRE

On met de la couleur ^{avec des colorants} dans les aliments pour que cela soit

⊕ appétissant et ⊕ attractif pour les manger ou boire.

Est-ce que vous achetez des mm's s'ils étaient tous de la même couleur? ou est-ce que vous mangerez des schtroumpfs s'ils étaient incolores?

Donc le but de ce TP est de déterminer la [C] des colorants

bleu de palatin des babas schtroups. (2)

Et étant donné que la solution est colorée, pour déterminer cette [C] on va réaliser un dosage par étalonnage à l'aide d'un spectrophotomètre.

On mesure l'absorbance A d'une solution colorée par une cuvette diélectrique. L'absorbance suit la loi de Beer Lambert

$$Iq \quad A = \epsilon \cdot l \cdot C$$

ϵ : coeff d'extinct° molaire mol⁻¹cm⁻¹ L
 l : longueur de la cuvette en cm
 C : concentration en mol. L⁻¹

Ainsi on trace $A = f(C)$ pour caractériser la concentration de bleu de palatin des babas.

Protocole :

- Faire un baba schtrouff (cœur bleu) de 50 ml d'eau (vérifier qu'après dissolution, a est bien la même).
- effectuer une échelle de teneur de bleu de palatin.

$$T = 10 \text{ mg/L} \Rightarrow C = \frac{T}{n} = \frac{10 \cdot 10^{-3}}{566,66} = 1,8 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$$

solution	①	②	③	④	⑤	⑥	⑦	⑧	9
C_0	$1,8 \cdot 10^{-5}$	$1,6 \cdot 10^{-5}$	$1,44 \cdot 10^{-5}$	$1,2 \cdot 10^{-5}$	$9 \cdot 10^{-6}$	$7,2 \cdot 10^{-6}$	$5,4 \cdot 10^{-6}$	$3,6 \cdot 10^{-6}$	$1,8 \cdot 10^{-6}$
F		1,11	1,25	1,67	2	2,5	3,33	5	10
V'eau	0	1	2	4	5	6	7	8	9
V_m	10	9	8	6	5	4	3	2	1
A			1,489		0,961	0,668	0,510	0,356	

• mesurer absorbance avec $\lambda_{max} = 640$
 (cœur bleu complémentaire du bleu : orange)
 • mesurer l'absorbance et recopier sur la courbe d'étalonnage

D'où $A_{baba} = 0,780 \Rightarrow C_{\text{②}} = 7,62 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}$

d'où $m_{\text{colorant}} = C \cdot V \cdot n = 7,62 \cdot 10^{-6} \cdot 50 \cdot 10^{-3} \cdot 565 = 0,216 \text{ mg}$

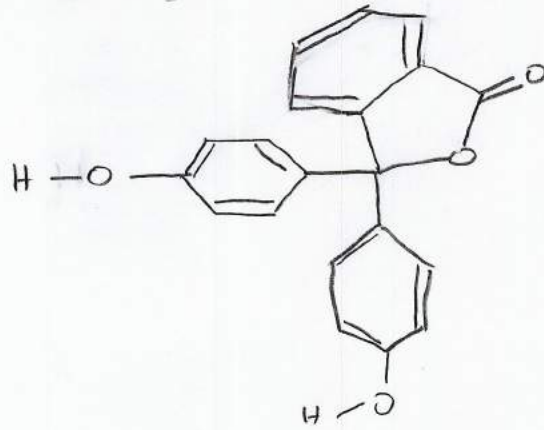
Sans que le colorant soit nocif pour la santé on peut prendre 180 mg/jour de colorant. Donc on peut manger : $\frac{180}{0,216} = 694$ babas/jour

Calectasia : on a vu que la couleur des molécules était liée à leur structure et qu'elle pouvait changer suivant des groupes caractéristiques au spectre. Et que les couleurs étaient au service pour de nombreux domaines de notre vie : textile, alimentaire... Et ce qui n'a pas été vu, mais qui est peut-être abandonné et qui a une certaine réactivité qui fait intervenir des radicaux colorés, ont leur [C] qui varie au cours du temps.

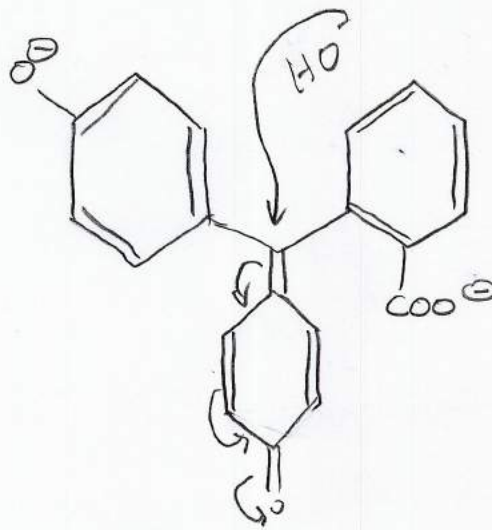
La phénolphtaléine

(1)


En milieu acide
 $\text{pH} < 8,5$



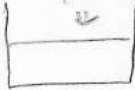
En milieu basique
 $8,5 < \text{pH} < 12,5$




Protocole :

- graine spatule de phénol et d'anhydride phthalique
- chauffer au decaprecu thermique
- laisser refroidir
- ajouter de l'éthanol + qq gouttes ⇒  graine pâte (1)

80ml
 d'eau +
 qq gouttes
 de H_2SO_4



pour
 eau +
 qq gouttes de
 + qq gouttes de
 NaOH



Chemical Structure



Handwritten text describing the structure, possibly identifying it as a derivative of a specific compound.



LC 2: Separat^o, purificat^o

LC 2
(1)

Niveau: Lycée.

Pré-requis: - Groupes caractéristiques.

Biblio: Porteau (P)
Le barbe (L)
Hachette TRES (H)

Plan: I Separer

- 1) Un solide et un liquide (L) et (H)
- 2) 2 liquides miscibles
- 3) 2 liq non miscibles (P)

synthèse aspirine: (L)

II Contrôle de pureté

- 1) Par la °C de fusion (P)
- 2) Par l'indice de réfraction (P)
- 3) Par CCN (P)

III Purification

- 1) Un produit liq (P)
- 2) Un produit solide (P)

Intro: Nous utiliserons des coupes d'intérêt qui ne sont pas forcément déposés à l'état naturel. On réalise de ces synthèses: réactifs → produits + produits non désirés que l'on va souhaiter éliminer.
On procède donc d'abord à une étape de séparation.

I SEPARER

- 1) Un solide et un liquide (L) et (H)

exp de l'aspirine jusqu'à la cristallisation.

1) on va extraire 1 espèce solide dissoute de 1 mélange.

2) dispositif de filtration sur Büchner. (explication de (H)).

2) 2 liquides miscibles.

exp: Distillat° simple d'un mélange toluène - acétone (SOL - SOL).

Les 2 T_{eb} étant \neq , un des 2 liq est \oplus volatil et se retrouve ds le p.p. lat.

T_{eb} acétone = $56,05^\circ\text{C}$

T_{eb} toluène = $110,6^\circ\text{C}$.

3) Extraction liq - liq. (P)

exp: I_2 ds l'eau et on rajoute du cyclohexane ds l'ampoule à décanter.
 \Rightarrow cyclo devient rose après agitatio et l'aq devient ds \ominus et \ominus jaune.

explication ds (P)

Transitions: on cherche à savoir maintenant si nos produits satisfont à la p.p. de synthèse.

II CONTROLE DE PURETE.

1) Par la $^\circ\text{C}$ de fusion. (pour un solide)

exp: Mettre de l'aspirine cristallisée sur Banc Köpfer.

explication ds (P).

\Rightarrow T_{eb} acide acétylsalicylique = 136°C . mais Banc Köpfer $T_{eb} \neq 136$

2) Par l'indice de réfraction (pour un liq)

exp: mettre du liq ds le réfractomètre d'Abbe (une fois la distillat° faite)

\Rightarrow on veut que le mélange a été mal séparé

explicat° ds (P).

3) Par CCN (liq et solide)

exp: caractéristiques cristallines, aspirine du rhone, acide salicylique
ds de l'acétone. Eluant: cyclohexane 3 mL reulat^o UV
acétate d'éthyle 6 mL.

explicat^o ds (P)

transit^o: On voit que nos produits ne st pas purs, donc on va chercher
des méthodes pour les purifier et vérifier avec des techniques
que l'a a eu si nos produits st bien purifiés.

III PURIFICATION

1) Un produit liquide

exp: distillat^o fractionné (= succession de distillat^o simples) avec
acétone et toluène: utilisat^o d'une colonne vigreux.

explicat^o ds (P)

vérification avec le réfractomètre!

2) Un produit solide

exp: recristallat^o de l'aspirine avec un peu d'eau (pour l'asp, il faut
que le mélange chauffe à reflux!) puis reseparator avec Bucher.

explicat^o ds (Purten)

vérificat^o avec CCN ou banc Koffler

Conclusion: A la fin on obtient des produits purs, seuls ds leur P.
On pourra les utiliser sans risque ds la formulat^o d'un médicament,
la fabricat^o de matériaux ou pour d'autres synthèses.

autres techniques: contrôle de pureté d'un composé chirale par vérif d'angle de
rotat^o de la lumière polarisée.

... the ... of ...
... the ... of ...
... the ... of ...
... the ... of ...
... the ... of ...

CONCLUSION

... the ... of ...
... the ... of ...
... the ... of ...
... the ... of ...
... the ... of ...

REFERENCES

... the ... of ...
... the ... of ...
... the ... of ...
... the ... of ...
... the ... of ...

LC03: Les polymères

LC03
①

Niveau: Lycée

(1)
Biblio: • La chimie exp tome 2
(Le barbe, Le Novéchal)

Pré-requis: • Formule topologique
• groupes caractéristiques.

(C) • Capes de Sciences physiques
Tome 2: Chimie, Bach

(F) • Ficheuse.

Plan: I Description

- 1) Définitions
- 2) Laqueur de chaînes
- 3) Structure

II Synthèse

- 1) Polymérisation en chaîne
- 2) Polycondensation

III Prop physiques

- 1) Prop thermique
- 2) Prop méca

Intro: Les polymères sont des molécules chimiques qui nous entourent!
Par exemple, qui a déjà entendu le mot PVC (polychlorure de vinyle) ou encore polystyrène, ou encore le nylon' de la t-shirt ?

Cette page va donc avoir pour but de découvrir, de synthétiser, de regarder les prop & des polymères !

I DESCRIPTION

1) Définitions

(C): Un polymère est un matériau constitué de macromolécules. Le terme macro désigne une molécule de très grande taille formée par l'enchaînement d'un très grand nb d'unités moléculaires de base appelées motifs.

Un monomère désigne les mol à partir desquelles le polymère a été synthétisé !

II SYNTHESE

(23)
(2)

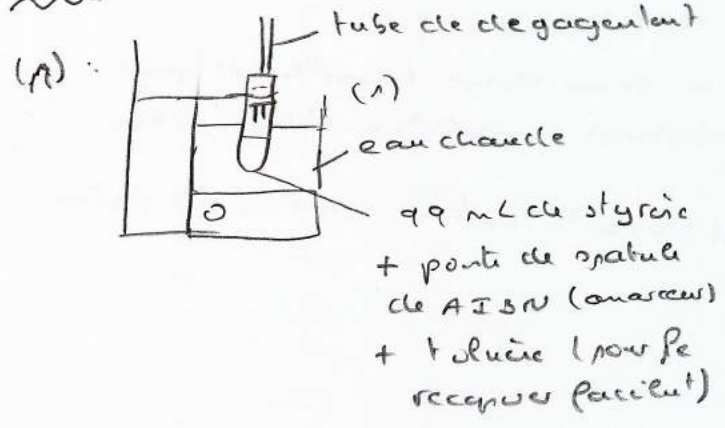
IP 3 2 types de polymérisation: react° de polyaddit° et de polycondensat°

1) Polyaddition (en chaîne).

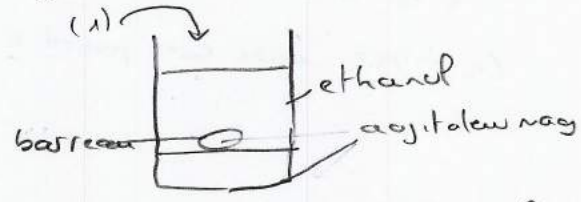
DEF: enchaînement successif et répété d'unités macromères, nécessite la création d'un site actif; processus en 3 étapes: amorçage, propagation, Terminaison.

Suivant l'amorceur on a ≠ polymérisation.

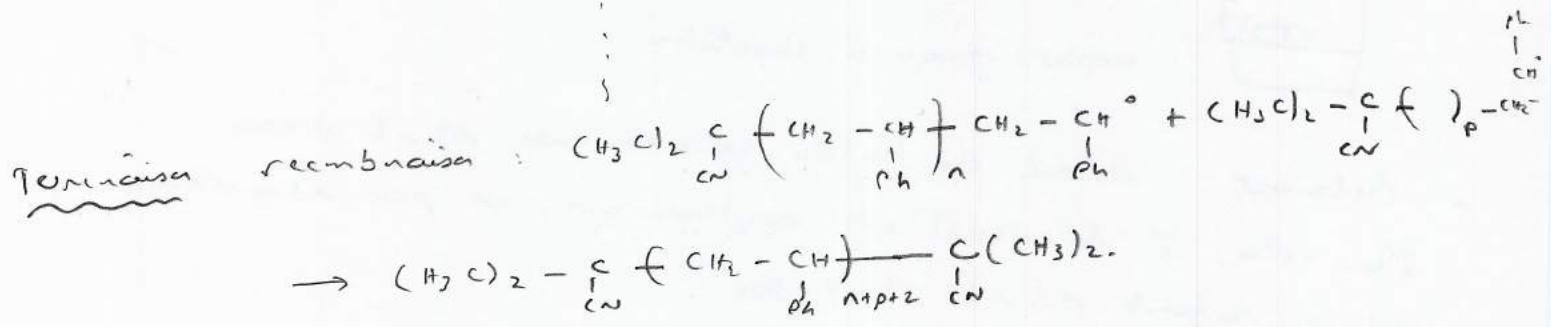
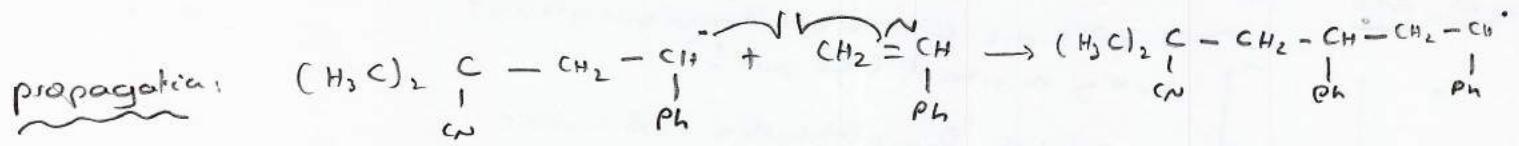
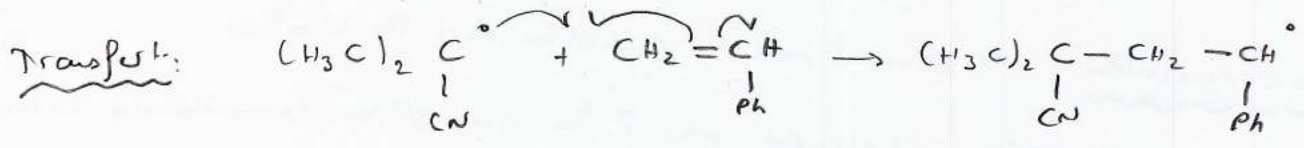
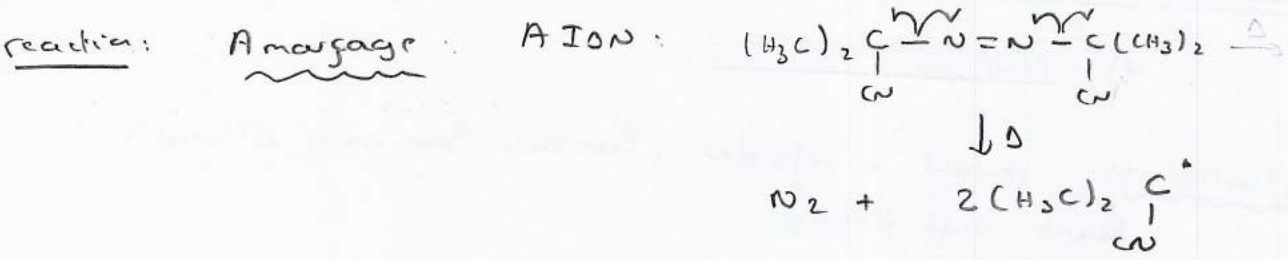
exp: création du polystyrène par amorçage radicalaire.



Une fois la réaction faite mettre le tout dans l'éthanol sous verre agitat°!



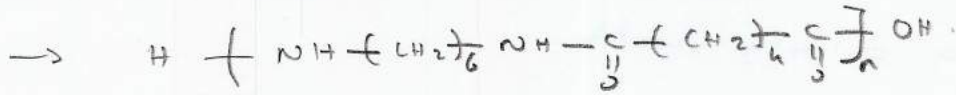
(éthanol rempli au 2/3 du becher).



2) Polycondensation

DEF: Les réactions de polycondensation concernent des monomères bifonctionnels et s'effectuent par étapes.

réaction Nylon 6,6: diamine + diacide = Nylon. (mécanisme des esters amides)



exp: hexaméthylène diamine en solution aq (1) (n ou linc de STI 2 Dou STL)
 sébacoylène dichlorure en solution de l'hexane (2)
 (1) ⊕ classe que (2), donc on classe comme couple (1) puis au dessus (2). Si (2) est fabriquée en solution chlorée, alors c'est le contraire !!
 Le tirer avec une pince à épiler et l'enrouler autour d'une pipette pasteur!

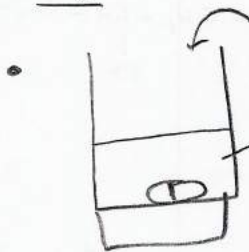
III PROP PHYSIQUES

1) Prop thermiques

→ thermo plastiques: peuvent être refondus plusieurs fois sans altération de leurs prop physiques

→ thermo durcissables: ne peuvent pas être ramolles avec la chaleur.

(f) exp: la Bakélite (classée par 2 les proportions caractéristiques au fichier)



+ 27,5 ml d'acide éthanoïque glacé
 + 10 g de phénol (ça pue !)

+ 12,5 ml de Formaldéhyde 35% en merc

agiter jusqu'à dissolution.

• Mélanger 25 ml de H₂SO₄ caractérisé avec 15 ml d'eau.
 Pour cela, si la react° est exothermique, on pose 15 g d'eau où on rajoute 15 ml de H₂SO₄ !
 ⇒ mélanger le tout. ⇒ on obtient un petit dur rose !

2) Propriétés

(v) Le succès des polymères provient en partie de la faculté avec laquelle on peut leur donner des formes voulues. Ils sont très malléables.

Les propriétés de leur comportement vis-à-vis de ces oscillations mécaniques, par exemple, forment, forment...

→ stabilité dimensionnelle

→ élasticité pour absorber les chocs



LC 4 : Chimie durable

LC4
①

Niveau : Lycée

Pré-requis :

Plan : I L'enjeu économique

II L'enjeu écologique

1) La pile à hydrogène

2) Le biocarburant

III L'enjeu social.

Biblio : T^{le} S Hachette 2012

• T^{le} S Hatier new
micro mega.

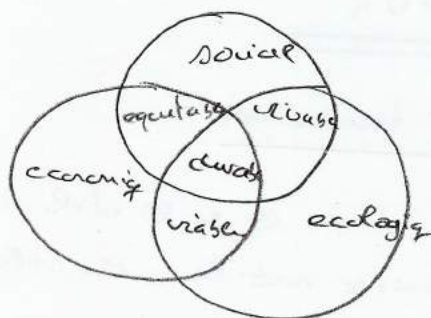
• T^{le} S Spe' Hachette

• Parfeu.

• Chimie corp (Orga)
Le narschal.

Intro (Hatier) : L'objet de la chimie est de fournir, à partir de matières premières prélevées de la nature, les matériaux et les substances dont l'Homme a besoin. La chimie durable est cette production se fait tout à l'aise avec générat° futures suffisamment de matières et d'énergie pour leurs besoins.

(Hachette)



En 3 parties, nous allons nous intéresser avec agence de la chimie durable.

I L'ENJEU ÉCONOMIQUE

(Hatier) : Regardons la synthèse de l'ibuprofène mais par 2 voies d.

→ procédé BOOTS

→ procédé BHC.

	BOOTS	BHC
étapes	6	3
produits nocifs	6	0
Catalyseur	0	3
produits volatils	2	2

⇒ synthèse la ⊕ efficace
synthèse BHC.

(économie d'atomes

$$EA = \frac{\sum a_i \times n(\text{produit})}{\sum b_i \times n(\text{réactifs})}$$

L'économie d'énergie en chimie se fait à plusieurs niveaux :

- réaliser les react° à basse °C en les catalysant au lieu de chauffer.
- éviter des substances toxiques et les produits non valorisables.
- manipuler le ⊖ de manière possible.
- minimiser le transport des réactifs.

Transit° : Ici on a comparé 2 synthèses d'un métallure.
Les synthèses en chimie permettent de trouver des moyens pour améliorer la cadit° de vie humaine et de diminuer les impacts environnementaux. (En effet, nos ressources ne sont pas infinies, donc la chimie a un enjeu écologique)

II L'ENJEU ÉCOLOGIQUE

1) La pile à combustible

(1^{ère} Spé) : Les piles à combustible et de ⊕ et ⊕ utilisées pour alimenter en électricité le matériel électronique mobile, les relais téléphoniques, certains bat ...

(2^e) La ⊕ utilisée est celle de la pile H₂ - O₂ qui n'impliquent notamment pas l'absence des ressources en hydrogène sur Terre et le faible coût de production de H₂ !

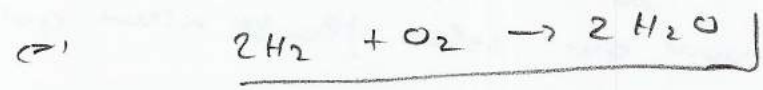
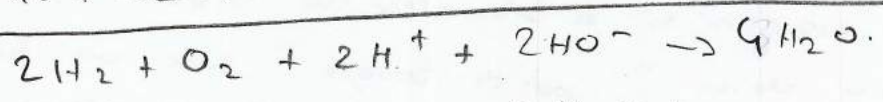
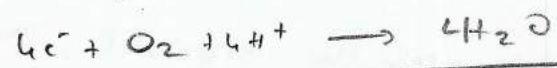
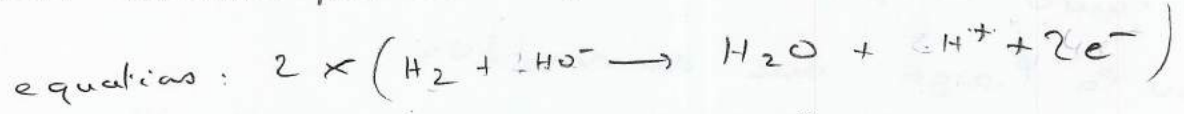
Ici on a une maquette... elle est constituée de 2 électrodes séparées par une membrane polymère qui laisse passer les protons.

(2)

De l'eau distillée a été introduite ds la pile ce grâce à ce que la membrane polymère ne puisse pas sécher et le réservoir d'eau est rempli.

Une électrolyse réalisée avec ça permet de préparer le H₂ et le O₂ nécessaires au jet de cette machine tant que pile combustible.

L'énergie nécessaire à cette électrolyse est fournie par un panneau solaire éclairé par une lampe!

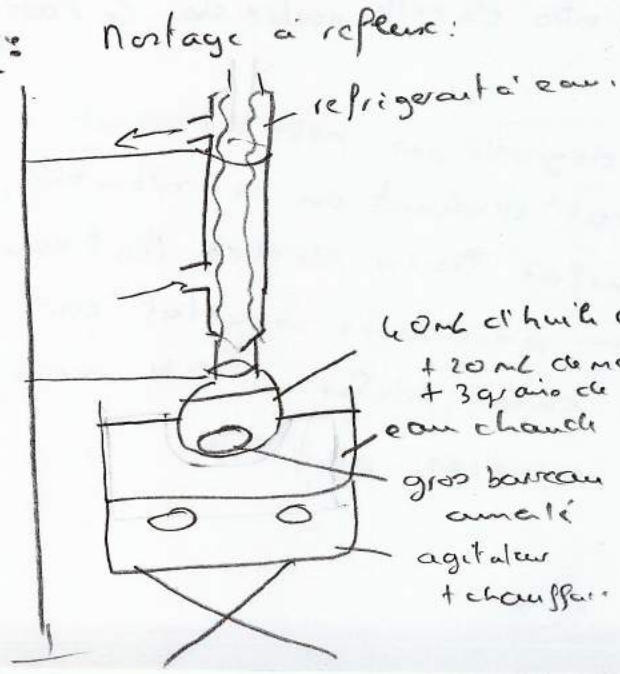


\Rightarrow on crée de l'électricité à partir de rien!

2) Le biodiesel

(Hachette): Ds un contexte d'accroissement des émissions de gaz à effet de serre, d'↑ du prix du pétrole et de difficulté d'approvisionnement en ressources énergétiques, le biodiesel peut être une alternative de carburant.

Synthèse:



RC: utiliser un gros barreau aimanté pour bien mélanger huile et méthanol (contact intime)

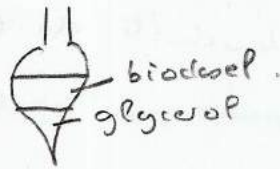
- méthanol au lieu de éthanol car éthanol est apprécié
- réfrigérant sec!

• chauffe à reflux!

on sent que la réaction est finie lorsqu'on pense de jaune opaque à jaune orange clair!

- Une fois la réaction finie, on met le tout ds une appareil de decanter et on laisse decanter (cela peut prendre bcp de hrs !)

⇒

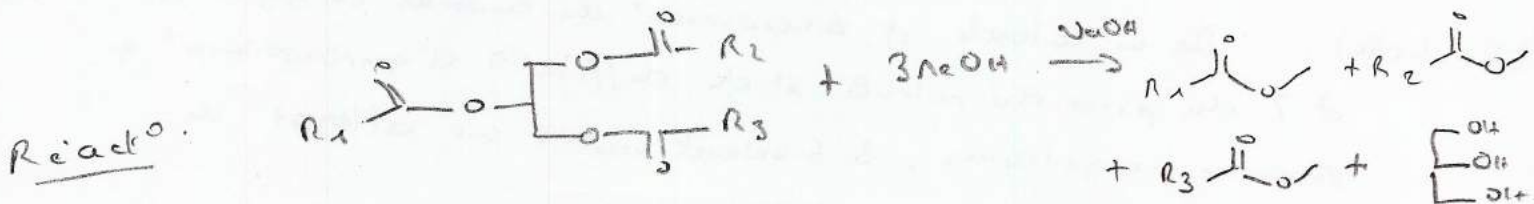


recuperer le glycerol ds un becher. (glycerol polaire = miscible avec l'eau).

- * Rincer la phase orga avec une solution de NH_4Cl ($\approx 15\text{ mL}$) (NH_4^+ acide ⇒ il permet de neutraliser les bases encore presentes ds la phase orga) a la rajoutant ds l'appareil de decanter.
- * Recuperer la phase orga laee.
- Secher la phase orga avec du Na_2SO_4
- Pour voir si on a bien cree du biodesel, mettre cette solution ds un "pot de bougie" avec un bout de ficelle l'allumer et voir que cela flambe mieux que l'huile!

RQ: Pour cree la solution de chlorure d'ammonium, mettre $\text{NH}_4\text{Cl (s)} + \text{H}_2\text{O}$ et voir la nativite.

- Si on lave avec de l'eau: eau + ester en milieu basique = saponification!



RQ: on peut egalent prache l'intro de cette partie ds Le Navechal & Barbe

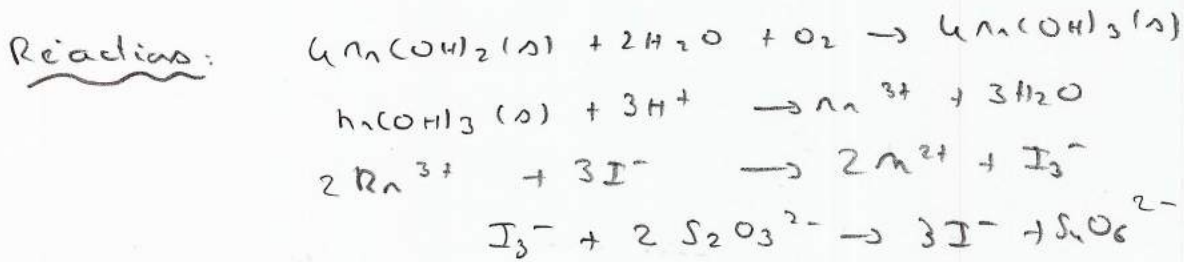
Transition: Une telle synthese ne degrade pas notre environnement. Pourtant, lors de fabrication d'aliments ou de carburants, les entreprises rejettent parfois leurs dechets ds l'eau. Dac la chimie est un paradigme societal car elle permet de cree des choses utiles a l'ht mais elle rejette des choses nocives pour l'ht.

III L'ENSEU SOCIAL.

LC
③

(T_{le} Spe) : Le dioxygène de l'air se dissout de l'eau. Dans les eaux de rivières ou les eaux usées, il est alors consommé par la faune et la flore ou des polluants organiques. Il est nécessaire d'en déterminer la [C] pour savoir si une eau est potable.

Pour déterminer cette [C], on va faire un dosage Winkler.



équivalance:

$$[O_2] = \frac{[S_2O_3^{2-}] \text{ Veq}}{4 \text{ Veau}} =$$

$$T_{\text{eau}} \text{ en } O_2 = t = [O_2] n_{O_2} =$$

\Rightarrow excellente eau si $T > 7 \text{ mg/L}$

The first part of the question is to find the area of the shaded region. The diagram shows a circle with center O and radius 5 cm. A chord AB is drawn such that the perpendicular distance from O to AB is 3 cm. The area of the shaded region is the area of the minor segment AB.



Area of the shaded region = Area of the minor segment AB

$$= \frac{1}{2} \times \text{chord length} \times \text{radius} - \text{Area of } \triangle OAB$$

LC5[✓] Synthèses inorganiques

LC5
①

Niveau:

Biblio: - Des exp de la famille redox

Pré-requis: - dosage

- acide-base
- redox

- Oxydoeduct° (Javex)

- Pasten

- Le marchep.

Plan:

I Eau de Javel

- 1) Préparation
- 2) rendement

II Acide sulfurique

- 1) Combustion du soufre
- 2) Prop. de la solub.

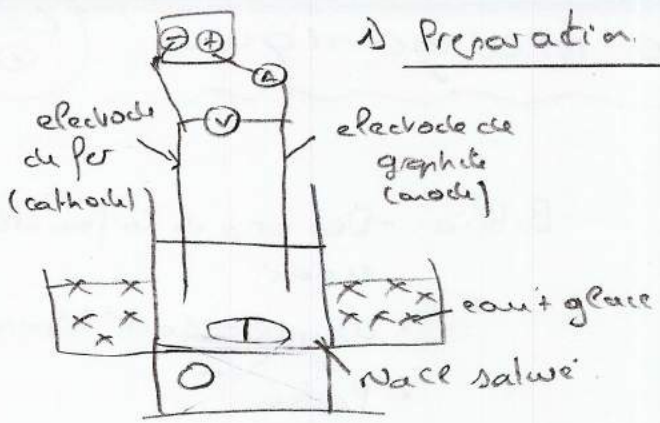
III Complexe du Cuivre.

Info:

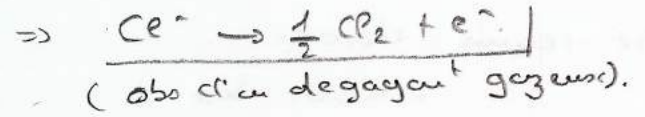
I EAU DE JAVEL

L'eau de Javel est produit chimique d'utilisation courant, présent ds près de 95% des foyers français, et c'est un désinfectant des@ efficace.

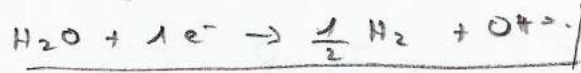
La production industrielle d'eau de Javel devient un enjeu important pour le monde. Il faut que sa synthèse soit efficace et avec peu de moyens.



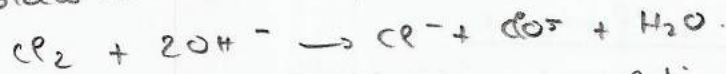
Anode: Le matériau constituant l'anode est le P qui à sa surface l'oxydation de l'eau est plus élevée que celle des chlorures est réprimée.



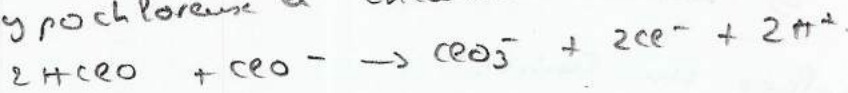
Cathode: Sur une électrode de fer, ici, il se forme du H_2 tel que



Or c'est la C d'électrolyse ne capote qu'un capotant et que la solution est agitée, les ions hydroxydes passés à la cathode réagissent sur le chlore obtenu à l'anode tq:



Et l'électrolyse est réalisée à basse $^{\circ}C$ pour ralentir la formation de l'acide hypochloreux en chlore et chlorate.



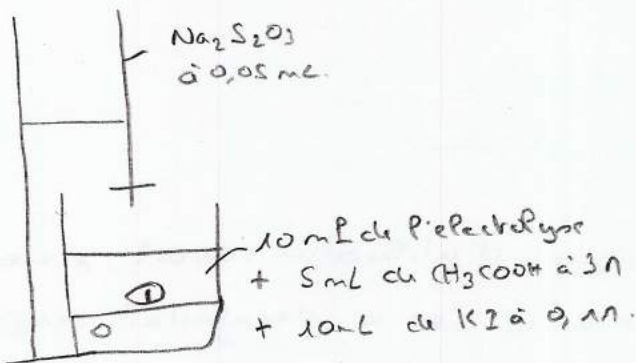
Avec les 2 équations (anode et cathode), on a:

$$Q = I \cdot \Delta t = n_e \cdot F \quad \text{avec } 2n_{Cl_2} = n_e$$

$$\Rightarrow n_{Cl_2} = \frac{Q}{2F} = \frac{I \cdot \Delta t}{2F} = 2,28 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$100 \text{ mL} : [Cl_2] = 2,28 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$$

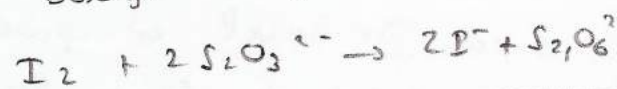
2) Rendement



Lorsqu'on rajoute du I_2 on a:



Dosage de I_2 avec $S_2O_3^{2-}$



$$\Rightarrow \text{à l'éq on a: } n_{I_2} = \frac{n_{S_2O_3^{2-}}}{2} = n_{Cl_2}$$

$$\Rightarrow [n_{Cl_2}]_{exp} = \frac{[S_2O_3^{2-}]_{V_{eq}}}{2} =$$

Calcul de rendement:

$$\eta = \frac{n_{\text{CO}_2 \text{ exp}}}{n_{\text{CO}_2 \text{ th}}} =$$

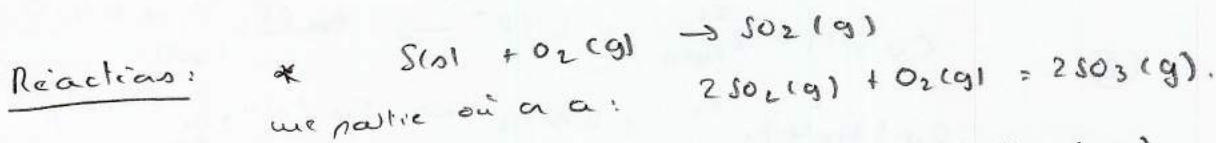
CC5
2

RQ: à la fin de l'électrolyse, on peut voir si on a bien synthétisé de l'eau de Javel avec l'indigo (on va avoir une décoloration) et avec la 4P (coloration rose \Rightarrow présence de OH^-).

II SYNTHÈSE DE L'ACIDE SULFURIQUE

1) Combustion du soufre.

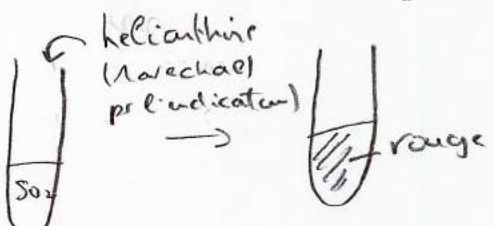
- Matp:
- remplir le placard avec du dichrogyène
 - chauffer au bec Bunsen ou bec Bunsen un morceau de soufre (attache une petite flamme bleue)
 - le placer très rapidement de la place
 - Arrêter la flamme bleue.
 - Nettoyer de l'eau de la place, secouer pour enlever le gaz.



RQ: l'eau soluble bien mieux SO_2 que SO_3 car SO_3 \neq de monat dipolaire, mais SO_2 oui. Et H_2O est un solvant polaire...

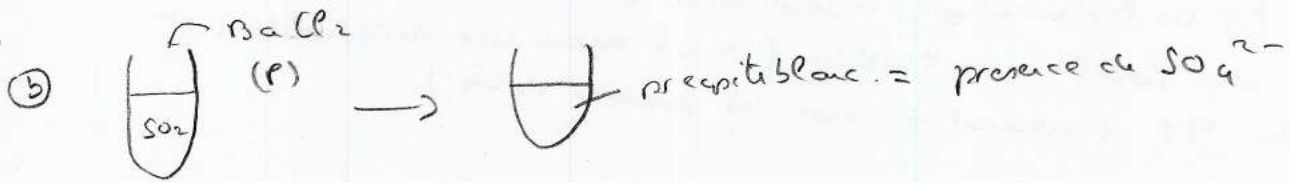
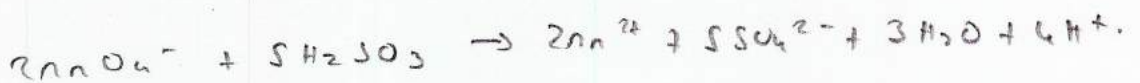
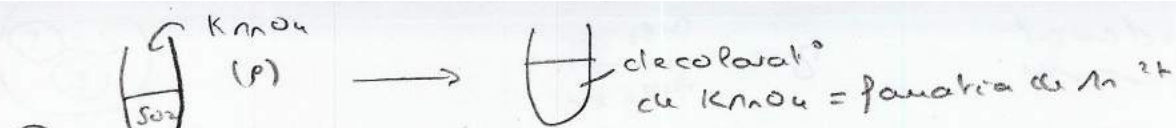
2) Prep de la solution.

①



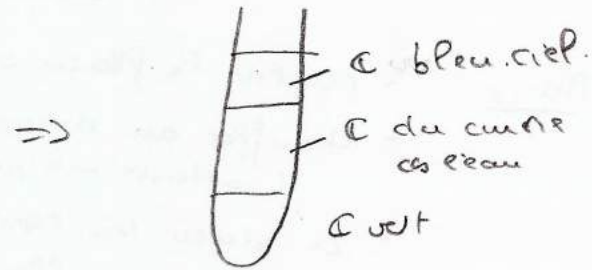
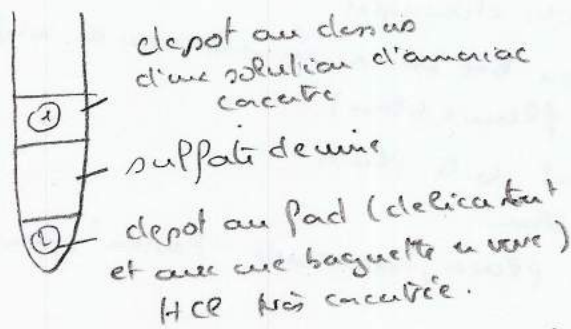
helianthin (marchaal) pr l'indicateur \Rightarrow rouge $\Rightarrow \text{pH} < 3, 2$

② \Rightarrow (P) La dissolut° du cycle de soufre gazeux provient de l'atm et l'acide qui en résulte est responsable des pluies acides.

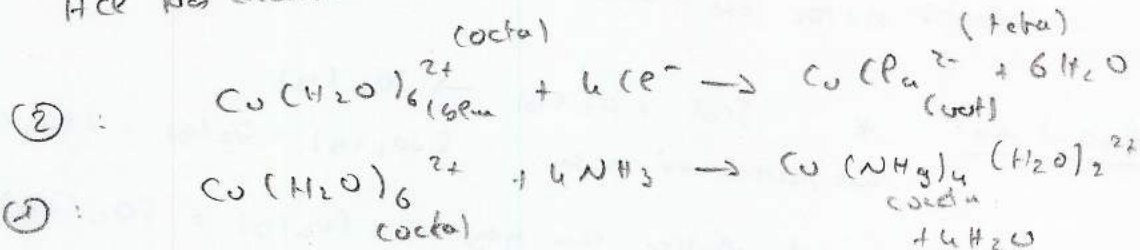


III Cl du cuivre

A partir d'une \hat{m} solution de sulfate de cuivre, on peut former / synthétiser plusieurs complexes en solution.



Réactions :



LC06: Stratégies en synthèse organique

LC06
①

Niveau: Lycée

Biblio: • Le Nœud
• NPSE-PCSE
Chimie.

Pré-requis: structure et réactivité.

Plan: I Réaction sélective

- 1) Capots polyfonctionnels
- 2) Réactifs chimiosélectifs
- 3) Protect° de funct°

II Stratégie pour la synthèse

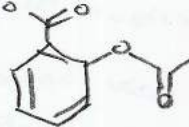
- 1) Un peu d'histoire
- 2) Retrosynthèse
- 3) Synthèse

III Stratégie d'extraç° et de purification

- 1) Indent pour obtenir le produit brut
- 2) Brut au purifié
- 3) Caractérisat° efficace

Info:

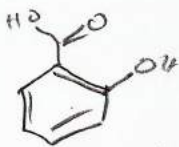
De cette leçon on va maintenant à l'expérience:
acide acétylsalicylique:



Comment à partir du produit purif, on pourrait trouver les capots pour la synthétiser? Et comment ses capots vont réagir?

I] 1) Un capot est dit polyfonctionnel s'il possède plusieurs groupes caractéristiques.

Pour l'aspirine on pourrait partir de



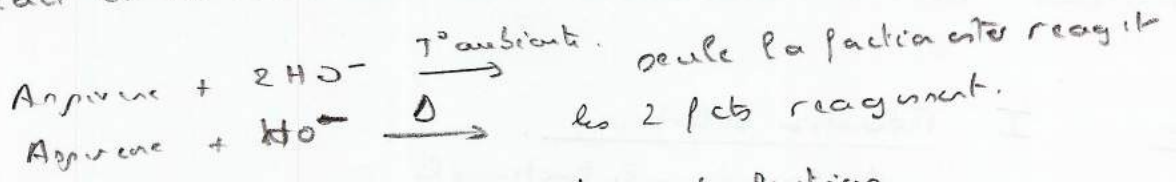
acide salicylique

On voit que cette mol possède un groupement -OH (-al) et acide carboxylique

Et, synthèse avec on utilise souvent des capots poly, donc il faut savoir quel réactif va ⊕ réagir avec une de ses funct° de la molécule.

- 2) Une react° est selective lorsque, parmi plusieurs pts d'une m^e molecule, l'une d'elle reagit preferentiellement avec le reactif considere.
 => reactif est dit chimioselectif!

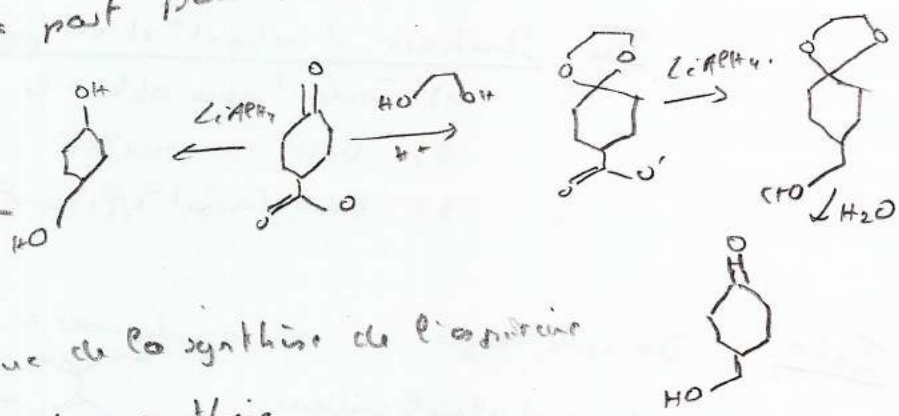
ex: react° de la soude avec l'aspirine



Donc parfois il faut savoir proteger des fonctions.

- 3) Lors de certaines synthèses au cours desquelles on ne peut recourir à une react° selective, il est necessaire, pour empêcher au gr^e fonctionnel de reagir, de proteger ce groupe!
 Mais la protection de fonction n'est pas tellement bonne pour la strategie en synthese: d'une part avec la chimie verte et d'autre part pour l'ecologie d'ailleurs et donc etc 2.

ex des LiAlH₄!

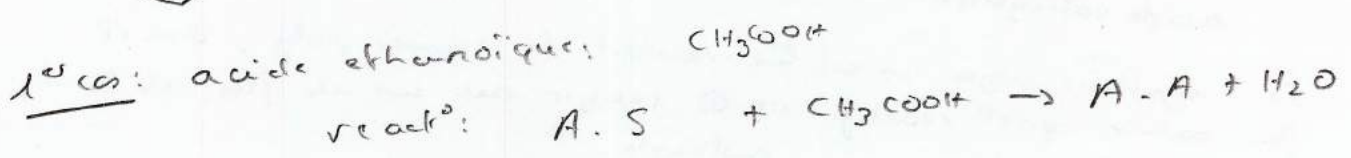
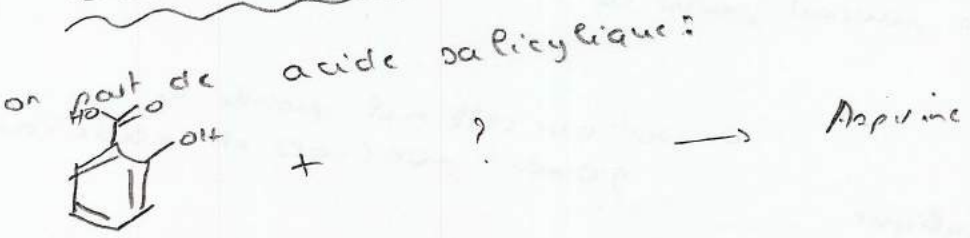


II 1)

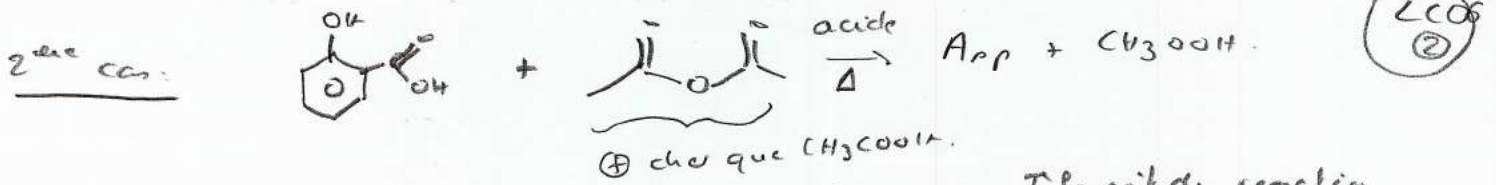
Rappel historique de la synthese de l'aspirine
 • Pb de 2 avec hemisynthese
 • mais synthese doit p^u partir du phenol!
 => synthese industrielle.

Ici on a trouve une autre methode de synthese avec 2 acetates qui a permis la commercialisation de l'aspirine!

2) Choix des reactifs:



⇒ mais ici pb car pb avec l'eau : hydrolyse de l'ester !



(LCO6)
②

acide et chauffage : catalyseur ⇒ T la vit de réaction.

Dac au niveau du matériel.

- verrerie sèche pour éviter d'hydrolyser l'ester.
- plaque chauffante ?

3) Il y a la synthèse au Juy.

III

1) On veut récupérer notre solide ; comment on fait ?
Filtrat^o sous Bucher et ϕ supte car aspirat^o bcp
⊕ rapide. et cela permet aussi de sécher notre produit.

2) Ici on a un solide blanc on effectue une purification par recristallisation !

Choix du solvant pour la recristallisation :

- il faut que l'aspirine soit soluble à chaud mais pas à froid
- que les impuretés " et à froid !

1^{er} cas : solvant eau : le mélange serait soluble à chaud

mais si on fait le 2^{ème} cas : mélange méthanol / eau (1/5) :
la solubilité du produit ds l'eau est de 3,3 g/l et noos pois
ds le méthanol ⊕ le mélange est riche en méthanol, plus
l'aspirine est soluble.

3) Il faut vérifier que l'on a bien synthétisé notre produit, sinon
il faudra trouver d'autres méthodes pour synthétiser le produit
valeur.

pt de fusio, CCN.

LC : DOSAGES (L) LCF (a)

Doser une espèce c'est déterminer la concentration molaire d'une espèce chimique. C'est pourquoi les dosages sont utilisés et sont omniprésents de notre vie de tous les jours pour contrôler des produits médicaux, alimentaires, d'usages.

Et il y a plusieurs types de dosages.

I LES DOSAGES PAR ETALONNAGE

1) Principe

Réaliser un dosage par étalonnage consiste à déterminer la [C] d'une espèce en solution en comparant une grandeur φ , caractéristique de la solution, à une même grandeur physique mesurée pour des solutions étalons.

Donc un dosage par étalonnage est une mesure rapide et sans destruct° de la solution. (cas d'une réaction chimique en jeu)

Il y a plusieurs types de dosages par étalonnages suivant la grandeur physique.

2) Dosage avec un conductimètre

Si notre solution contient des ions alors on peut définir la conductivité telle que

$$\sigma = \sum_i \lambda_i C_i \quad \text{avec} \quad \begin{array}{l} \lambda_i : \text{conductivité molaire ionique } \text{S m}^2 \text{ mol}^{-1} \\ C_i : \text{concentration molaire } \text{mol. m}^{-3} \\ \sigma : \text{conductivité } \text{S. m}^{-1} \end{array}$$

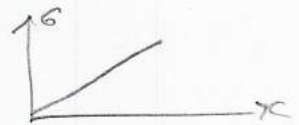
Loi de Kohlrausch

ex pour une solut° de NaCl (calculant les ions Na^+ , Cl^-) on a :

$$\sigma = \lambda_{\text{Na}^+} [\text{Na}^+] + \lambda_{\text{Cl}^-} [\text{Cl}^-] = (\lambda_{\text{Na}^+} + \lambda_{\text{Cl}^-}) C$$

\Rightarrow relation $\sigma \propto C$.

Prendre le serum physiologique : on veut savoir quelle est la [C] de Na^+ , Cl^- de la solution ? On crée une gamme d'étalons à C_0 connues puis on mesure la conductivité et à base et à mesure la σ_{serum} qui a reporté sur le graphique. ...



Donc ici on a effectué un contrôle qualité par un médicament pour les jeunes qui ont un colorant et contenant des ions.
Comment on fait pour une solution colorée.

2) Dosage avec un spectrophotomètre

Si notre solution est colorée, alors on peut définir l'absorbance A etant

$$A = \sum E_i \rho C_i \quad \text{avec} \quad E_i : \text{coeff d'extinction}$$

Loi de Beer - Lambert

Analogue avec la Loi de Kohlrausch.

ρ_i : l'épaisseur de la cuve en

C_i : concentration mol. L⁻¹

Appliquons cette loi pour savoir quelle est la quantité de bleu de palette présent ds un baba schtroumpf !

Protocole :

- Dissoudre un baba (sans la tête) ds un becher avec 50 mL d'eau. (vérifier, pas de peser qu'on ait bien tjrs le m poids avant la dissolution et après ; on va rajouter de l'eau).

- effectuer une échelle de teneurs du bleu de palette de 10^{-8} à 10^{-6} N.
- Absorbance maximale du baba $\lambda_{max} = 660 \text{ nm}$.
- Effectuer $A = f(\lambda)$

$$\text{on trouve } A_{\text{schtroumpf}} = 0,66 \Rightarrow C = 8,2 \cdot 10^{-6} \text{ N.}$$

$$\Rightarrow m = C \cdot V \cdot n = 0,22 \text{ mg.}$$

Sans que le bleu de palette soit noir pour notre santé, on peut prendre 150 mg / jour du colorant. Donc ici on peut manger 684 babas / jour.

Remarque : Donc grâce aux dosages par étalonnages on peut contrôler des produits ds la mesure où on peut effectuer une gamme d'étalons. Par contre on va regarder un autre type de dosage : par titrage direct.

II DOSAGE PAR TITRAGE DIRECT (dosage du produit d'absorption Destop).

227

1) Principe

Un dosage par titrage direct est une technique de dosage mettant en jeu une réaction chimique. La réaction de titrage doit être quantitative c'est-à-dire totale, unique et rapide.

Donc grâce à un dosage par titrage, on va déterminer une ΣC_j d'une solution inconnue, solution titrée, avec une solution connue, solution titrante.

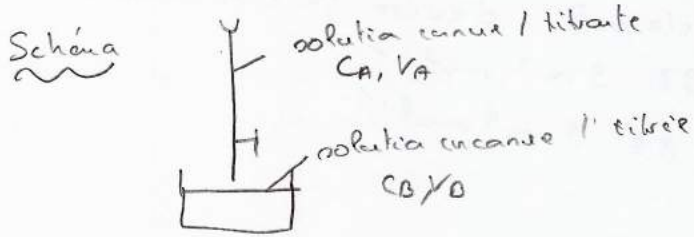


Tableau d'avancement

	aA	$+ bB$	\longrightarrow	cC	$+ dD$
ei	n_A	n_B		0	0
et	$n_A - ax$	$n_B - bx$		cx	dx

et on détermine C_B inconnue grâce à l'équivalence soit

$$\begin{cases} n_A - ax_{eq} = 0 \\ n_B - bx_{eq} = 0 \end{cases} \Rightarrow \frac{n_A}{a} = \frac{n_B}{b}$$

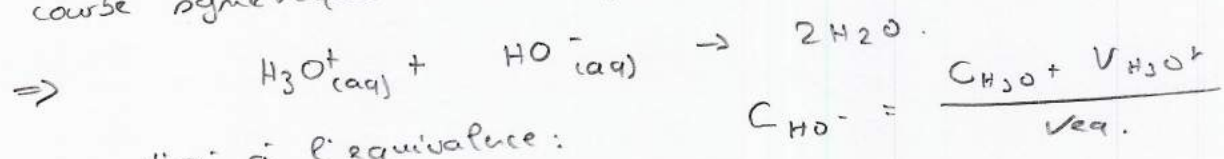
\Rightarrow Comment repérer l'équivalence maintenant ?

2) Pas pH-métrie.

On repère l'équivalence par laugant $pH = f(V_A)$ et l'équivalence est repérée par la brusque variation de pH.

\Rightarrow Dosage du destop!! et ϕ le faire.

\Rightarrow on directent la courbe (en ayant des pts proche de l'équivalence pour faire la méthode de la dérivée) (et méthode des tg que pour une courbe symétrique et bases fortes - acides forts.) \Rightarrow effectuer la dérivée!!



d'où à l'équivalence:

incertitude:

2) Avec un indicateur coloré.

Pour le Dosage: faire la manip devant le jury avec 2 indicateurs colorés
 ou PP ou GST et ~~un~~ de la zone de virage voir que c'est vert.
 et prélever cette quantité de sol pour avoir à la fin



et discuter sur les indicateurs colorés.

3) Par conductimétrie.

L'équivalence est repérée par un chg de pente. d'écrire la courbe obtenue
 avec les λ_i

$$\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} = 34,98 \text{ S m}^2 \text{ mol}^{-1}$$

$$\lambda_{\text{HO}^-} = 19,86 \text{ S m}^2 \text{ mol}^{-1}$$

Conclure avec 2 ouvertures: titrage indirect.

o Titrage indirect: le dosage indirect d'une solution d'eau de Javel (Na^+ , ClO^-)
 consiste à ajouter un excès d'ions iodure ($\text{ClO}^- + \text{H}_3\text{O}^+ + 2\text{I}^- \rightarrow \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O} + \text{I}_2$)
 le diiode formé est ensuite dosé par une solution titrée de thiosulfate de
 sodium ($\text{I}_2 + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightarrow 2\text{I}^- + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$).

o E dépend de la couleur: Dac où C élevée et couleur marginale \Rightarrow E petit.
 \Rightarrow Les bandes absorbant autour de $\lambda \Rightarrow$ E élevée \Rightarrow C petite.
 d'où étalonnage autour de $10^{-5} - 10^{-6} \text{ A}$.

o calcul d'incertitude: $\frac{\Delta C_{\text{HO}^-}}{C_{\text{HO}^-}} = \sqrt{\left(\frac{\Delta V_{\text{HO}^-}}{V_{\text{HO}^-}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta C_{\text{H}_3\text{O}^+}}{C_{\text{H}_3\text{O}^+}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V_{\text{H}_3\text{O}^+}}{V_{\text{H}_3\text{O}^+}}\right)^2}$

\uparrow double lecture dac pour $\sqrt{12}$

\uparrow constructeur de données

précision de 3

LC 8: Facteurs cinétiques

✓

②
8

Niveau: Lycée

- Bibli:
- Chimie 1^{re} S, Brial, Nespède, 2002 (Linerose-violet)
 - 100 manipulat^o de chimie, générale et analytique Nespède
 - Puchier (L'erreur orale du CAPES).
 - Durupthy 1^{re} S chimie, Hachette (p. 105-106)

Plan:

I La catalyse

- 1) Réact^o lentés et rapides.
- 2) Rôle d'un catalyseur
- 3) Modes d'act^o et caractéristique

II Auto facteurs cinétiques

- 1) La [C]
- 2) La surface de contact
- 3) Influence de la °C.

III Modification du suivi cinétique par les facteurs cinétiques : Cas de I⁻ avec S₂O₈²⁻ (premier)

- 1) Présentation de la manip
 - 2) [C]
 - 3) Catalyseur.
- (°C déjà fait avec II 3).

Intro: La cinétique chimique est l'étude du déroulement temporel des réactions chimiques. A chaque évolution chimique, on lui associe $t_{1/2}$: l'ps de demi-réaction.

On peut modifier cette cinétique par \neq facteurs cinétiques. Commencés par la catalyse.

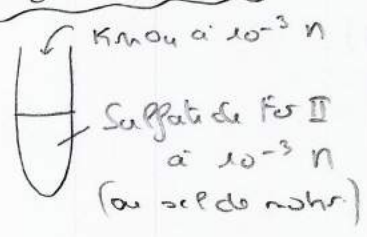
I LA CATALYSE

1) Réaction lente, rapide

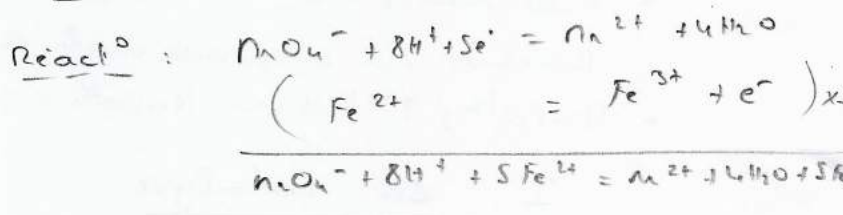
a) React° rapide (Briap)

React° oxydo-reduct° ✓

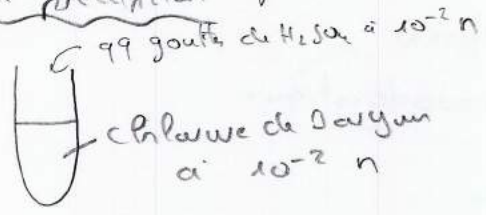
(Duranthy
C3S de
Briap)



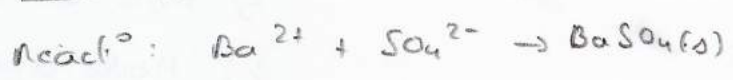
Obs: décolorat° immédiat de $KMnO_4$



React° de précipitat° ✓



obs: précipit° immédiat du précipité

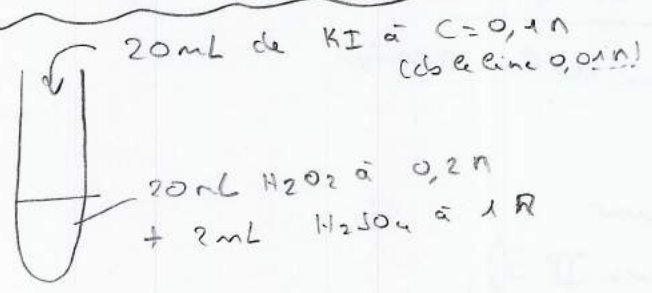


Def
=>
Duranthy

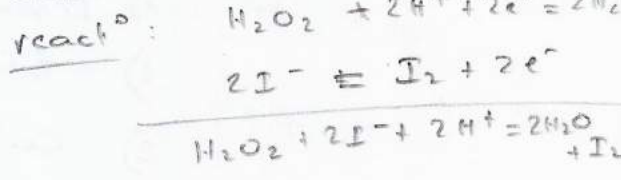
Une react° est dite instantanée lorsque l'évolut° du syst est si rapide que la react° semble achevée dès que les réactifs entrent en contact. (ex : dosage)

b) React° lente

React° des ions iodures par le peroxyde d'hydrogène ✓



obs: sol se colore lent



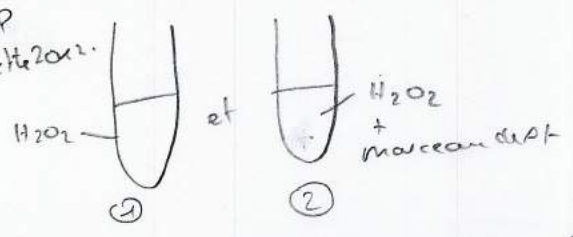
Def
=>
(Duranthy)

Une react° est lente qd sa duré est plus de 99 sec à plusieurs min

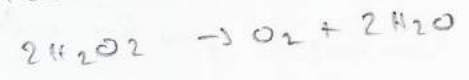
On va ↑ la réaction par la catalyse

2) Rôle d'un catalyseur ✓

(Briap
Hachette 2012)



On étudie la réaction



Obs : ds ① rien, ds ② : fort dégagement gazeux (et après dégagement gazeux, a rajouté un peu de $H_2O_2 \Rightarrow$ se dégagent \Rightarrow catalyseur non oxydant)

Δ
 \Rightarrow
 (Briat) On catalyseur est un corps qui l'a et d'evolue d'une
 react° sans modifier le bilan ni apparaitre ds l'equat° bilan.

On distingue :

- * catalyse homogène : le catalyseur et les reactifs st ds la m^e p
- * hétérogène " " "ne et pas" "

3) Roles d'action et caractéristiques d'un catalyseur.

• Hachette:

et

\Rightarrow réaction rapide
 pourtant il n'apparaît pas
 ds l'équation bilan

\Rightarrow Un catalyseur modifie la nature des etapes permettant de passer
 des reactifs aux produits - la react° globale, lente, est remplacée par
 plusieurs react° @ rapides.

(Hachette)
 Un catalyseur est sélectif : Un m^e mélange réactionnel peut donner plusieurs
 react° cadant à des produits \neq . Ds l'industrie, un chose judicieuse
 de catalyseur permet d'accélérer spécifiquement d'une ds react° au
 detriment des autres.

Excp: (Briat). Ds air sans oxygène.

catalyseur
 catalyseur

produit réagi à la DNPH
 \Rightarrow aldehyde
 $CH_3CH_2OH = CH_3CHO + H_2$

catalyseur
 catalyseur

produit réagi au dibrome
 \Rightarrow éthène
 $CH_3CH_2OH = CH_2=CH_2 + H_2O$

(catalyse enzymatique?)

- Protocole :
- Commencer à chauffer le cuivre, attendre qu'il rougisse un peu.
 - mettre le tube (1) et chauffer à une vitesse moyenne l'éthanol.
 pour pas que la DNPH rentre ds le tube. \Rightarrow précaution de DNPH.
 pour arrêter, on enlève le tube et on arrête de chauffer

II AUTRES FACTEURS CINÉTIQUES

1) La [C]

Préal:
mettre H₂O₂
avec acide
sulfurique

Beche	1	2	3
[H ₂ O ₂]	0,2	0,6	0,2
[I ⁻]	2 · 10 ⁻³	2 · 10 ⁻³	6 · 10 ⁻³

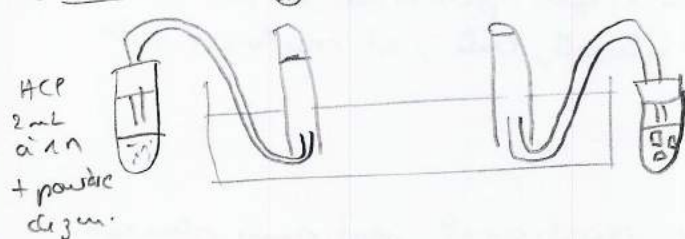
Obs: colorat° ⊕ ultime de
2 que 1 et 3 ⊕ ultime que
de 1.

⇒ ⊕ la [C] des réactifs ↑, ⊕ la réaction est rapide.

2) Surface de contact

Utiliser d'un ballon
et mettre en poudre de la balle.

Préal:

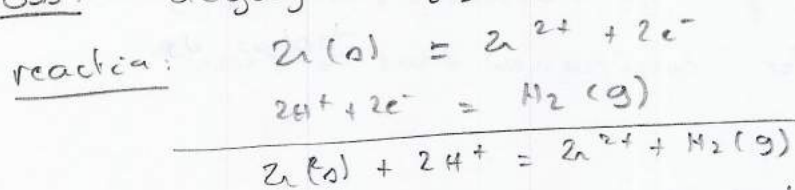


R.O. : pratique la n° masse de zinc.

acide chlorhydrique
2 mL à 1 N.
+ morceaux de zinc.

0,6 g de zinc

Obs: dégagent gazeux ⊕ important de ③ que ②

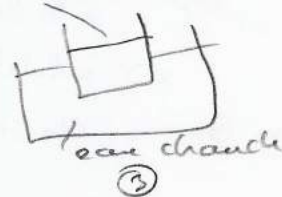
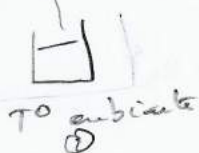
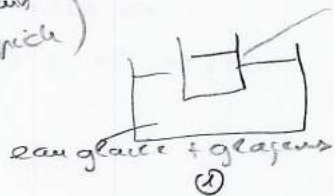


⇒ Le dégagement gazeux est d'autant ⊕ important que plus y a
de surface de contact!!!

3) Influence de la °C. (Utiliser Pince TRES Hachette bleu Dewarthy)

10 mL de S₂O₈²⁻ à 10⁻² + 10 mL de KI à 10⁻¹ N

(Hachette mais
[C] très rapide)



Obs: colorat° ⊕ rapide de ③ que ② que ①
(entre la réact° pdt la manip et revenir pour l'Obs)

caract
⇒ L'evol° d'un syst chimique est d'autant ⊕ rapide que
sa °C est élevée!

III MODIFICATION DU SUIVI KINETIQUE PAR LES FACTEURS CINETIQUES: CAS de I^- avec $S_2O_8^{2-}$

3
8

1) Presentation:

Plazéide + Buchère: réaction: $S_2O_8^{2-} + 3I^- \rightarrow 2SO_4^{2-} + I_3^-$
 $v = - \frac{d[S_2O_8^{2-}]}{dt} = k [S_2O_8^{2-}]^p [I^-]^q = k_{app} [S_2O_8^{2-}]^p$
 car $[S_2O_8^{2-}] \ll [I^-]$

Supposons 1^{er} ordre: $v = - \frac{d[S_2O_8^{2-}]}{dt} = k_{app} [S_2O_8^{2-}]$

$$\Rightarrow k_{app} \frac{[S_2O_8^{2-}]}{[S_2O_8^{2-}]_0} = -k_{app} t$$

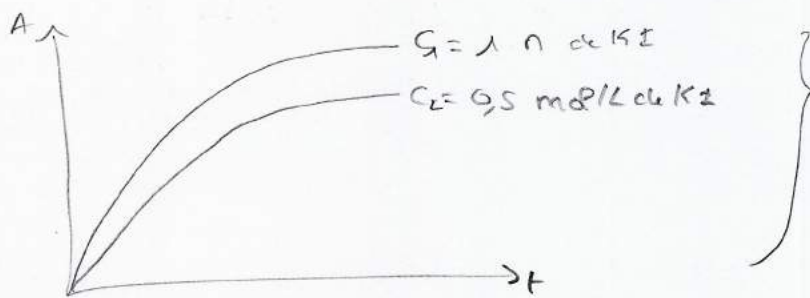
Beer Lambert: $A_t = \epsilon l [I_3^-]_t$, $A_{\infty} = \epsilon l [I_3^-]_{\infty} = \epsilon l [S_2O_8^{2-}]_0$

d'où $[I_3^-]_t = [S_2O_8^{2-}]_0 \frac{A_t}{A_{\infty}}$

or $[S_2O_8^{2-}] = [S_2O_8^{2-}]_0 - [I_3^-]_t = [S_2O_8^{2-}]_0 (1 - \frac{A_t}{A_{\infty}})$

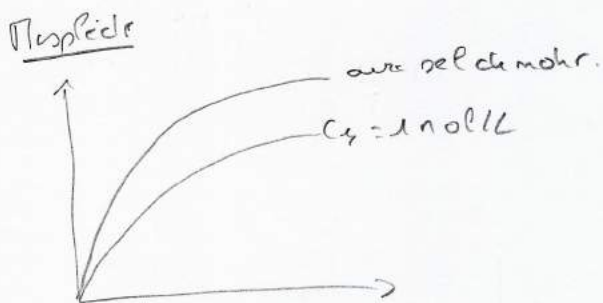
d'où $k_{app} (1 - \frac{A_t}{A_{\infty}}) = -k_{app} t$

2) $C_0 [I^-]_{app}$



react° ⊕ rapide en C_1
 que par C_2
 avec $(t_{1/2})_1 > (t_{1/2})_2$

3) Avec Fe^{2+}



malgré la $[C]$ inf à ions réduits
 \Rightarrow la vit de la react° a ↑.

le chemin réactionnel est modifié
 au profit de react° ⊕ rapides.

(4) LC 09: Caractérisation par spectroscopie (1)

en synthèse organique

- Biblio:
- 40 exp illustrées de chimie générale et organique, Grüber (c) Talie Dand
 - Hachette T^{es}S
 - Hatier : "P.C, T^{es}S, new micromega"

Plan: I Spectre UV-visible

- 1) Principe
- 2) Formule de Beer-Lambert

II Spectre IR

- 1) Principe
- 2) Déterminer le groupe caractéristique
- 3) Détecter les liaisons H

III RAN

- 1) Principe
- 2) Etude du spectre RAN.
 - a) Le déplacement chimique
 - b) Courbe d' J
 - c) Multiplicité du signal

Intro: Une espèce chimique est susceptible d'interagir avec un rayonnement.
L'étude de l'intensité du rayonnement (absorbé ou réfléchi) a fait l'objet de la spectroscopie analytique.

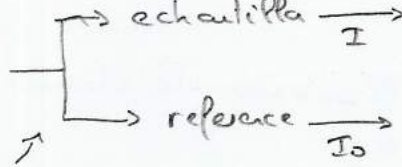
On va voir que cela peut être considéré, et informatif sur la structure de l'espèce étudiée peut être collecté.

On va étudier 3 spectres utilisés couramment en labo

I SPECTROSCOPIE U.V. VISIBLE.

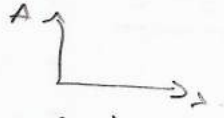
1) Principe.

Ray. monochromatique
UV visible



La comparaison
de I et I₀ donne
l'absorbance A.

traitement → spectre



A = f(λ) est le
spectre de l'échantillon.

ds le spectre, un ray
mon de λ (200-800nm) traverse
simultanément l'échantillon (solutⁿ
homogène d'une sub l et la ref.
(cave remplie du m^{ême} solvant que l'échantillon).

$$\text{Transmittance} = \frac{I}{I_0}$$

$$\text{Absorbance} = -\log \frac{I}{I_0}$$

(40) La mesure de l'absorbance de l'échantillon est la mesure de l'intensité
du faisceau monochromatique avant et après son passage à travers
l'échantillon, une partie de l'intensité du faisceau étant absorbée par
l'échantillon (solutⁿ homogène et non diffusant).

2) Formule de Beer - Lambert

(40) Pour un faisceau traversant un échantillon : $P_0 = P_r + P_a + P_t$
refléchi, transmis, absorbé.

(40) Lorsqu'on enregistre un blanc, on mesure la P_a par le solvant et la P_r
par le syst (cave + solvant). C'est pour cela qu'il faut utiliser la
m^{ême} cave pour le blanc et la mesure et éviter la présence de bulles
qui incluraient des réflexions supplémentaires.

(40) En l'absence de réflexion ds un milieu homogène, l'intensité I du
faisceau diminue de manière exp avec l'épaisseur de l'échantillon traversé
 $dI = -k \cdot I \cdot c \cdot dx$

c : [C] de l'espèce absorbante, x : longueur du chemin optique ds le
milieu homogène, k : est d'atténuation.

L'intégratⁿ de cette expression : $A = \sum_{i=1}^n \epsilon_i c_i l$ Loi de Beer
Lambert

avec $\epsilon = \frac{h}{\epsilon_{210}}$, le coeff d'absorption molaire ($\text{mol}^{-1} \text{L cm}^{-1}$) (2)
 qui depend de λ , de la $^{\circ}\text{C}$ et du solvant

- 10) RQ : • Suivant l'appareil utilise A se limite entre 2 et 3, au de la l'intensite de sortie est trop faible pour pouvoir être mesurée.
- Choix de la nature de la cuve est fondamentale : quartz pour $\lambda < 330 \text{ nm}$ car elle doit résister au solvant et être transparente.
 - (Hachette) • La couleur d'une espèce sera la couleur complémentaire de celle avec laquelle on mesure.

ex. p : bleu de potasse : $\epsilon = 1 \text{ cm}$, $A = 0.5 \Rightarrow \epsilon = \frac{A}{\epsilon c}$

II SPECTROSCOPIE INFRAROUGE

1) Principe (interact° ray EM et liaisons covalentes).

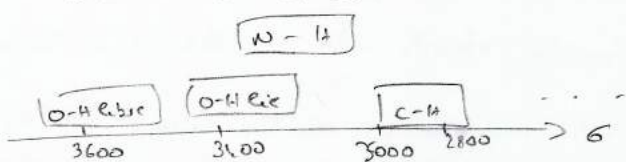
Hach) Quel que soit l'état P, les at d'une mol ne sont pas fixes : ils vibrent. Ces vibrations sont l'origine du spectre infrarouge.

Un spectre IR renseigne aussi sur la présence de certaines liaisons et de sur les groupes caractéristiques.

Hach) Présentation du spectre : * en ordonnée on a la transmittance T ou intensité lumineuse transmise par l'échantillon ; exprimée en %
ex : une transmittance de 100 % signifie qu'il n'y a pas d'absorption.

* en abscisse : le nb d'onde (inverse d' λ).

Hach) Chaque type de liaison produit une bande d'absorption caractéristique et le nb d'onde se trouve ds les plages proposées ci-dessous



Une liaison chimique donnée, par ex C=O absorbe ds ds plages qui dépendent du groupe caractéristique auquel la liaison est.

Aldehyde : $1650 - 1730 \text{ cm}^{-1}$, ester 1700 et 1740 cm^{-1} acide carbox $1680 - 1710 \text{ cm}^{-1}$
 Projeter les \neq plages d'IR pour \neq groupes caractéristiques.

2) Détermination du groupe caractéristique

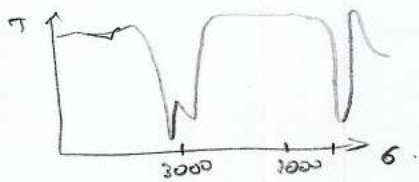
(Hat) Les nb d'onde utiles à la recherche des gr caractéristiques sont sup à 1500 cm^{-1} , ⊕ la liaison sera forte, ⊕ σ sera grand.

Methodologie:

- 1) Repérer les liaisons en fait de leur nb d'onde
- 2) rechercher les gr caractéristiques
- 3) vérifier la présence des gr.
- 4) Utiliser les tables.

⇒ projeter un spectre IR (m mol que RAN).

Si spectre projeté est Hatier : $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$



3) 2 absorpt° apparaissent pour $\sigma > 1500 \text{ cm}^{-1}$
 l'une de la zone C-H ($2900 - 3100 \text{ cm}^{-1}$)
 et l'autre de la zone C=O ($1650 \text{ à } 1750 \text{ cm}^{-1}$).

2) et 3) :

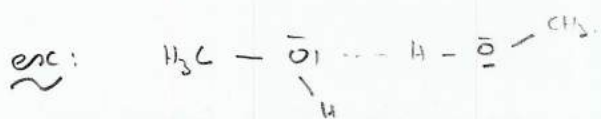
Fact°	indices
- al	il manque des liaisons C=O-H
- ac	$\sigma = 1735 \text{ cm}^{-1}$ est trop élevée pour une cétone.
- oïque	il manque OH
ester	$\sigma = 1735 \text{ cm}^{-1}$ correspond
amide	il manque la liaison N-H

⇒ présence d'un ester.

3) Détecter des liaisons hydrogées

(Hat)

Def: Une liaison H est une interaction intermoléculaire, représentée en pointillés, qui s'établit entre un H lié à un at N, O ou F et un doublet non lié à d'un autre at N, O ou F.



• Un spectre IR permet de détecter des liaisons H impliquant des -OH, en leur présence ; l'absence des liaisons O-H donne une large bande entre 3200 et 3600 cm^{-1} au lieu d'une bande étroite entre 3580 et 2670 cm^{-1}
 ⇒ La bande large correspond à la liaison OH impliquée de la liaison H (OH)

choix \Rightarrow OH libre

- a) liq pur
- b) sol diluée
- ou très diluée.

ex: Etude de propan-1-ol.

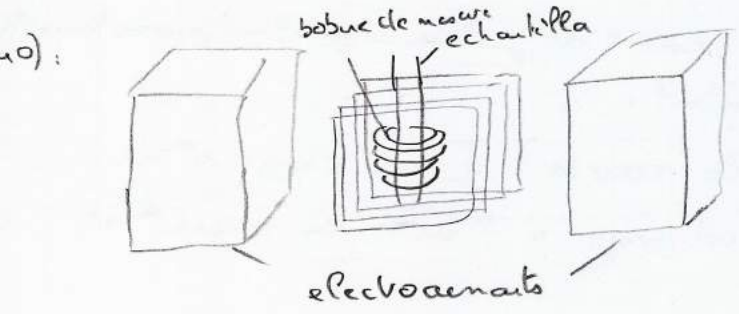
- ≠ groupes :
- $\sigma = 3300 \text{ cm}^{-1}$ bande large, OH lié
 - $\sigma = 3600 \text{ cm}^{-1}$, OH libre.
 - $\sigma = 2800 - 3000 \text{ cm}^{-1}$ liaisons C-H.

⊕ Les molécules d'alcool et proches les uns des autres ⊕ elles établissent des liaisons H \Rightarrow le liq pur (a), seule la bande large, toutes les fréq impliquées de la liaison OH, de (c), seul OH-libre = bande étroite unique

SPECTROSCOPIE RMN.

1) Principe

(Hat) La résonance magnétique nucléaire (RMN) est une technique d'analyse largement utilisée en labo. Elle permet d'identifier les at H d'une molécule et informe sur leur environnement chimique, car il sur le nb et la nature des at de leur environnement proche



- (Hat) Un échantillon est placé ds un champ magnétique B_0 .
- Résonance : un noyau H dans réson à une fréquence ν_{mes} .
 - Relaxat^o : le retour à l'éq provoque l'émission d'une onde de fréquence $\nu_{mes} \rightarrow$ enregistré et traité math.

2) Etude du spectre RMN.

(Hat) Le spectre RMN est constitué d'un en de signaux, axes de pics. Plus. Chaque signal correspond à un atome ou gr d'atomes H.

L'environnement de l'atome ou gr influe sur

- La position du signal repère en abscisse.
- Sa aire
- Sa multiplicité (nb de pics le composent).

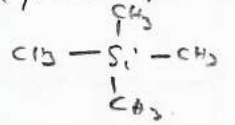
a) Le déplacement chimique

(Hat)

* En RMN, l'absence d'un signal associé à un proton donné n'est pas ω_{mes} , mais un écart relatif de ω_{mes} à une fréquence de ref ω_{ref} . Cet écart est appelé déplacement chimique (noté δ):
$$\delta = \frac{\omega_{mes} - \omega_{ref}}{\omega_0} \cdot 10^6 \text{ ppm}$$
 (partie périodique)

• ω_{ref} : freq de resonance du TMS: tetraméthylsilane

• ω_0 : freq prop au champ magnétique B_0 .

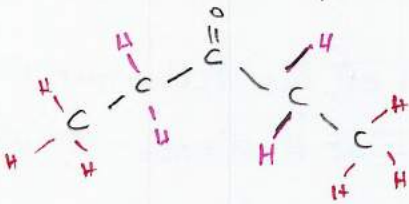


\Rightarrow Le déplacement chimique d'un H dépend des at. voisins de sa environment.

* Protons équivalents

Do le cas de mol simples, des protons st dits eq ds les cas suivants: • les protons st portés par un \bar{n} at C tétraédrique (cas de CH_2 ou CH_3).

• si la molécule présente une symétrie, les protons qui se correspondent st eq



2 groupes \neq de protons eq \Rightarrow 2 signaux en RMN

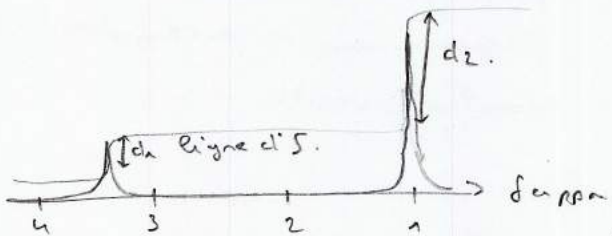
\Rightarrow des protons eq ont le \bar{n} déplacement δ .

(Hat) b) Aire des signaux, courbes d'intégration

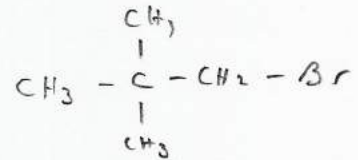
L'aire des signaux est utile en RMN car l'aire d'un signal est proportionnelle au nb de protons eq associés à ce signal.

Cette aire est représentée à l'aide de la courbe d'intégration: il s'agit d'une courbe en paliers et chaque saut est prop à l'aire du signal et donc au nb de protons eq.

ex:



RMN de 1-bromo-2,2-diméthylpropane



2 protons eq, 9 autres eq

Le rapport de hauteurs en millimètre de chaque saut $\frac{d_2}{d_1} = 4,5$.

Il est cohérent avec le nb de protons associés à chaque signal ($\frac{9}{2} = 4,5$).

c) Multiplicité du signal

(4)

En RMN, le signal correspondant à un proton est souvent multiple, au lieu d'être unique \Rightarrow un tel signal est appelé multiplet.

Cette multiplicité complique le spectre, mais fournit de précieuses informations sur l'environnement chimique des protons.

\Rightarrow Pour un proton H_a possédant n voisins séparés de H_a par 3 liaisons chimiques du type $H_a - C - C - H_{\text{voisin}}$, la multiplicité du signal est $n + 1$.

Δ $H_a - O - C - H_b$ pas voisins ; si H pas de voisins \Rightarrow singulet
 $H_a - N - C - H_b$

	doublet	triplet	quadruplet
nb de voisins	1	2	3
nb de pics	2	3	4
Aire des pics	1:1	1:2:1	1:3:3:1

La hauteur des pics d'un multiplet n'est pas égale.

3) Relier un spectre RMN à une molécule

(H_a)



Nb de signaux : 2 car H_a équivalents.

Aire des signaux : $H_{a1}, H_{a2}, H_{a3} \Rightarrow$ aire de 3 et H_b aire de 1
 Les hauteurs mesurées donnent 2ppm (3u) pour H_a
 6ppm (1u) pour H_b .

Multiplicité \rightarrow le groupe H_a possède 1 voisin donc $n = 1 + 1 = 2 \Rightarrow$ doublet
 H_b 3 voisins $n = 3 + 1 = 4 \Rightarrow$ quadruplet.

Déplacement chimique : en utilisant la table : $H_{a1,2,3} : \delta \in [0,8; 1,8]$ ppm.
 $H_b [0,8; 1,8] \Rightarrow$ le déplacement \oplus élevé que prévu pour H_b par les effets cumulés des 2 at de chlore.

Conclusion : • Les spectres IR et RMN utilisés conjointement permettent en général de déterminer complètement la structure d'une mol.
Il y a aussi les tests caractéristiques ou le pouvoir rotatoire.

- L'IRM : technique de RMN en médecine pour visualiser les zones d'act du cerveau afin d'effectuer une tâche.
L'IRM repère les protons de l'eau qui peuvent être spatialement traversés.
Les zones d'act du cerveau utilisent O_2 que les zones inactives, l'eau a presque disparu.

LC10: Relation structure réactivité en chimie org

Niveau: Lycée

Biblio: (1) Hachette TRS
(2) Le Barbe, chimie org.
LeNorechal
(Fiches?)

Pré-requis: groupe fonctionnel, stéréochimie.

Plan: I Aspect macro

- 1) Modification de la chaîne (1)
- 2) Modificat° du groupe caractéristique (1), (2)
- 3) Différents types de react° (1), (2)

II Polarisat° des mol

- 1) π (1)
- 2) Polarisat° d'une liaison (1)

III Aspect micro

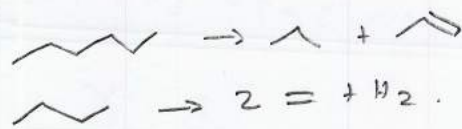
- 1) Sites donneurs, accepteurs (1)
- 2) Mouvement des e⁻ (1)
- 3) Mécanisme (1), (2)

Info: Réaction de Br₂ avec cyclohexane et cyclohexène

I ASPECT MACRO

1) Modificat° de la chaîne. (TRS Hachette)

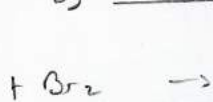
- raccourcissement de la chaîne carbonée:
Ouvrage catalytique
Ou pouvaillage



- modification de la chaîne carbonée:



2) Modif du groupe caractéristique

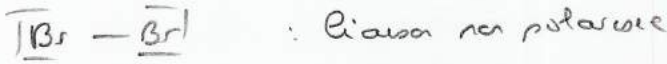
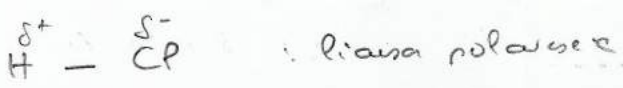


+ HBr. ⇒ chargem^t de fonction sur le cyclohexane
rajout de Br

⇒ fonction ≠

LC10
①

ex :



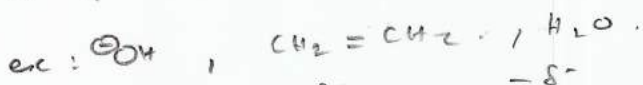
LC 10
②

RQ : Liaison C-H considérée \bar{c} non polarisée.

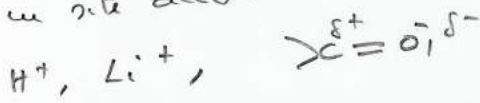
III ASPECT MICRO

1) Sites accepteurs, donneurs

• Ds un edifice, un atome porteur de doublet(s) ou liaut(s) ou porteur d'une charge électrique \ominus constitue un site donneur de doublet d' e^-
De \bar{c} qu'une double liaison



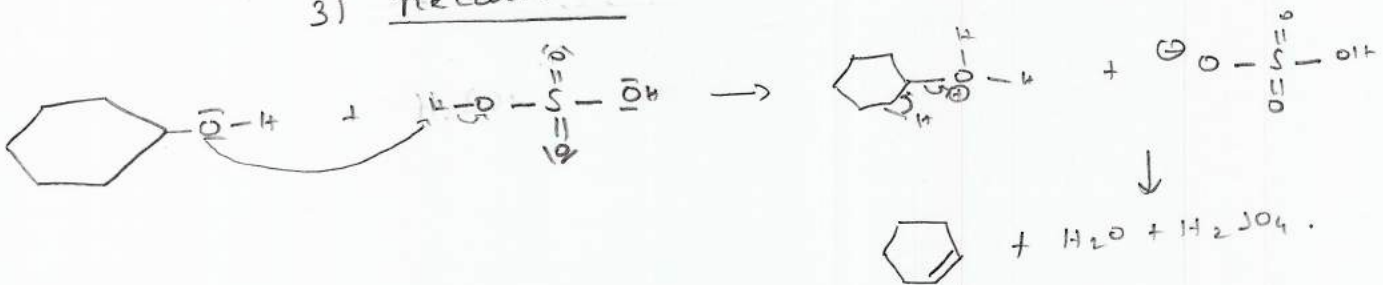
• Ds un edifice, un atome porteur d'une charge électrique \oplus élémentaire constitue un site accepteur de doublet d' e^-



2) Mouvement des e^-

Reliant site donneur et accepteur

3) mechanisme



LC 11: Capteurs électrochimiques

Niveau: Lycée.

Biblios:

Pré-requis:

Plan: I Capteur électrochimique

- 1) Linéarité de l'électrode
- 2) Titrage de l'aspirine.

II Capteur conductimétrique

- 1) Cellule conductimétrique
- 2) Dosage du sérum physiologique.

(Posteur)
Intro: Les capteurs électrochimiques sont des capteurs chimiques particuliers qui mettent en jeu une réaction électrochimique et la réponse est fct de l'activité / la [C] de l'espèce chimique à doser.

La majorité des capteurs vus au lycée sont des capteurs potentiométriques et conductimétriques. Il est cherché à avoir au repasse ensuite pour pouvoir les utiliser!

I CAPTEUR POTENTIOMÉTRIQUE - électrode de verre à pH

1) Linéarité de l'électrode

Ici on va utiliser un capteur potentiométrique plus particulière l'électrode carbure.

[P]: Ces capteurs sont basés sur la mesure de courant nul de la \pm de potentiel entre une électrode de mesure et une électrode de référence. tq

$$\Delta E = f(\text{pH}).$$

Donc la réponse du capteur est en fonction de pH.

→ vérificat°: On dispose de plusieurs sol (HCl, NaOH) à [C] connue.
quint tous des acides ou des bases fortes $(\text{pH} = -\log[\text{H}^+])$
 $\text{pH} = \text{pK}_e - \log[\text{OH}^-]$

On plonge l'électrode de verre de la solution et on varie $\Delta E = f(\text{pH})$

\Rightarrow Encadré de la courbe \Rightarrow capteur encadré!

2) Applicat^o au titrage acide acétylsalicylique

Voir l'ine de 7^{es}.

Grâce au capteur électrochimique on va pouvoir tracer $pH = f(V)$ et savoir si la masse d'aspirine contenu dans le cachet!

On a vu les

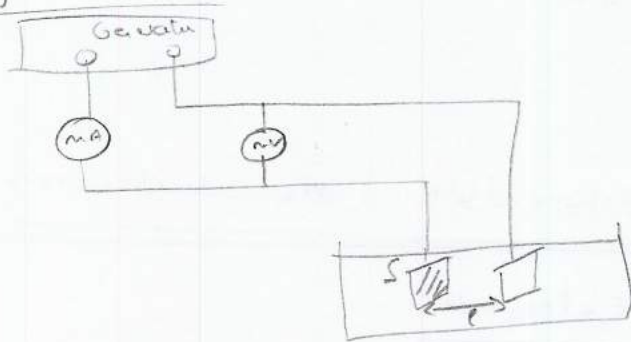
transit^o: on a vu les capteurs potentiels, maintenant on va regarder les capteurs conductimétriques

II CAPTEUR CONDUCTIMÉTRIQUE

1) La cellule

Ces capteurs sont basés sur la mesure de la conductivité des ions en sol.
Ils sont constitués d'une C de conductivité (= 2 plaques de platine platiné) qui elle dépend de plusieurs paramètres:

Montage (Posteur)



Paramètres: $S, P, [C]$, nature des ions.

Donc on peut varier 4 paramètres et a trace $G = f(\text{paramètre})$

$$\Rightarrow G = f\left(\frac{1}{e}\right)$$

$$G = f(S)$$

$$G = f(C)$$

$$\Rightarrow G \propto \frac{S[C]}{P}$$

$$\Rightarrow G_i = \frac{S}{e} G_j$$

2) Dosage par étalonnage du sérum physiologique

Protocole de Huchette 7^{es}.

Conclusion: Ainsi les capteurs que nous venons de voir, sont facilement utilisables, ils ne perturbent pas les réactions de notre milieu!

CC12 Moléculas de la santé. ✓

①

12

Niveau : Lycée

Pré-requis : • redox

- CCN
- Filtrat Buchner
- matage à reflux.

Biblio :

- Des exp de la famille redox (1)
- La chimie exp (Tomé 2, Barbe) (2)
- Hachette, 1^{er} ST2S (3)
- Hachette, 2nd édition 2014 (4)

Plan : I Médicaments

- 1) Espèces chimiques catégorisées de les médicaments.
- 2) Exe de médicament : Aspirine.
 - a) Présentation.
 - b) Synthèse du principe actif.
 - c) Purification.
 - d) Contrôle de pureté.

II Antiseptiques et désinfectants

- 1) Définitions
- 2) Prop oxydantes des antiseptiques.
- 3) Synthèse de l'eau de Javel.

Intro : On utilise souvent des médicaments pour les maux de tête, mal de ventre, principalement. Et si on veut faire une chirurgie, on se lave et se désinfecte avec de la Betadine.

La question est de savoir si je prend ces 2 médicaments, quelles sont leurs différences? Quelles sont leurs propriétés? On peut se poser les mêmes q pour la betadine, le doliprane, l'eau oxygénée!

On va commencer par regarder les médicaments :

Dafalgan et Doliprane. et déterminer quelles sont les espèces chimiques catégorisées de les médicaments.

I MEDICAMENTS

1) Espèces chimiques catégorisées de la médicaments (4)

	Dafalgan	Doliprane
molécule principale	Paracétamol	Paracétamol
voie d'administration - t° / formulation	comprimé pelliculé	effervescent.
autres molécules	ex: Behénate de glycérol	ex: mannitol ---

(4) Un médicament est composé de plusieurs espèces chimiques :

- * un principe actif possédant des effets thérapeutiques
- * des excipients, le ⊕ souvent d'éprouvés d'effets. Ils permettent

et améliorer l'assimilat° du médicament, sa tolérance, son goût, sa conservation;

On parle aussi de médicaments génériques :

Il faut savoir que (5) : Un médicament principe est le médicament mis au pt à l'échelle et dont la propriété est protégée par brevet pr 20 ans. Lorsque le brevet passe ds le domaine public, d'autres laboratoires peuvent fabriquer des médicaments dits génériques.

⇒ médicaments génériques : m même du m principe actif que le médicament principe, excipients ≠ ou non.

On va s'intéresser now à la synthèse d'un principe actif : l'acide acétylsalicylique ⊕ connue sous le nom d'aspirine.

2) Esc de médicament : L'Aspirine.

a) Présentation

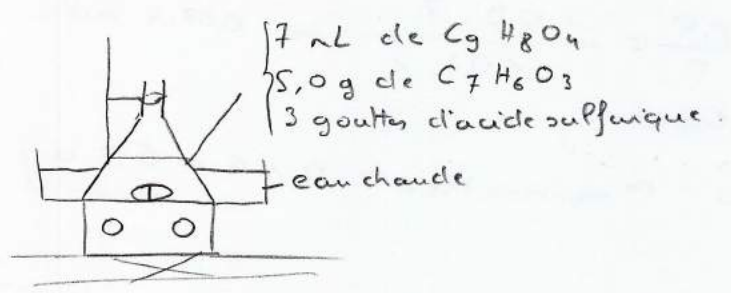
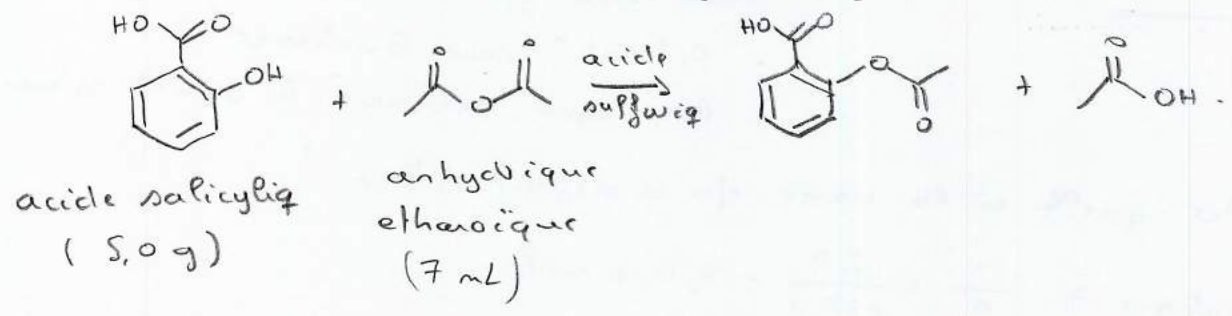
(2) L'aspirine est un médicament particulièrement apprécié qui se commercialise depuis 1899, grâce aux travaux publiés par Hoffmann en 1897. Avec une consommation annuelle mondiale de 60000t, c'est le médicament le ⊕ préparé au monde.

Seu prop antalgique, anti-inflammatoires st dues à son principe actif : acide acétylsalicylique.

On va maintenant synthétiser cette molécule selon un mode opératoire historique (inspiré de Hoffman) qui permet de mettre en œuvre des techniques de synthèse, de purification et d'analyse en chimie organique.

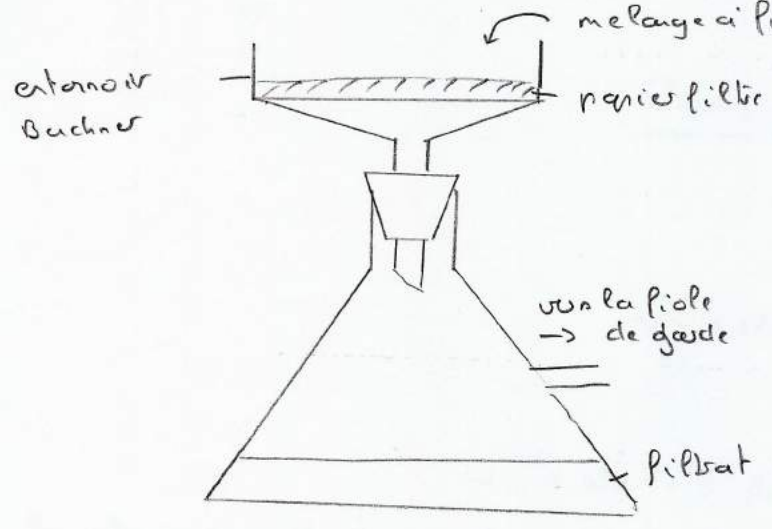
b) Synthèse

La synthèse de l'acide acétylsalicylique se fait selon l'équation



• Une fois la réaction faite, verser 50 mL d'eau distillée

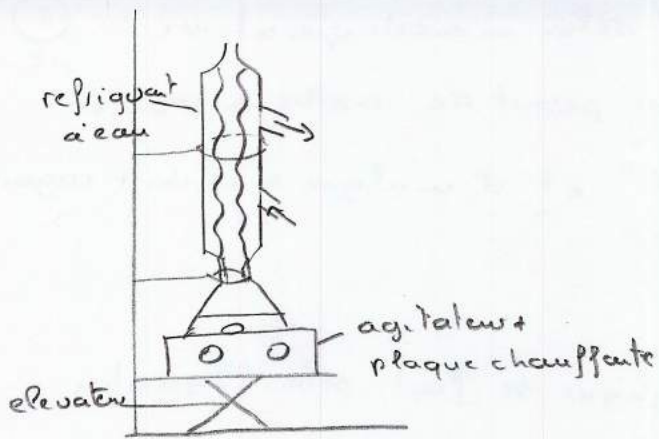
• Cristallisation : puis filtration sous Büchner.



RQ: Remplir un peu de ces cristaux pour la ccn.

c) Purification

Pour la purification, on va utiliser une recristallisation, dans le solvant et l'eau ; dans le mélange est un mélange aéré.



- Placer le solide obtenu dans ballon / erlenmeyer et ajouter un min d'eau
- Respecter un ratio si reflux pour dissoudre le solide
- Une fois dissout, on laisse refroidir le ballon, puis ballon ds eau froide puis eau glacée.
- Filtrat° sous Buchner
- Peser après séchage le solide obtenu.

On va regarder quelle est la masse qu'il a devant obtenir !

$$n_{\text{acide salicylique}} = \frac{m}{M} = \frac{5,0}{138,1} = 0,036 \text{ mol}$$

$$n_{\text{anhydride ethanoïque}} = \frac{m}{M} = \frac{PV}{M} = \frac{1,09 \cdot 7}{102,1} = 0,074 \text{ mol}$$

⇒ réactif limitant acide salicylique.

$$\Rightarrow n_{\text{aspirine}} = 36 \text{ mmol} \Rightarrow m_{\text{aspirine théo}} = n \times M = \underline{6,5 \text{ g}}$$

$m_{\text{exp}} =$

$$\Rightarrow \alpha = \frac{m_{\text{exp}}}{m_{\text{théo}}}$$

d) Contrôle de pureté

On peut utiliser 2 techniques :

- pt de fusion des cristaux
- Chromatographie sur couche mince.

* Comparaison par la CCN.

éluant : - cyclohexane + acétate d'éthyle 3/2

- line : éthanoate d'éthyle + éthanol + acide éthanoïque glacial (25/1/1)

- 4 piluliers :
- Aspirine de rhoe + line éthanoate d'éthyle ou acétate
 - acide salicylique
 - non purifié
 - purifié

⇒ révélation sous UV.

* Banc Kopper: pt de fusion théorique de l'acide acétylosalicylique: 138 - 140°C.

③
12

II ANTISEPTIQUES ET DESINFECTANTS

1) Definitions. (3)

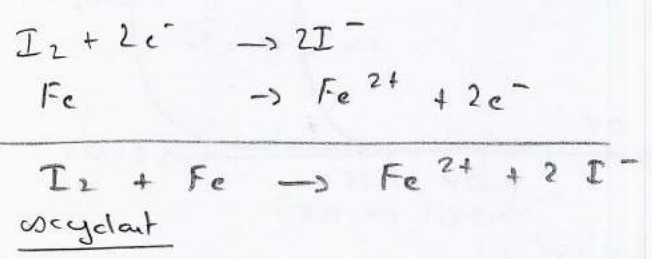
	gènes pathogènes	action
antiseptique	empêcher	lignes vivants
desinfectant	destruire	milieu inerte

	eau oxygénée	dakin	betadine	eau de Javel
antiseptique	X	X	X	
desinfectant	X			X

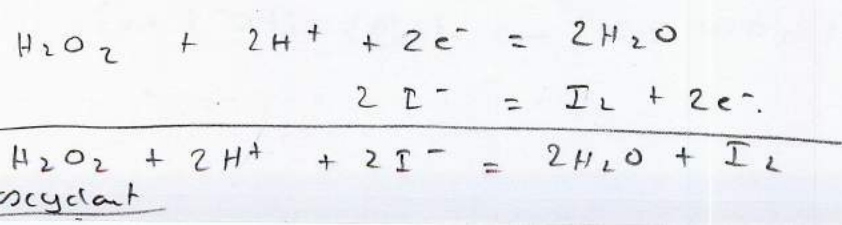
Ces produits doivent leur action grâce à leurs propriétés oxydantes.

2) Propriétés oxydantes. (3)

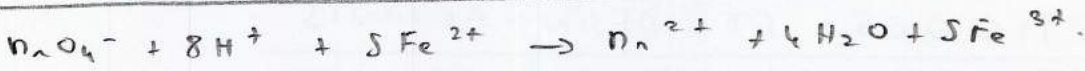
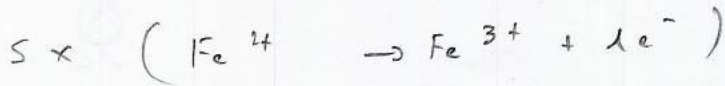
* Betadine diluée + Poussière de fer \Rightarrow décoloration du diiode. (vérifier avec thiodène)



* $\left(\begin{array}{l} H_2O_2 \text{ à } 10V \\ KI \text{ à } 0,5N \\ \text{acide sulfurique à } 3N \end{array} \right) \longrightarrow \left(\begin{array}{l} \text{coloration bleue} \Rightarrow \text{formation de } I_2 \end{array} \right)$

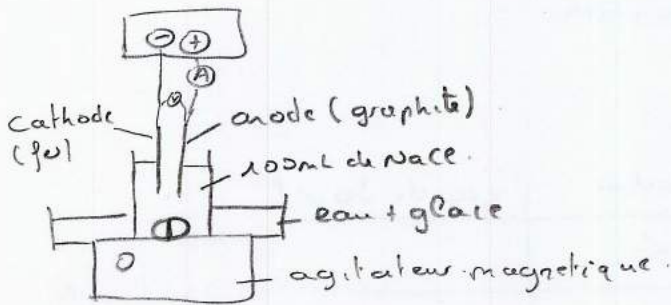


* Dalrin: Fe^{2+} (sel de fer) + acide sulfurique $\xrightarrow{+\text{NaOH}}$ Fe^{3+} (précipité orange).

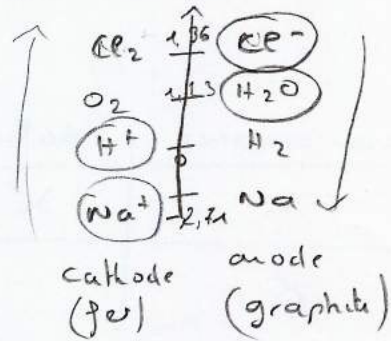


De ③, s'ils s'agit de l'eau de Dalrin, on sent l'odeur caractéristique de l'eau de Javel.

3) Synthèse de l'eau de Javel (1)



thermodynamique:



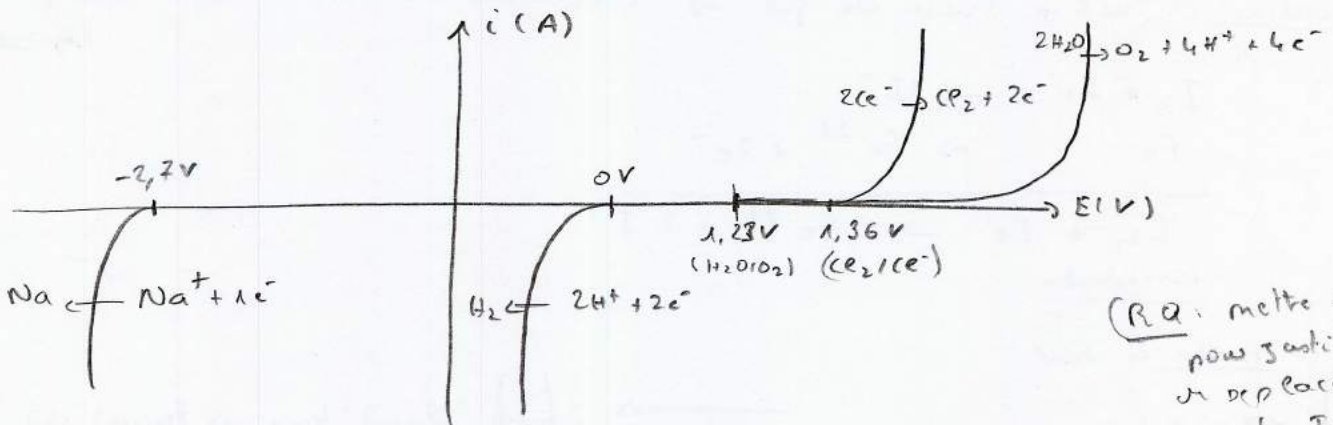
Anode: oxydation de l'eau

cathode: réduction de H^+

Mais lorsqu'on mélange notre solution avec un frigo \Rightarrow décoloration.

\Rightarrow réaction pas possible.

Regardons au niveau cinétique.



reaction anode: (à cause de la surtension sur le graphite): 12.



RQ: Si on a le tps, calculer le z de la synthèse.

$$* Q = I \cdot \Delta t = n_e \cdot F \Rightarrow n_e = \frac{I \cdot \Delta t}{F}$$

$$\Delta t = 10 \text{ min ou } 15 \text{ min}$$

$$F = 96485 \text{ C.}$$

$$I =$$

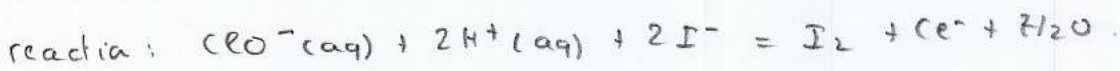
$$\Rightarrow n_e =$$

$$\text{or } n_e = n_{\text{ClO}^-} =$$

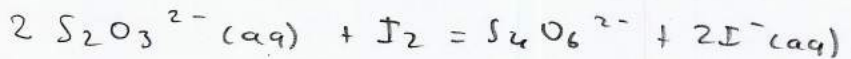
$$\Rightarrow [\text{ClO}^-]_1 = 0,1 \times n_{\text{ClO}^-} \text{ cm}^3 \text{ ou mL}$$

* Dosage en retour d'eau de souf.

→ Dans un becher de 100 mL; 10 mL de ClO^- , 5 mL de CH_3COOH , 10 mL de KI acide.



→ Dosage de I_2 avec thiosulfate de sodium à 0,05 mol/L.



$$\Rightarrow n_{\text{I}_2} = \frac{n_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}}{2}$$

$$\text{or } n_{\text{I}_2} = n(\text{ClO}^-)$$

$$[\text{ClO}^-]_2 = \frac{[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] V_{\text{eq}}}{2 V_{\text{ClO}^-}}$$

=

$$\rightarrow z = \frac{[\text{ClO}^-]_2}{[\text{ClO}^-]_1} =$$

molécules du vivant.

molécules de la santé : pathologie.

principe actif : doit avoir un ϕ pour être accepté } travailler
dosage précis. } sur la santé.
toxicité.

si molécule toxique $\Rightarrow \phi$ d'applicat^o, ϕ

antibiotique.

CC13 : Structures et prop de molécules du vivant.

CC13
②

Niveau: ST2S

Biblio: Fleurbaey
T^{re} ST2S, 1^{re} ST2S

Pré-requis: | Groupes caractéristiques
| Stéréochimie

Plan: I Comment notre corps assure la base structure et le bon fonctionnement de notre métabolisme?

- 1) Acides α -aminés. (T^{re} ST2S, F).
- 2) Assemblage de 2 a.a
- 3) Du polypeptide à la protéine

II Comment les ϕ obtiennent-elles l'énergie nécessaire pour fonctionner?

- 1) Les acides
- 2) Hydrolyse des acides
- 3) Solubilité des glucides de l'eau.

Info: ^(w) Nous savons que notre corps est constitué essentiellement d'eau. En fait, nous savons que notre corps commencent être des ϕ syst qui a besoin d'énergie et qui a besoin de se construire. Or ce n'est pas l'eau toute seule qui permet l'un de ces mécanismes. nous a-t-on qu'elle est les mol du vivant qui assurent ces p'tits de notre organisme?

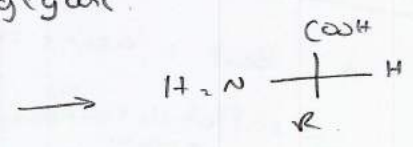
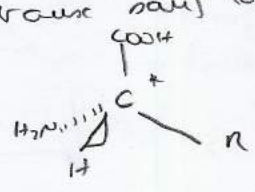
I 1) T^{re} ST2S

* \rightarrow a.a : 1 groupe COOH et NH₂
 α a.a : les 2 groupes au le α carbone

\rightarrow l'humain n'utilise que 20 des α -a.a. L'orga peut en synthétiser 12 et les 8 autres viennent de notre alimentation!
 \Rightarrow Tableau des β -a.a.

* Structure de β -a.a: chiralité sans la glycine.

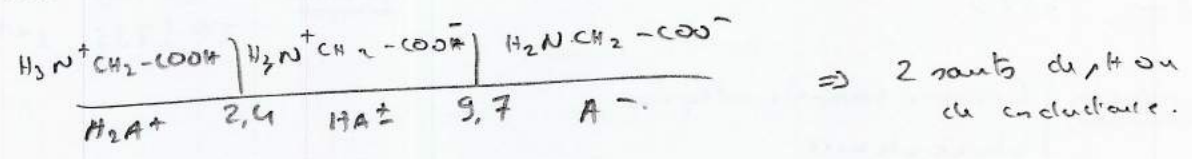
* Configuration Fischer:



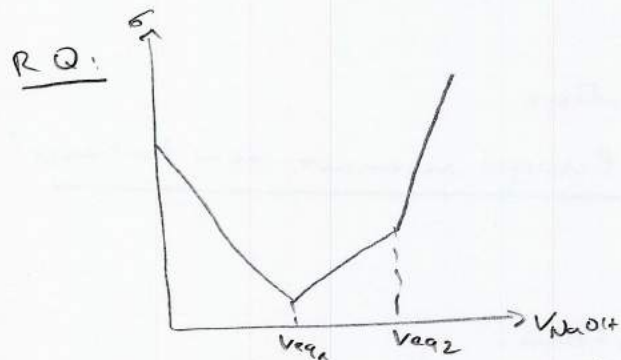
configuration L ou D.

* caractère ampholyte de S.a.a : dosage de la glycine!

(F) → solution d'une glycine acide à 0,050 mol/L : $H_2N^+CH_2-COOH$: H_2A^+
 → dosage de la sol avec NaOH à 0,1 mol/L, suivi conducto (cela marche mieux car pas ampholyte).



1^{er} saut: $H_2A^+ + HO^- \rightarrow HA^\pm + H_2O$
 à l'éq: $n_{HO^-} = n_{H_2A^+} \Rightarrow [H_2A^+] = \frac{[HO^-]_{eq} V_{eq}}{V_{H_2A^+}} \approx 0,05 \text{ mol/L}$
 on retrouve bien la concentration de départ!



2^e saut de σ pas très prononcé
 $V_{NaOH} \leq 9,7 \text{ mL}$
 $G = \frac{\sigma_1}{l} = \sigma_1 = \lambda_{Na^+}^0 [Na^+] + \lambda_{H_2A^+}^0 [H_2A^+] + \lambda_{Ce^-} [Ce^-]$

avec $[Na^+] = \frac{C_{NaOH} V_{NaOH}}{V_0 + V_{NaOH}}$, $[Ce^-] = \frac{C_0 V_0}{V_0 + V_{NaOH}}$
 $[H_2A^+] = \frac{C_0 - V_0 - V_{NaOH} C_{NaOH}}{V_0 + V_{NaOH}}$

2) (TESTS) Utilisation des modèles moléculaires.

glycine, alanine $\Rightarrow 4$ assemblages \neq
 Gly-Ala, Ala-Gly, Gly-Gly, Ala-Ala.
 \Rightarrow Permation de 4 dipeptides \neq !

3) (TESTS) polypeptides : enchaînement de plusieurs S.a.a
protéines : enchaînement d'un \ominus 60 S.a.a.

essai 10/05/25 Test du Biuret du Peut!
 * Peut + acide sulfurique \Rightarrow précipitation du Peut
 \Rightarrow filtration sur fibre pour récupérer le solide!
 sulfate de cuivre anhydre + NaOH \Rightarrow colorat° violette = présence d'une protéine!
 ↙ dosage du papier filtre

(2) Structure des protéines

- structure primaire : enchaînement des Gaa
- " " 2nd : des ponts de l'azote qui sont soufis en hélices ou feuillet.
- " " 3^{er} : structure avec des repliement

II

1) Oxydes = constitués à partir de molécules et des liaisons entre elles :

- holoxydes.
- hétéroxydes.

ex : Barane mûre et barane pas mûre !
(anida + I_2).

2) testes
ex

Test des glucides (lait) à la liqueur de Fehling.
⇒ présence de glucides de lait.

3) testes
ex

mélange eau + glucose
→ vers une solution saturée en glucose à 7° au bain-marie
→ chauffer le mélange.
⇒ plus de glucose : tout soluble !
⇒ solubilité des glucides de l'eau à cause des liaisons hydrogènes !

Conclusion :

Influence du milieu biologique

- influence de la $^{\circ}C$: seul dur qd a chauffé
- influence du pH

LC14: Acides et bases

LC14
(1)

Niveau: Lycée

Biblio: - Parlea
- Reppele

- Pré-requis:
- conductivité
 - constante d'acidité
 - def acide-base

Plan: I Mise en évidence

II: Distinction entre les acides

III: Compartements des acides lors d'un dosage avec une base forte

- 1) Conductivité
- 2) Coeff de dissociation
- 3) pH

- 1) Présentation
- 2) Exploitation des courbes

Intro:

But: regarder le compartement de 2 acides: acides éthanoïques, chlorhydrique.

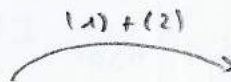
I MISE EN EVIDENCE. (P)



Chlorure de calcium dissout dans l'eau



carbonate d'ammonium dissout dans l'eau



Formation d'un précipité blanc
 $Ca^{2+} + C_2O_4^{2-} \rightarrow CaC_2O_4(s)$



pas de précipité



encore du précipité

⇒ Ces 2 acides ont un compartement ≠. L'un semble bcp plus efficace que l'autre. Ph? Ouais - ce qui les ≠ l'un de l'autre.

RO: $C_2O_4^{2-}$ a un comportement de base pKa1 ($H_2C_2O_4 / HC_2O_4^- = 1,3$) et pKa2 ($HC_2O_4^- / C_2O_4^{2-} = 4,3$), la solubilité de CaC_2O_4 ↑ avec le milieu acide.

II DISTINCTION ENTRE LES ± ACIDES

1) Conductivité (P)

Rappel: on va mesurer la conductivité des 2 acides.

$$\Rightarrow \sigma_{HCl} \gg \sigma_{CH_3COOH}$$

Interprétation: la conductivité est due à la présence d'un nb ⊕ ou ⊖ grand d'ions en solution. Les mesures effectuées montrent que la solubilité de HCl, il y a un ⊕ grand nb d'ions en solution.

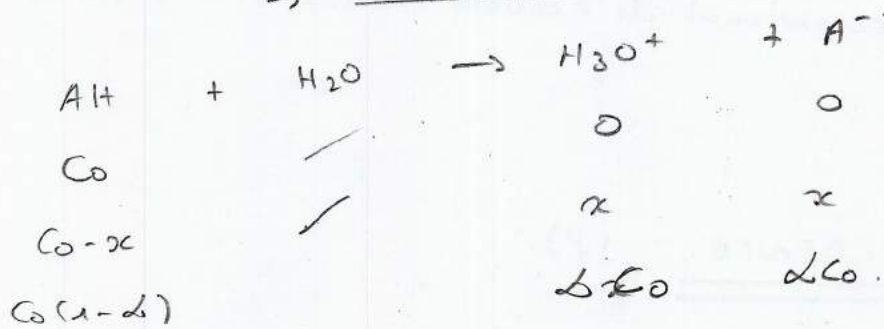
équation:



⇒ Les ions se sont ⊕ ou ⊖ dissous et on va calculer le coeff de dissociation.

(P)

2) Coeff de dissociation (D) avec programmes



coeff de dissociation:

$$\alpha = \frac{[A^-]}{C_0}$$

$$\sigma_{AH} = \lambda_{A^-} [A^-] + \lambda_{H_3O^+} [H_3O^+] \Rightarrow \alpha = \frac{\sigma_{AH}}{C_0(\lambda_{A^-} + \lambda_{H_3O^+})}$$

Ici $\sigma_{HCl} \approx 1$

$\sigma_{CH_3COOH} \approx 0,3$

Donc HCl est partiellement dissous dans l'eau, on dit que c'est un acide faible.
 CH₃COOH est faiblement dissous dans l'eau, on dit que c'est un acide faible.

3) Ph

(2)

But: mesurer le ph de HCl et CH₃COOH.

$$[HCl] = 0,02 \text{ N} \quad \Rightarrow \text{pH}_1 = 1,64$$

$$[CH_3COOH] = 0,02 \text{ N} \quad \Rightarrow \text{pH}_2 = 3,07$$

On voit que $\text{pH} = -\text{Log} [HCl]$ et que $\text{pH}_2 > -\text{Log} [CH_3COOH]$.
C'est une autre manière de ≠ acides forts et faibles!

RQ:
calcul du
coeff de
dissociation:



$$\alpha = \frac{[A^-]}{C_0} = \frac{[H_3O^+]}{C_0} = \frac{10^{-\text{pH}}}{C_0}$$

→ si réaction totale on devrait avoir $[H_3O^+] = C_0$
c'est le cas pour HCl. Mais pour CH₃COOH, ce n'est pas le cas: l'avancé final n'est pas égal à l'avancé max.

• On peut également regarder l'effet de dilution sur un acide et calculer son coefficient de dissociation.

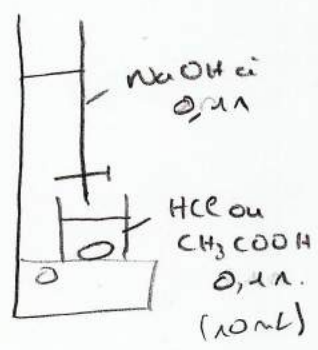
Le faire pour CH₃COOH à 0,1 N et 0,01 N. et calculer $\alpha = \frac{10^{-\text{pH}}}{C_0}$.

⇒ ⊕ acide dilué, ⊕ celui-ci se dissocie et donc ⊕ il se comportera à un acide fort! (= loi de dilut^o d'Ostwald)

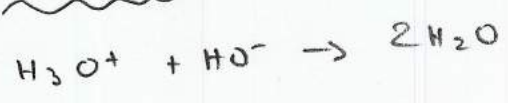
III COMPORTEMENTS DES ACIDES LORS D'UN DOSAGE.

▷ Présentation:

Titrage d'un acide avec une base forte.



Reactions:



2) Exploitation des courbes

HCl: \rightarrow avant ajout de soude $\text{pH} = -\log c$
 \rightarrow équivalence : brusque variation $\text{pH}_{\text{eq}} = 7$.

$\text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow$ zone où pH ne varie peu
 \rightarrow demi-équivalence : $\text{pH} = \text{pK}_a$
$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]} \xrightarrow{\text{demi-éq}} \frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]} = 1 \quad \text{pH} = \text{pK}_a$$

\Rightarrow à une va donc pas utiliser le \tilde{m} indicateur coloré!

✓ LCIS : Solvants

LCIS
①

Niveau : CP

Biblio : / Pav. Peige

- Pré-requis :
- X
 - Lewis

- Toutou Un (new prog)
- DPST, PTSE

- Plan :
- I Forces intermoléculaires**
- 1) Modélisation du syst
 - 2) Interact° agaçant & cœ
 - 3) Interact° de V D. W
 - 4) Liaison hydrogène

- ou :
- I Généralités sur les solvants (ex eau)**
- 1) Interact° solvant-solut (V D W, hydrogène)
 - 2) Tension^σ, viscosité^η solvant^σ
- II Prop du solvant**
- 1) vit de react°
 - 2) SN vs E
- III Applicat°**
- 1) Extract° liq-liq
 - 2) Coeff de partage

- II Dissolution**
- 1) Caractéristique d'un solvant
 - 2) Dissolut° d'un capside d'eau
 - 3) Solubilité, miscibilité

- III Applicat° : extract° liq-liq.**
- 1) Principe
 - 2) Mesure d'un coeff de partage

(Plusieurs rôles de la solv)

Intro : Le solvant a plusieurs rôles à jouer : il permet de dissoudre des réactifs, on peut l'utiliser pour une recristallisation, pour séparer des éléments...

Il faut savoir également les molécules interagissent entre elles ce qui crée des forces intermoléculaires

I FORCES INTER MOLECULAIRES

1) Modélisation

- Dans un solvant, il y a l'effet d'interact°, que étudier le système entier devient assez compliqué [5] Dans dans une approche simplifiée, on décrit les interact° entre édifices en prenant en compte :
 - seulement leur charge si celle-ci est non nulle : les ions sont décrits c⁺ et c⁻ sphères uniformément chargées de rayon r_i et de charge z_ie

→ pour des molécules (neutres) la distribut^o de charge considérée correspond à la actual^o de la molécule isolée (ne subit pas \vec{E}).

- * Dès que la répartition des charges \oplus et des charges \ominus ne est pas caséennes, la molécule possède un moment dipolaire
- * Dans le cas de mol (neutres) ne possédant pas ce moment dipolaire permanent l'application de \vec{E} fait apparaître une dissymétrie de charge et de ce un moment dipolaire induit.

• Dans un solvant, la situat^o est très C car il faudrait prendre en compte toute les contribut^o dues aux charges des molécules de solvant qui s'intercalent entre les 2 edifices. Ceci est vraiment très compliqué mais on peut prendre en compte le rôle des molécules de solvant par une grandeur propre au solvant ϵ .

2) Interact^o électrostatique

L'énergie d'interact^o de la vide entre 2 charges z_1 et z_2 situées à une distance r s'écrit :

$$U(r) = \frac{z_1 z_2 e^2}{4\pi\epsilon_0 \epsilon_r r} \quad \text{dans un solvant}$$

→ 2 ions de même charge $U(r) > 0$

→ 2 ions de charges \neq $U(r) < 0$

\Rightarrow syst \oplus stable pour $r \rightarrow$

\Rightarrow interact^o attractive.

ex: Li^+ et F^- $U = -656 \text{ kJ.mol}^{-1}$

3) Interact^o de VDW

molécules polaires	polaires-non polaires	non polaires
Keesom	Debye	London
2 dipôles permanents	moment dipolaire induit	dipôle instantané.
$-\frac{\mu_1^2 \mu_2^2}{3(4\pi\epsilon_0)^2 \epsilon_r^2 r^6}$	$U(r) = -\frac{\delta \mu^2}{(4\pi\epsilon_0)^2 r^6}$	$U(r) = -\frac{2}{3} \delta_1' \delta_2' \frac{I_1 I_2}{I_1 + I_2} \frac{1}{r^6}$
99 kJ.mol ⁻¹	99 kJ.mol ⁻¹	99 kJ.mol ⁻¹

\Rightarrow Interact^o d'attract^o totale: $U(r) = -\frac{C_{\text{Keesom}}}{r^6} - \frac{C_{\text{Debye}}}{r^6} - \frac{C_{\text{London}}}{r^6}$

Il y a des molécules pour lesquelles la décrit par la seule charge du moment dipolaire ne permet de pas rendre compte de la force des interact°.

4) Liaisons hydrogènes.

On appelle liaison hydrogène, l'interact° attractive qui se développe entre les espèces A-H et B où A et B st des éléments faibles élect et où B possède un doublet d'e- na liait.



⇒ liaisons hydrogènes > VDW mais < liaisons covalentes.

II DISSOLUTION

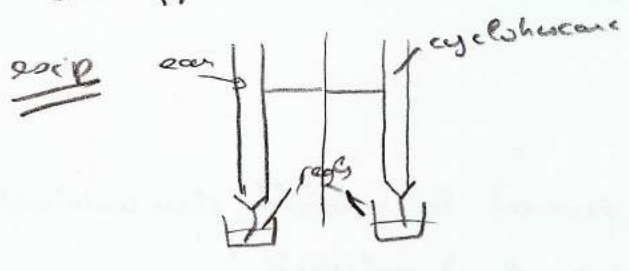
1) Caractéristique du solvant

• Nous avons vu que : $UVI = \frac{z_1 z_2 e^2}{4\pi \epsilon_0 \epsilon_r r}$ Regardons au niveau de ϵ_r

- ⊕ $\epsilon_r \uparrow \Rightarrow \oplus$ interact° entre 2 ions de signes opposés est faible.
- ∃ des paires d'ions non séparés ⇒ non dissociés $\epsilon_r < 10$
- ∃ des solvants pr lesquels les ions ont gagné leur autonomie compte tenu de la faible interact° d'attract° mutuelle ⇒ dissociabilité $\epsilon_r > 40$.

• Regardons au niveau de μ NOW

Un solvant constitué par des molécules possédant un moment dipolaire permanent = solvant ionisant ⇒ établit un champ d'interact° stabilisants de types ion-dipole et dipole-dipole.



- visé de l'électricité statique avec une règle.
- ⇒ règle chargée ⊕ par frottement (on arrache des e-)
- ⇒ n° molécules d'eau orientées ds le sens du champ électrostatique na uniforme visée par la règle chargée.
- avec cyclo : aucune réact°

• Protic/aprotic:

solvant protique : dans éventuellement des H+
aprotique ne possède pas cette prop.

ex:

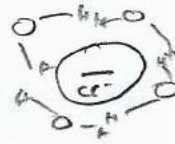
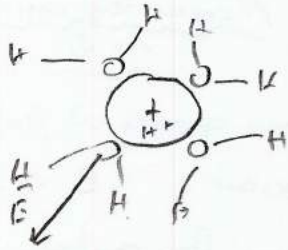
	polaire	apolaire
protiq	H ₂ O, alcool	DMSO
aprotiq		cyclo, toluene.

2) Dissolut° d'un composé de l'eau.

La mise en solut° aqueuse de composés possédant des liaisons polaires s'effectue en 3 étapes:

- ionisat°: $HCl \rightarrow H^+ + Cl^-$ (partat° de la paire d'ions)
- dissociat°: $H^+ + Cl^- \rightarrow H^+ \cdots Cl^-$ (association de la paire)
- solvatat°: $H^+ \rightarrow H^+(aq)$ $Cl^- \rightarrow Cl^-(aq)$.

=> ils ont été solvatés.



3) Solubilité, miscibilité.

exp: mélange Eau + huile = 1 phase
 huile + cyclo = 2 phases

Interprétat°: huile: solvant, polaire vs ~ que cyclo
 eau: solvant polaire

=> qui se ressemble, s'assemble.

RD: on peut faire pareille avec I₂.

=> Les interact° intermoleculaires influencent la solubilité d'un constituant ds un solvant & et la miscibilité entre les 2 solvants!

II APPLICATIONS: extract^o liq - liq.

1) Principe.

Consiste à transférer de façon aussi sélective que possible une substance A présente dans un solvant S qui contient de nombreux solutés vers un solvant S' non miscible à S et dans lequel A est le seul soluté.

L'opération permet par ex de transférer une molécule d'une phase vers une phase en utilisant un solvant org non miscible à l'eau.

exemple avec I₂

$$I_2(\text{eau}) = I_2(\text{orga})$$

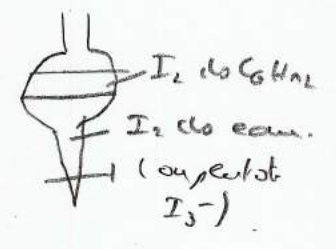
$$\Rightarrow K = \frac{[I_2]_{\text{orga}}}{[I_2]_{\text{eau}}}$$

Protocole de Fleckléger:

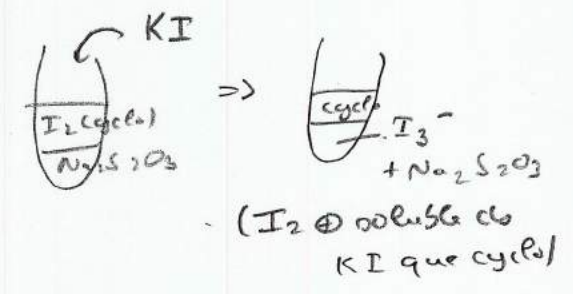
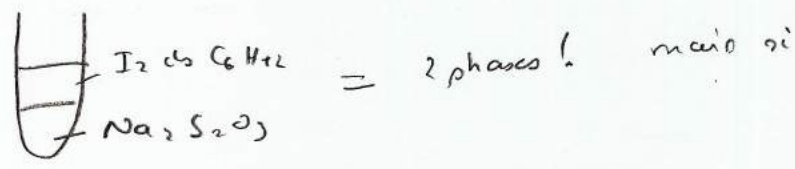
- solutions:
 - I₂ de C₆H₁₂ à 0,060 mol/L (ou I₂(s) + cyclo)
 - Na₂S₂O₃ à 10⁻² N.
 - KI à 1 N. (cela suffit)

→ matériel: burette,

- * Dissoudre 1,0 g de diode dans une fiole jaugée de 100,0 mL avec C₆H₁₂ (si cela met trop de tps, il faut chauffer).
- * Dans un erlenmeyer de 600 mL, mettre 20 mL de I₂ de C₆H₁₂ + 200 mL d'eau
 ⇒ agiter pdt 30 min
- * Mettre dans une ampoule à décanter et laisser faire
 ⇒ séparer les 2 phases.
- * Doser I₂ avec Na₂S₂O₃ (c'est de la bouquin)
 pour les 2 phases. (= faire donc 2 dosages!)



RQ: Pour la phase org: on rajoute du KI car:



\Rightarrow on rajoute du KI puisque I_2 passe à V_{aq} et pour qu'il
puisse se dissoudre avec $Na_2S_2O_3$!

Reaction:



$$\Rightarrow n_{Na_2S_2O_3} = 2 n_{I_2}$$

$$\Rightarrow [I_2] = \frac{V_e [Na_2S_2O_3]}{2 V_{I_2}}$$

$$V_{aq} : V_{ea} \approx 5,7 \text{ mL}$$

$$V_{org} : V_{eq} \approx 30 \text{ mL}$$

CP16 Classification périodique ✓

①
16

Niveau: CP

Biblio: • Tait - a - Un Chimie PCSE (Lignes bleu et vert)
• Tec & doc, Gréicias, Chimie PCSE

Pré-requis:

- quantification de l'énergie
- configuration électronique (n, l, m_l, m_s ; Hund; Klechkowski)
- Acide / base règle de l'octet, du duet.
- Redox

Plan: I Tableau périodique [S]

- 1) Approche historique
- 2) Construction par le numéro atomique
- 3) Configuration électronique

II Evolution de qq prop atomiques [S], [T]

- 1) Energie d'ionisation
- 2) Affinité électronique
- 3) Electronegativité

III Similarité et évolut° des prop au sein du tableau.

- 1) Prop de une n période
- 2) Prop de une n famille
 - a) Alcalino Terreux
 - b) Halogènes
- 3) Prop de un n bloc
 - a) Bloc s
 - b) Bloc d.

Intro:

I TABLEAU DE MENDELÉIEV

1) Approche historique [5]

- 1^{re} tentative de répertorier les élém^t chimiques par Lavoisier, Laplace, Gay-Lussac de nouveau et Berthollet
1787 : liste de 33 éléments connus.
- Périodicité des éléments chimiques soulignée en 1817 par l'allemand Johan Dobereiner qui classe les élém^t en pct de leur réactivité chimiq^e par groupes de 3.
- Structures ligne et colonne fut proposée par Peter Kreussner.
- John Newlands découvre en classant par masse atomique les \neq éléments, que chaque élém^t possède les \tilde{n} prop^s que celui disposé 8 cases avant
=> new étape !
- En 1868, le chimiste allemand Meyer élabore un 1^{er} tableau périodique mais ne publie son travail qu'en 1870
- En 1869, Mendeleïev présente son tableau des élém^t.
=> énorme succès : dû à son caractère prédictif. de son travail.
=> La classification proposée était incomplète et présentait un certain nb de cases vides : élém^t non découverts mais pr lesquels il était possible de prévoir la réactivité chimique.
ex : Germanium, 1886
Gallium, 1875.

=> idée : Historiquement, périodicité des élém^t chimiques.

esp : KCl , KBr , KI avec $AgNO_3$ réagissent de la même manière.

2) Constructia par le numero atomique. [5]

②
16

La classification periodique des elements repete tous les elements chimiq connus, classis par numero atomique Z .

En faisant cela, les prop chimiques evoluent regulierement pour subir une discontinuite. A partir de cette discontinuite, les prop evoluent de facon analogue a la serie precedente : il apparait une periodicite des prop.

Le profil repetitif est mis en evidence par la structure en lignes et en colonnes de la CP.

→ Chaque ligne (ou periode) constitue une serie d'el⁺ au sein de laquelle les prop evoluent regulierement ; le passage a la ligne suivante traduit la discontinuite du comportement chimiq.

→ chaque col (ou famille) est constituee d'el⁺ possedant des reactivites analogues

(Rappel le tableau) → * colonne 1 : famille alcalins

* colonne 2 : famille alcalino-terreux

* colonne 17 : " " halogene

* colonne 18 : gaz rares

- * $Z \in [58; 71]$: terres rares ; lanthanides

* $Z \in [90; 103]$ actinides

- * col 1 et 2, 13 a 18 : el⁺ des groupes principaux

* col 3 a 12 : el⁺ de transition

A partir du numero atomique, on peut definir la configuration electronique

3) Configuration electronique (5)

→ \bar{n} periode : \bar{n} e⁻ de \mathcal{D}

\bar{n} colonne : \bar{n} e⁻ de valence = \bar{n} structure externe



dans suivant la configuration electronique, on peut savoir où se situe cet el⁺ ds le CP.

Ga: $Z = 31$: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^1$

⇒ 4^{eme} ligne ; 13^{eme} colonne.

- suivant la configuration, on peut savoir si les atomes forment principalement des cations ou des anions.

colonnes 1 et 2 : cations pour avoir une structure stable.
colonnes 17, 16 : anions.

- caractère métallique : (voir lire)

métaux, métalloïdes (B, Si, Ge, As, Sb, Te, Po, At),
non métaux

Transition: Au vu du tableau, on va nous intéresser aux prop des at et voir leur évol^o au sein du tableau

II EVOLUTION DE QQ PROP ATOMIQUES.

1) Energie d'ionisation.

DEF: (T) L'énergie de 1^{re} ionisation EI correspond à l'énergie qu'il faut fournir à l'atome gazeux pour lui arracher un e⁻



Evolution: * augmente globalement de gauche à droite sur une ligne
(s) - " de bas en haut de une colonne



* explication: colonnes de gauche c'est dit facilement des e⁻
car peu d'énergie pour retirer ces atomes; cela s'explique par:

- Le caractère métallique des atomes
- Leur fort caractère réducteur.

exp: Réaction du sodium de l'eau avec de la PP.

- Recueillir un morceau tout petit de sodium avec une pince préalablement nettoyée à l'éthanol et essuyer l'huile de la pince avec un mouchoir.
- Mettre le morceau de l'eau + PP
- Trainez vous...



2) Affinité électrique.

DEF (TI) L'énergie de 1^{er} attachant électrique, A , correspond à l'énergie mise en jeu lors de la capture d'un e^- par un atome isolé gazeux.



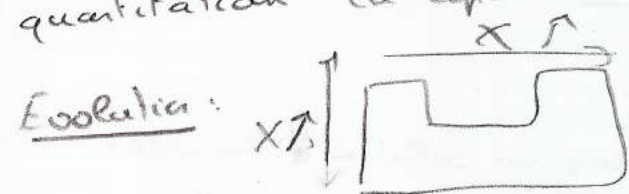
\Rightarrow L'affinité électrique $EA = -A_1$.

Evolution: Si $AE \uparrow \Rightarrow E_{att} \downarrow \Rightarrow$ il est \oplus facile de perdre un e^-
 $AE \uparrow$ de gauche à droite et de bas à haut
 \Rightarrow colonnes de droite : fait caractère oxydant.
 (A.E. le \oplus forte pour les halogènes)

EXA: diode ozone thiosulfate + empis d'acide.

3) Electronegativité:

(S) χ est une grandeur de puissance arbitrairement et qui cherche à traduire quantitativement la capacité d'un atome à attirer les e^- à l'int d'une mol.



e^- et $\oplus X$: Pe Fluor.
 e^- et $\ominus X$: Pe Cesium.

R.D: • H a une χ proche de C = résultat important à retenir.
 • utilité pour la précision de la polarisation des liaisons.

III SIMILARITE ET EVOLUTION DES PROP AU SEIN DU TABLEAU.

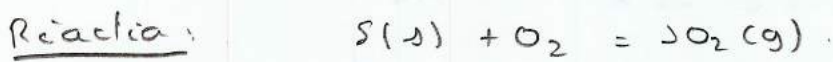
1) Prop de une \tilde{m} période.

3^{eme} période:

Regardas Na et S : Na on sait qu'il est réducteur.

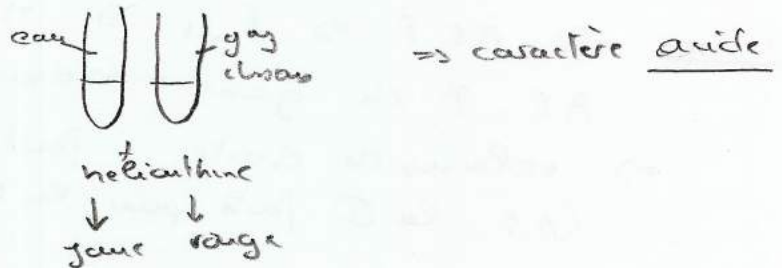
\Rightarrow Combustion du soufre : (exp.)

- Mettre des cristaux de Pb bec
- Chauffer au bec jusqu'à apparition d'une flamme bleue.
- Mettre à tout de la verrerie au contact de l' O_2 .
 \Rightarrow apparition d'une flamme bleue.



- Mettre de l'eau distillée pour dissoudre le gaz:

Tests caractéristiques:

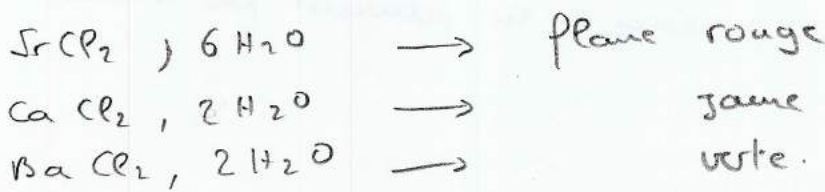


\Rightarrow cycles ioniques \rightarrow oxydes covalents (T)
 basiques acides.

2) Prép des ars en famille

a) Alcalino-terreux

Exp: Mettre au bout de la baguette de verre une solution et la mettre au dessus du bec bunsen. et la flamme doit être bleue pour fonctionner.



apparition de flamme car les transit^o électroniques et à faible énergie (règle de Slater ...) et on peut distinguer les atomes par leur couleur.

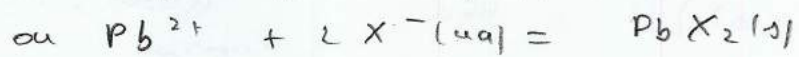
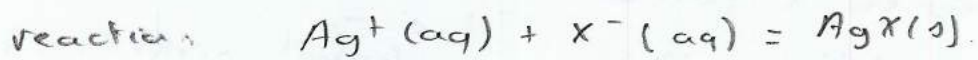
RQ: Les ars ont une transit^o électronique qui a facilité l'excitation par la lumière.

$\Delta E = \frac{hc}{\lambda}$ et a va avoir une désexcitation en rendant
 exactement $\Delta E = \frac{hc}{\lambda}$

b) Halogènes

(4)
26

• exp de I₂ avec les \neq précipités des Halogènes :



• Comparaison des pouvoirs oxydants. (exp) (tableau)

	Dibrome	I ₂	
colorés qm agit ^o avec KI	Incolore	/	φ_{inf}
puis avec cyclohexane	violet	/	φ_{sup}
avec KBr	/	Incolore	φ_{inf}
puis avec cyclohex	/	violet	φ_{sup}
avec KCl	Incolore	Incolore	φ_{inf}
puis avec cyclo	orange	violet	φ_{sup}

• Le mélange Br₂ / KI cadrait à une colorat^o violette due cyclo

\Rightarrow format^o de I₂ (Br₂ oxyde I⁻)

" " Br₂ / KCl "

" orange "

\Rightarrow ϕ Cl₂ (Br₂ n'oxyde pas Cl⁻)

• Le mélange I₂ / KBr "

\Rightarrow I₂ n'oxyde pas Br⁻

• Le mélange I₂ / KCl "

\Rightarrow I₂ n'oxyde pas Cl⁻ :

\Rightarrow Cl₂ \oplus oxydant que Br₂, I₂.

3) Prop de un m^u bloc

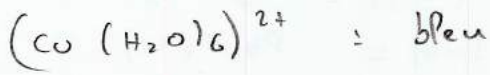
a) bloc s

exp : transit^o électrique possible

Li Façon \rightarrow plane rare

3) blo cl

exp : Geir des C Pacient.



(cobalt, nickel...)

Calculs des p. et comparés à la réalité

LC 17^v: SOLIDES CRISTALLINS.

Niveau: MPST

Biblio:

Pré-requis:

Plan: I La structure cristalline

- 1) Les réseaux cristallins
- 2) Les différents modèles de cristaux

II Cristaux métalliques

- 1) ~~Types de cristaux métalliques~~
- 1) Mailles métalliques
 - a) Quelques déf
 - b) Maille compacte: Cas du Fe
 - c) maille noncompacte: Ca, Cu, etc
- 2) Sites tétraédriques et octaédriques
 - a) Définitions
 - b) Sites octaédriques
 - c) Sites tétraédriques
- 3) Variétés allotropiques:

III Autres structures cristallines

- 1) Cristaux ioniques
 - a) Structure de base
 - b) Cas du NaCl
 - (d) Cas de la blende) c) CsCl
 - e) Cristaux aux limites
- 2) Cristaux covalents: Cas du diamant
- (3) Cristaux moléculaires

Inro: L'étude de la forme des cristaux, ou cristallographie, date de la fin du XVIII^{ème} siècle. C'est Haug qui en 1784 suggéra le 1^{er}, que l'aspect régulier des cristaux était la sq d'une organisation interne de leurs élém^t. Vers 1950, Bravais publie un article où il précise 14 réseaux cristallins. Les résultats trouvés et ensuite confirmés, 60 ans ⊕ tard, par les études de diffraction des rayons X par les cristaux.

RQ: Le réseau cristallin = 14 réseaux de Bravais = 6 types de motifs de réseaux + 7 syst cristallins.

I LA STRUCTURE CRISTALLINE

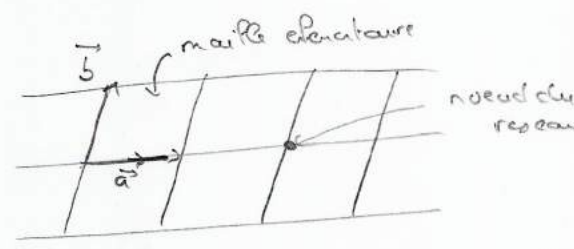
1) Les réseaux cristallins

Un cristal est l'association d'un motif et d'un réseau, dont sa représentation sera en 3D.

Si on se place en 2D:

Motif (élév: la ⊕ petite entité discernable qui se répète périodiquement).

Réseau = maille + noeud.



Réseau = A 3D, la périodicité du motif se définit au moyen de 3 vecteurs $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ non colinéaires et non coplanaires (ils forment une base). Le réseau est l'as des pts construits par les 3 vecteurs de base qui constituent le lieu géo des motifs. De toute translation amène le syst périodique en coïncidence au lieu \vec{m} .

Noeuds: A partir d'un pt choisi arbitrairement à l'origine, toute translation définit un ens de pts, quels noeuds, qui constituent le syst.

Maille: elle définit la partie d'espace, de vol minimal, la par translation elle amène le pavage de l'espace et donc le cristal.

⇒ Cristal:



⑨

Si on se place en 3D, un cristal est défini par 3 vecteurs $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ et les angles $\alpha(\vec{b}, \vec{c}), \beta(\vec{a}, \vec{c}), \gamma(\vec{a}, \vec{b})$ et suivant la valeur de ces 6 paramètres on définit les 7 syst cristallins.

- Triclinique
- Monoclinique
- orthorhombique
- Rhomboédrique
- Quadratique
- Hexagonale
- cubique.

Nous, dans les syst cristallins, on va étudier le syst quadratique ($\alpha = \beta = \gamma = \frac{\pi}{2}; |\vec{a}| = |\vec{b}| \neq |\vec{c}|$) et le syst cubique ($\alpha = \beta = \gamma = \frac{\pi}{2}$ et $|\vec{a}| = |\vec{b}| = |\vec{c}|$).

2) Les différents modèles de cristallin

Les solides cristallins peuvent être classés en 4 catégories selon la nature du motif (ion, atome, molécules) qui le compose et le type de liaisons qui assure la cohésion entre les motifs. Il s'agit:

Voit tableau.

Au niveau de la lega, il ne s'agit pas de regarder tous les cristallins, (pb de tps) mais c'est pourquoi je parlerai ⊕ de tps sur les cristallins métalliques que les autres.

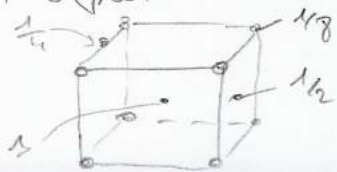
II

CRISTAUX METALLIQUES

1) Mailles métalliques

a) 39 définitions

IP est important de déterminer Z : le nb de motifs par maille.



$\frac{1}{8}$: un atome placé au sommet d'une maille est à 8 mailles; de il compte pour $\frac{1}{8}$ de la maille considérée.

Coordination: (indice z): c'est le nb de \oplus proches voisins

Compacité: taux d'occupation de l'espace pour les sphères.

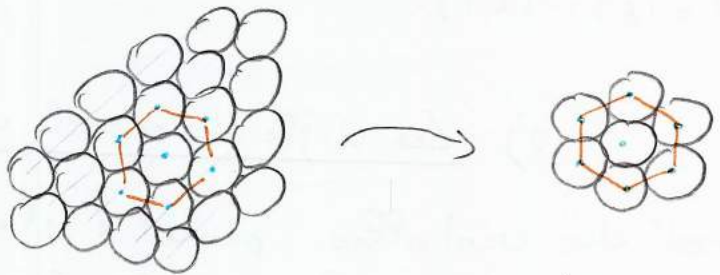
$$C = \frac{\text{Volume occupé par 1 sphère}}{\text{Volume occupé par la maille}} = \frac{z \frac{4}{3} \pi R^3}{V_{\text{maille}}}$$

b) Mailles compactes

→ Regardons le principe de construction des assemblages compacts.
Considérons que les atomes, dans un cristal métallique, soient assimilés à des sphères dures.

On cherche à représenter l'assemblage des atomes et à minimiser la place perdue.

• Assemblage des atomes *



⇒ chaque atome est en contact avec 6 autres atomes.

* Considérons une 2^{ème} couche d'atomes au dessus de la 1^{ère} et cherchons à minimiser l'espace.



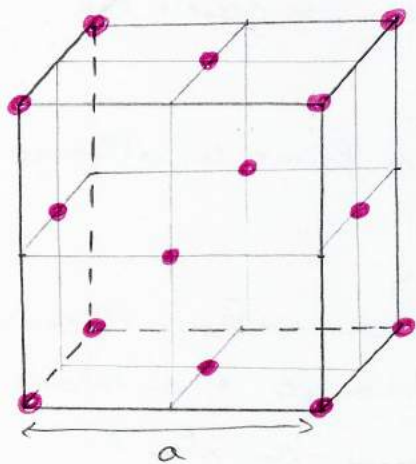
* Autres couches: ⇒ obtenira des mailles hexagonale compacte (ABAB) et cubique faces carrées. (ABC ABC)

(Trouver un livre ou photocopier cours de Gouppard)

→ Regardons \oplus en détail la maille cubique faces carrées.

CFC

(3)

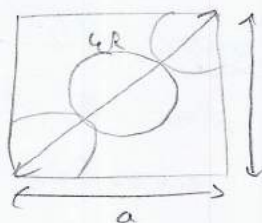


$$Z = 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$$

$$\text{Coordination} = 12$$

$$C = \frac{Z \frac{4}{3} \pi R^3}{V_{\text{maille}}} = \frac{Z \frac{4}{3} \pi R^3}{a^3}$$

⇒ Relation entre a et R :



$$a^2 + a^2 = (4R)^2$$

$$\Rightarrow 2a^2 = (4R)^2$$

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

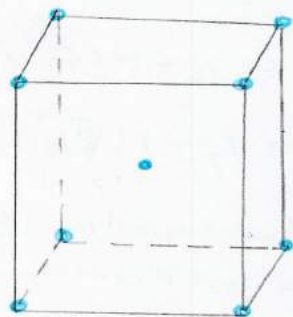
$$\Rightarrow \underline{a = 2\sqrt{2}R}$$

d'où $C = \frac{\pi}{3\sqrt{2}} = 74\%$ ⇒ compacte.

RQ: Projeter maille hc !

c) Maille non compacte

Cubique centré:

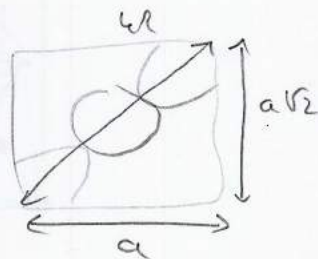


$$Z = 8 \times \frac{1}{8} + 1 = 2$$

$$\text{Coordination} = 8$$

$$C = \frac{Z \frac{4}{3} \pi R^3}{a^3} = 68\%$$

Relation entre a et R :



d'où $a^2 + 2a^2 = (4R)^2$

soit $\underline{a = \frac{4}{\sqrt{3}}R}$

On voit que $C_{cc} = 0,68$ et $C_{cfc, hc} = 0,74$ donc il y a soit 32% ou 26% du volume qui ne contient pas de matière. Ainsi dans cet espace occupé, on peut placer des sites :

2) Sites octaédriques et tétraédriques.

- • Si on place des ces sites d'autres atomes, on forme des alliages d'insertion
- Si on remplace un atome par un autre, on forme un alliage de substitution.

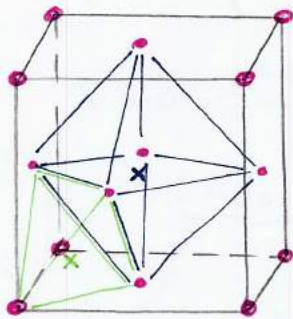
- • Sites tétraédriques: ils correspondent au volume disponible entre 3 atomes d'un plan A formant un triangle et un atome d'un plan B voisin accolés aux 3 atomes du plan A.



- Sites octaédriques: ils correspondent au vol disponible entre 6 atomes formant un octaèdre.

Pour le cfc:

$$\begin{aligned} \times \text{ site octaédrique} & \quad (12 \times \frac{1}{4} + 1) = 4 \\ \times \text{ site tétraédrique} & \quad (8 \times 1) = 8 \end{aligned}$$



$$a = 2(r + r_o) \text{ et } a\sqrt{2} = 4r \Rightarrow r_o = r(\sqrt{2} - 1) = 0,414r$$

$$a\sqrt{3}/4 = r_T + r \text{ et } a\sqrt{2} = 4r \Rightarrow r_T = r(\sqrt{3}/2 - 1) = 0,225r$$

RQ: Dans les structures compactes, il y a autant de sites octa que d'atomes par maille et 2 fois plus de sites tétraédriques.

RQ: Projeter les autres mailles.

3) Variétés allotropiques.

Certains métaux sont susceptibles de se présenter sous \neq variétés allotropiques. Un métal peut subir une transformation de sa structure sous l'effet de la $^{\circ}\text{C}$.

Ex de Fe: Fe_α : CC jusqu'à 910°C
 Fe_γ : CFC de 910°C à 1350°C .

Exp. p : Un fil de fer est placé entre 2 polices et tenu par une pince. Les extrémités du fil est reliées à un générateur.

Obs : → Fil devient rouge à un moment donné
→ allongement du fil.

Interpretation :
• Lorsque le fil devient rouge, a change de φ
• La transition de φ cause le passage d'une structure compact à une structure \ominus compacte \Rightarrow d'où l'allongement du fil.

Dès l'arrêt du courant, le fil refroidit et se contracte ; La même réaction jusqu'à la $^{\circ}C$ de $906^{\circ}C$ à laquelle se produit la transition φ : $Fe\alpha \rightarrow Fe\gamma$. Ce passage à une structure \ominus compacte se traduit par une \uparrow de volume, de une élargissement du fil : la même réaction. La pince empêche réaction : le fer se contracte car sa $^{\circ}C \downarrow$.

austénite : acier : alliage d'insertion fer-carbone de fer α .

III AUTRES STRUCTURES CRISTALLINES

- 1) Cristaux ioniques
- a) Structure de base

Ds les composés ioniques solides, coexistent au \ominus 2 types d'entités l'un anionique (A) et l'autre cationique (B). Ces solides répondent généralement à des formules de type $A_x B_y$. tq :

<u>type</u> $A^+ B^-$	$CaCl_2$	CC
	$NaCl$	CFC
	$Blende$	CFC.

b) Cas de NaCl

• cfc pour Cl^- et sites octaédriques pour Na^+

• $Z_{Cl^-} = 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$

$Z_{Na^+} = 12 \times \frac{1}{4} + 1 = 4$

• Coordination: 6 anions autour de Na^+
6 cations autour de Cl^- .

⇒ La condition de stabilité des structures ianiques est la conjugaison de 2 facteurs : facteur géo (c'est pour le cristal métallique) et un facteur de répulsion électrostatique tel que :

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{relation géométrique } a = 2r^+ + 2r^- \\ \text{condition électrostatique } Z_{ccl} \leq \frac{\sqrt{2}a}{2} \end{array} \right. \Leftrightarrow \frac{r^+}{r^-} \geq \sqrt{2} - 1$$

• $C = \frac{4 \times \frac{4}{3} (r^+{}^3 + r^-{}^3)}{a^3} = 0,68$

d) Cas de la blende

Conditions aux limites : $\frac{r^+}{r^-} \geq \sqrt{\frac{3}{2}} - 1$

e) Cas de CsCl

Conditions aux limites : $\frac{r^+}{r^-} \geq \sqrt{3} - 1 = 0,732$

e) Conditions aux limites

type CsCl	$0,732 \leq x \leq 1$	$x = \frac{r^+}{r^-}$
type NaCl	$0,414 \leq x < 0,732$	
type ZnS	$0,225 \leq x < 0,414$	

⇒ anomalies avec l'esp qui peuvent s'expliquer par l'↑ du rayon ianique avec la coordination $Z_{ccl} = 481 \text{ pm}$ pour $C = 8$, $r_{Cl^-} = 169 \text{ pm}$ pour $C = 6$) et il faut tenir compte du caractère covalent de la liaison (sphères dures : noté 43r)

Cas du NaCl:

$$r_{Na^+} = 112 \text{ pm}$$

$$r_{Cl^-} = 169 \text{ pm}$$

$$\rho_{NaCl} = 58,5 \text{ g mol}^{-1}$$

$$d_{exp} = 2,17$$

$$\bullet \frac{r_{Na^+}}{r_{Cl^-}} = 0,66 > 0,414.$$

\Rightarrow modèle ionique semble satisfaisant.

$$\bullet d = \frac{\rho}{\rho_{eau}} = \frac{4 \rho_{NaCl}}{\rho_{eau} N a^3}$$

avec $a^3 = (2(r_{Na^+} + r_{Cl^-}))^3$

$$\Rightarrow d = 2,19 \text{ proche de } d_{exp}$$

à 1 % d'erreur

\Rightarrow modèle ionique est satisfaisant

Cas de CsCl

$$r_{Cs^+} = 174 \text{ pm}$$

$$r_{Cl^-} = 181 \text{ pm}$$

$$\rho_{CsCl} = 35,5 \text{ g mol}^{-1}$$

$$\rho_{Cs} = 132,9 \text{ g mol}^{-1}$$

$$d_{exp} = 3,97$$

$$\bullet \frac{r_{Cs^+}}{r_{Cl^-}} = 0,96 > 0,732 \Rightarrow \text{modèle semble satisfaisant}$$

$$\bullet d = 4,03 \text{ soit } 1,5\% \text{, donc modèle ionique parfait.}$$

Cas de la blende

$$r_{Zn^{2+}} = 74 \text{ pm}$$

$$r_{S^{2-}} = 184 \text{ pm}$$

$$\rho_{ZnS} = 97,5 \text{ g mol}^{-1}$$

$$d_{exp} = 4,09$$

$$\bullet \frac{r_{Zn^{2+}}}{r_{S^{2-}}} = 0,4 > 0,225 \Rightarrow \text{satisfaisant}$$

$$\bullet d = \frac{\rho}{\rho_{eau}} = \frac{4 \rho_{ZnS}}{\rho_{eau} N a^3} = 596 \text{ pm}$$

$$a_{exp} = \left(\frac{4 \rho_{ZnS}}{d \rho_{eau} N} \right)^{1/3} = 561 \text{ pm}$$

\Rightarrow 10 % d'erreur !!

\Rightarrow La cadence de contact n'est \oplus valable, les sphères s'interpénètrent car la liaison présente un caractère covalent.

$$d_{theo} = \frac{4 \rho_{ZnS}}{\rho_{eau} N a^3} = 3,06.$$

1000 kg/m³.

diamant : atomes de \tilde{n} nature \Rightarrow sc silicium, germanium.

bleu : atomes \neq \Rightarrow alliage de silicium : s-c.

graphite : C pur : , plans de C at et agencés en hexagones.

au sein des plans : atomes - liaisons covalentes

entre plans : VDW , anisotrope.

2) Cristaux covalents : Cas du diamant

⑤

Il a la structure que la silice mais composé que de 'atomes de carbone :

$$Z = 4 + 4 = 8$$

Coordination : 4

Relation entre a et R : $a = \frac{8R}{\sqrt{3}}$

$$C = \frac{\pi \sqrt{3}}{16} \approx 0,34$$

RQ : L'autre forme allotropique du carbone : le graphite : structure en feuillet ; Les atomes de carbone sont aux sommets de hexagones réguliers. Entre 2 plans, les structures sont décalées.
Intermédiaire entre solide covalent et moléculaire

Handwritten text in the upper section of the page, possibly a paragraph or list of items.

Handwritten text in the middle section of the page, possibly a paragraph or list of items.

Handwritten text in the middle section of the page, possibly a paragraph or list of items.

Handwritten text in the middle section of the page, possibly a paragraph or list of items.

Handwritten text in the middle section of the page, possibly a paragraph or list of items.

Handwritten text in the middle section of the page, possibly a paragraph or list of items.

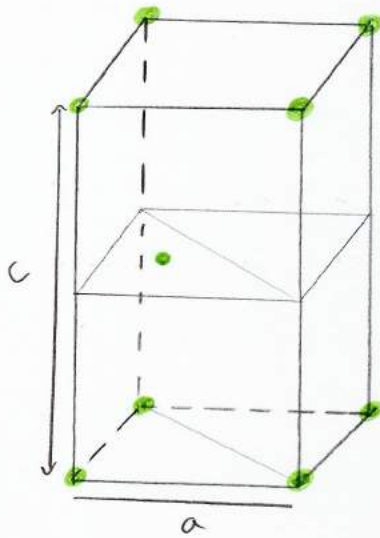
Handwritten text in the middle section of the page, possibly a paragraph or list of items.

Handwritten text in the middle section of the page, possibly a paragraph or list of items.

Handwritten text in the middle section of the page, possibly a paragraph or list of items.

Handwritten text in the middle section of the page, possibly a paragraph or list of items.

Structure hexagonale compacte



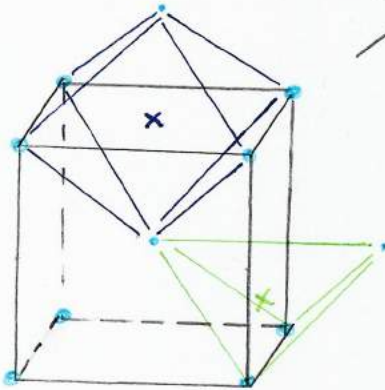
- $Z_{1/3} = 8 \times \frac{1}{8} + 1 = 2$ d'où $Z = 6$
- Coordination = 12
- $C = \frac{Z \cdot \frac{4}{3} \pi R^3}{V} = \frac{1}{3\sqrt{2}\pi} = 74\%$

(Relation entre c et a : $c = 2a \sqrt{\frac{2}{3}}$)

Sites tétraédriques : 12 (grande maille)

Sites octaédriques : 6 (grande maille).

Cubique centré.



- $Z = 8 \times \frac{1}{8} + 1 = 2$

- Coordination : 8

- $C = 68\%$

(Relation entre a et R : $a = \frac{4}{\sqrt{3}} R$)

x sites octaédriques 6 ($= 6 \times \frac{1}{2} + 12 \times \frac{1}{4}$)

x sites tétraédriques 12 ($= 4 \times 6 \times \frac{1}{2}$)

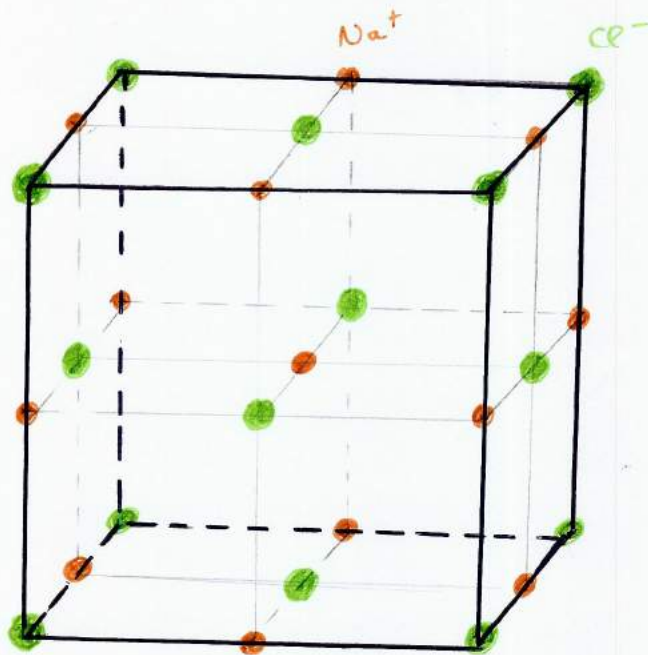
Structure of Crystalline Solids



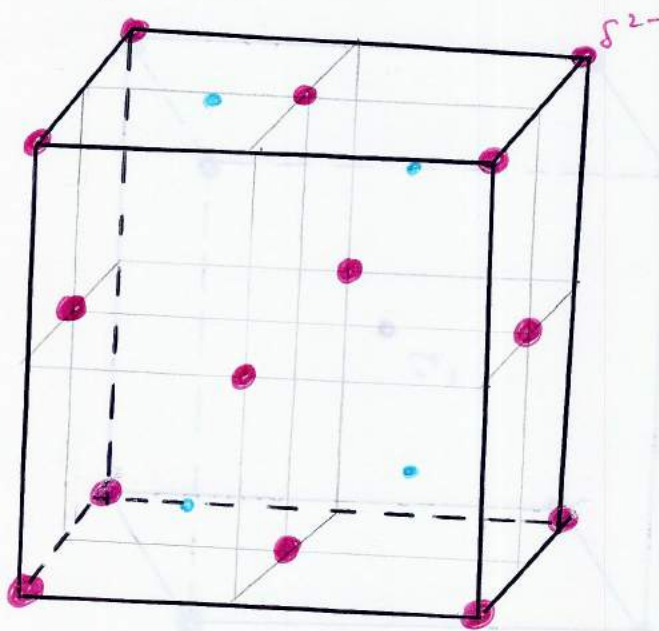
Face-Centered Cubic



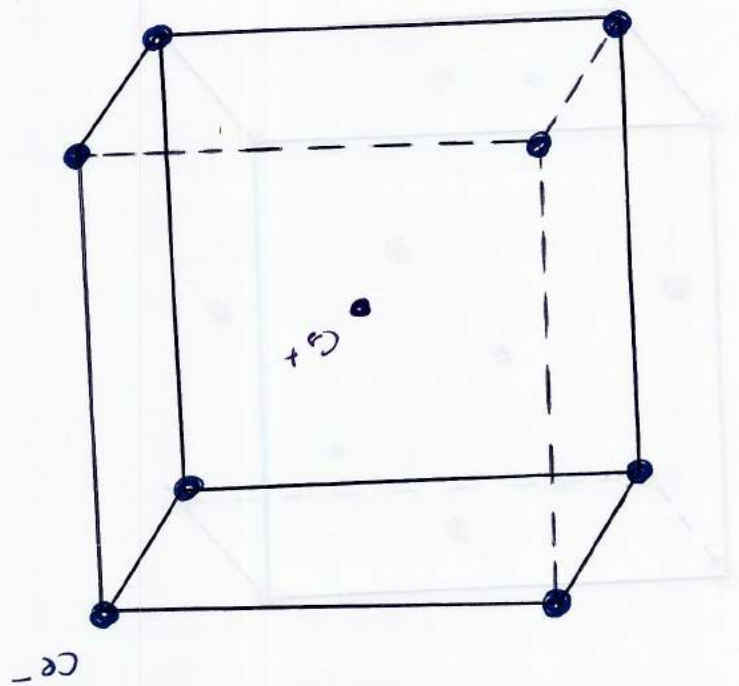
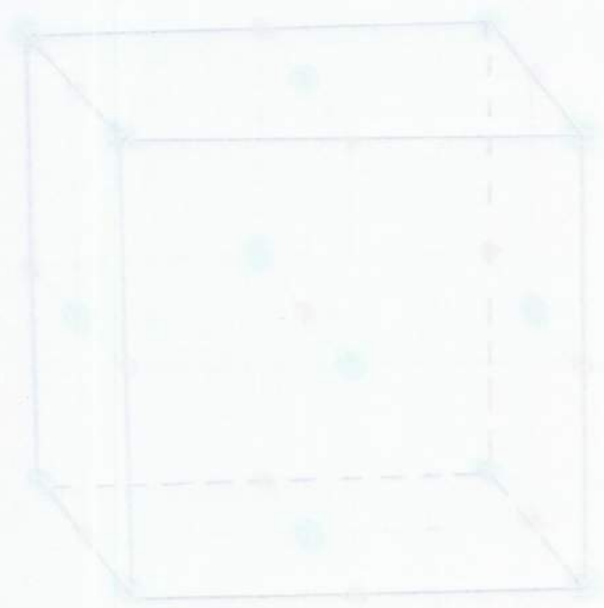
Solide ionique: NaCl



Blende



Structures ioniques



Co Co

Type	Nature motif	Type d'interaction	Caractéristiques
Cristal métallique	Atome métallique	Liens métallique	<ul style="list-style-type: none"> - ductile, malléable, rose aux déformations - grande conductivité électrique " thermique (T_F élevée) - conducteur
Cristal ionique	Ions (cations + anions)	Liens ionique	<ul style="list-style-type: none"> - fragile, dur - isolant à basse température et conducteur à haute température - T_F élevée - déshydratation
Cristal covalent	Atome non métallique	Liens de covalence	<ul style="list-style-type: none"> - solide résistant à la déformation - isolant (sauf graphite) - T_F élevée
Cristal moléculaire	Molécules	Interactions de Van der Waals et liaisons hydrogènes	<ul style="list-style-type: none"> - fragile - isolant - T_F faible

- Propriétés mécaniques
- Propriétés électriques

- Propriétés thermiques
- Propriétés chimiques

+ LC 18: Corps purs et mélanges binaires (2018)

Niveau : CP

Pré-requis :

(U).
Biblio : - Les 1000 et 1 quest^o a Jrepa
(Chimie 2^{ème} année PC/PC*)
de UHL.
- exp de tête

- Plan :
- I Etude d'un corps pur
 - 1) Def
 - 2) Chgt d'état d'un corps pur.
 - II Mélanges binaires idéaux
 - 1) Etude du diagramme de φ
 - 2) Distillat^o simpl
 - 3) Distillat^o fractionné
 - III Mélanges binaires non idéaux
 - IV Mélange hétérogène
 - 1) Esc de H_2O/CCl_4
 - 2) Applicat^o à l'hydrodistillat^o

Inko :

I ETUDE D'UN CORPS PUR

1) Def.

(U1)

- * Un corps pur en chimie est un corps composé d'un seul type de molécules
- corps purs simples = 1 seul type d'atomes ex : Br_2
- corps purs composés = plusieurs atomes ex : H_2O .

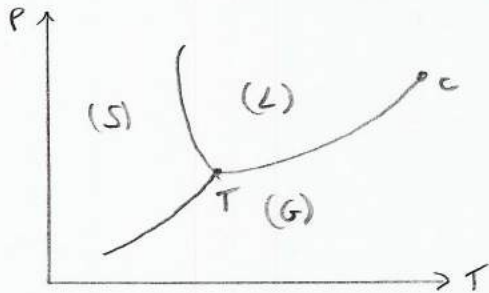
(U2?)

- * Caractéristiques physiques \neq d'un corps pur à un autre :
 T_{eb} , P , indice de réfractⁿ, solubilité, conductivité

2) Chgt d'état d'un corps.

(U8)

- * Ex de diagramme de P d'un corps pur : eau :



T : pt triple = co \exists des 3 φ .

C : pt critique ; au delà de C on ne distingue \oplus entre G liq et la vap.

- (d de line) → Lorsqu'une seule φ est présente P et T peuvent varier librement.
- Lorsque 2 φ co \exists $\Rightarrow P = f(T)$ et inversement.

- (U8) La descriptⁿ d'un syt thermo nécessite la connaissance de tous les paramètres intensifs.
 - variables φ : T et P
 - variables décrivant la capactⁿ des φ : fractⁿ mol ou parties parties ou [C].

(U7)

- * notion de variance \equiv nb de paramètres intensifs indépendants.

Il s'agit donc du nb minimal de paramètres intensifs à connaître pour tous les déterminer. On a : $V = X - Y$ avec X : paramètres intensifs (avec $X > Y$),
Y : relatⁿ

ex de l'eq L-V de l'eau :

$$X = 4 : P, T, x_{liq}, P_{vap}$$

$$Y = 3 : x_{liq} = 1 ; P_{vap} = P ; K^0 = \frac{P_{vap}}{P^0}$$

$$\} V = 1.$$

\Rightarrow syt monovariat.

Ainsi à Pression fixée, l'éq a lieu à température fixée, d'où l'absence d'un palier de chgt de état lors de l'ébullit° d'un liq.

LC 18
②

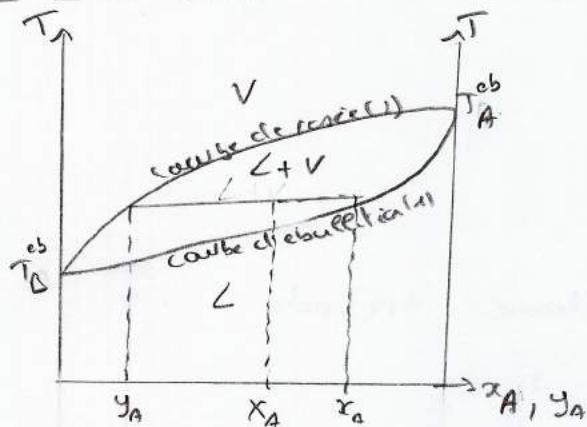
II MELANGES BINAIRES IDEAUX

Plutôt que l'éq a étudié qq prop du corps pur. on va s'intéresser à un mélange binaire de corps pur et voir les pts communs et les ≠.

(U13) 1) Etude du diagramme de T.

Une solut° idéale correspond à une φ homogène de laquelle les interact° $A \leftrightarrow B$ et de \bar{m} nature que les interact° propres $A \leftrightarrow A$ et $B \leftrightarrow B$.

Ex de diagramme binaire liq-vap (isobare)



→ (1) : 1^{re} goutte de vapeur : compo de l'vapour
 (2) : dernière goutte de liquide : compo de l'liq

→ mélange idéal car 1 seul fuséau.

→ $T_A^eb < T_B^eb \Rightarrow B \oplus$ volatil que A.

→ abscisse on définit la fraction molaire au numérateur et A tq $x_A = \frac{n_A}{n_A + n_B}$ ou $y_A = \frac{n_A}{n_A + n_B}$.

Th de l'horizontalité

- Dans le domaine diphasé, l'horizontalité intercepte 2 courbes. L'intersect° avec ces 2 courbes donne la composi° en liq et en vap sont

$$x_A = \frac{n_{A,l}}{n_l} \quad y_A = \frac{n_{A,v}}{n_v}$$

Conservat° de la matière :

$$n_A = n_{A,l} + n_{A,v}$$

$$\Leftrightarrow x_A n = x_A n_l + y_A n_v \quad \Leftrightarrow x_A (n_l + n_v) = x_A n_l + y_A n_v$$

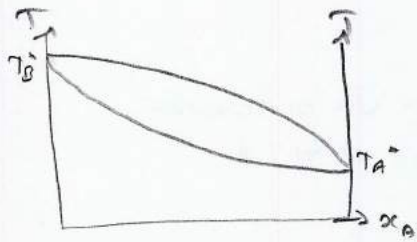
$$\Leftrightarrow \frac{n_l}{n_v} = \frac{y_A - x_A}{x_A - x_A} = \frac{n_v}{n_l}$$

Ainsi grâce au Th de l'horizontalité, on peut connaître la composi° de notre syst chimique.

(U14)

2) Distillat° simple

Exp: Distillat° simple Toluène + Acétone (50 mL + 50 mL) : chauffage dans indice de refract° au début du cours et à la fin du cours distillat°
Faire les schémas par retro et le regarder en direct.



Pour interpréter une distillat°, il faut considérer le diagramme liq-vap usbare. Au cours d'une distillat°, un mélange liq homogène de composés x_0 est chauffé. La vap qui se dégage de composition x_1 est condensée, correspondant à un mélange liq ⊕ riche en A, composé le ⊕ volatil (= distillat°).

RQ: Pour l'exp on peut faire une courbe d'étalement tq.

toluène	acétone	n
0	10	1
2	8	}
4	6	
⋮	⋮	⋮

et lors de la distillat° on en déduit la composition du mélange.

3) Distillat° fractionnée

exp: Toluène, acétone mais distillat° fractionnée + refracto
schéma de l'exp en retro.

(U14) Une distillat° fractionnée est une suite de distillat° simples : le mélange liq de composition x_1 est chauffé. La vapeur qui se dégage de composition x_2 est condensée.

Cette opération est effectuée dans une colonne à chapelet. La colonne, soumise à un gradient de °C et le siège d'une succession d'éq liq-vap générant un double mouvement ascendant de vap qui s'enrichit en le composé le ⊕ volatil A et descendant du liq qui s'enrichit en composé le ⊖ volatil B.

Le distillat correspond au liq recadré en tête de colonne (A pur) et le résidu au liq redout de la recadré chauffé (B).

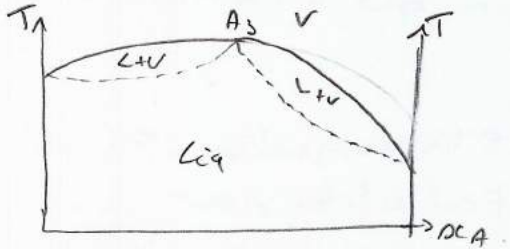
RQ: Pierre ponce permet de réguler l'ébullit°.

III MÉLANGE BINAIRE NON IDEAL

LC 10
③

Il peut arriver que certaines espèces issues d'un mélange soit stables
 => notion d'azeotrope.

(U17) Un pt azeotrope correspond à un extremum commun des courbes d'ébullit° et de rosée. Au niveau de l'azeotrope, le syst est monovariant.



— courbe de rosée
 --- courbe d'ébullit°

Au niveau de A_3 , le syst est monovariant
 En effet $\cdot X = 6 : T, P, x_A^V, x_B^V, x_A^L, x_B^L$

$\cdot Y = 5 : x_A^{V,P} + x_B^{V,P} = 1, A(g) \rightleftharpoons A(l), B(g) \rightleftharpoons B(l) \text{ et } x_A^V = x_A^L$

A pression fixée, l'ébullition d'un liq de composition azeotropique a lieu à °C cste

DS le cas d'une distillation à max du °C, le résidu est le liq azeot et le distillat

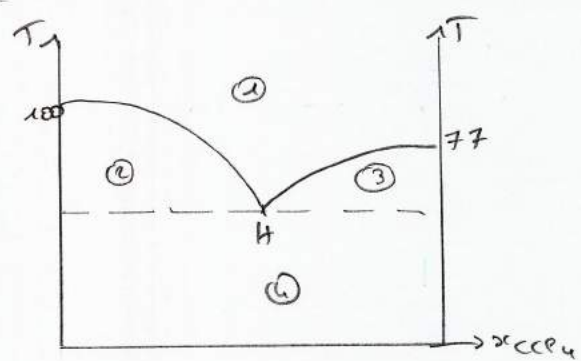
A (resp B) si $x_{A,initial} > x_{A_3}$ (resp si $x_{A,initial} < x_{A_3}$).

=> DS tous les cas, la présence d'un A_3 empêche une séparat° complète des constituants par distillat° fractionnée.

Transit°: Lors de l'étude que nous avons menée, la φ liq est homogène (mélange idéal de GP), la φ vap est homogène (mélange idéal de GP), elle peut être hétérogène ! (non miscible)

IV MÉLANGE HÉTÉROGÈNE

(U28) 1) Isé de H₂O / CCl₄



- ① : vapeur
- ② : vapeur + H₂O(l)
- ③ : vapeur + CCl₄(l)
- ④ : H₂O + CCl₄(l)

H est le pt hétéroazeotrope : c'est le seul pt du diagramme pour lequel les 3 φ co \exists : vapeur, H₂O(l) et CCl₄(l).

Au pt H, $\nu = 4$.

(U19) + recherche pour
retro 2) Application à l'hydrodistillation

L'hydrodistillation est la distillation de 2 liq non miscibles dont l'un est l'eau (l'autre est un liq orga non miscible à l'eau).

Par chauffage, la vapeur qui se dégage (à la T_c de l'hétéroazeotrope T_H) a la composition de l'hétéro-azeotrope de m que le distillat obtenu par condensation de cette vapeur.

Si le liq initial est \ominus riche en eau que l'hétéroazeotrope, le mélange distillé s'appauvrit en eau - le dispositif est utilisé pour éliminer l'eau d'un mélange réactionnel et provoquer un déplacement d'éq. \Rightarrow Dean-Stark

Si le liq est \oplus riche en eau que l'hétéroazeotrope, le distillat est \oplus riche en composé organique.
 \Rightarrow utilisé pour l'obtention des huiles.

LC 19: Oxydoreduction ✓

LC 19
(1)

Niveau: CPGE 1^{re} année

Biblio: - Toutin +
MSI

Pré-requis: • site d'eq

- Parleu
- Tles Spé

- Plan:
- I 2q rappels et compléments
 - 1) A Transfert électronique
 - 2) nb d'oxydation

 - II Piles électrochimiques
 - 1) Pile Daniell
 - 2) Potentiel d'oxydoreduction
 - 3) Prevision d'une réaction redox

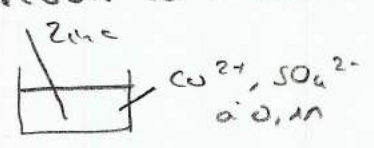
 - III Dosage iodométrique de l'O₂ de l'eau: méthode de Winkler
 - 1) Présentation
 - 2) Détermination de O₂ de l'eau

Intro:

I OO RAPPELS ET COMPLEMENTES

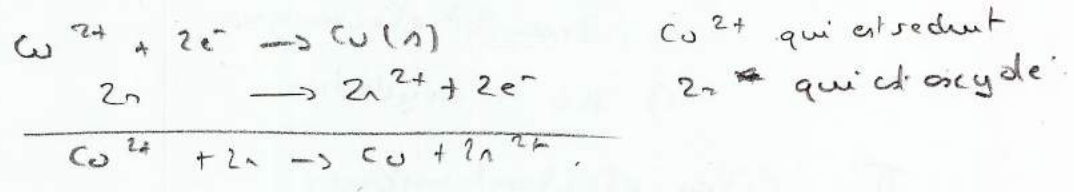
1) Transfert électronique

exp pour revoir la mise en évidence de réactions redox



obs: • perte de la couleur Cu^{2+}
 • Formation de Zn^{2+}
 car qd on rajoute $OH^- \Rightarrow$ format° d'un précipité.

Interpretat°:



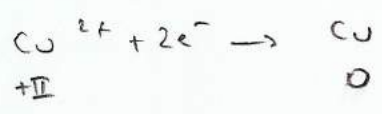
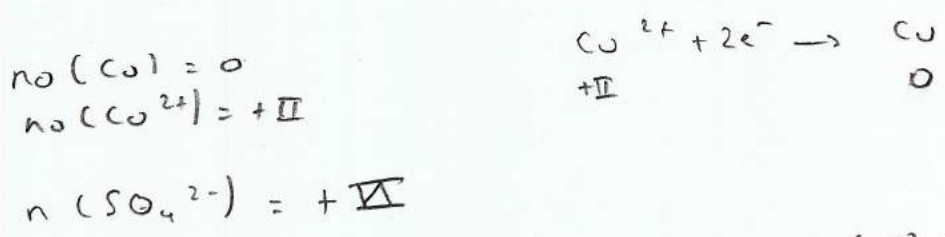
(T) \Rightarrow il y a donc eu une react° d'échange électronique entre le donneur d'un couple et l'accepteur d'un autre couple.

2) Nb d'oxydation

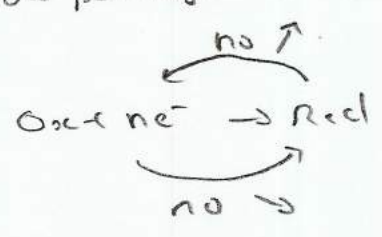
(T) : Il caractérise l'état d'oxydation d'un élém chimiq engagé ds un ion ou ds une molécule. Il s'agit de la charge que porterait un atome de cet élém si les e^- de chaque liaison étaient attribués à l'atome le \oplus électro \ominus

\Rightarrow une réaction d'oxydoreduct° étant une react° de transfert d' e^- , elle s'accompagne de la variat° du nb d'oxydat° de plusieurs élém chimiques.

ex:



Par convention $no(H) = 0$ $no(O) = -II$ $no(H) = +I$
 sauf pour peroxyde et H_2, O_2 .

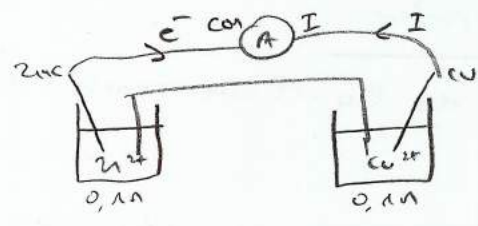


O.C.B.E.M.

II PILES ELECTROCHIMIQUES.

1) Pile Daniell

exp:



Obs: obs d'un courant \oplus .
 \Rightarrow courant va de Cu à Zn.

Interpretat°:

Cu : réaction de réduction = cathode ; borne \oplus
 $Cu^{2+} + 2e^- = Cu$
 Zn : react° d'oxydat° anode, borne \ominus
 $Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$

En:

On définit la différence de potentiel entre la cathode et l'anode \bar{e} étant:
 $U = V^+ - V^- \stackrel{ici}{=} 1,09V$.

(P)

représentation de la pile - $Zn/Zn^{2+} // Cu^{2+}/Cu$.

2) Potentiel d'oxydo-réduction.

(P) Une électrode est un conducteur métallique pouvant échanger des e^- avec la sol de laquelle elle plonge. Cet échange d' e^- à l'interface métal solut° conduit à une \neq de potentiel qu'on appelle potentiel d'électrode.
 \Rightarrow potentiel d'électrode de zinc ou de cuivre.

\bar{e} expérimental on ne peut que mesurer la \neq de potentiel entre 2 électrodes il n'est pas possible d'accéder directement à la valeur du potentiel d'électrode. On déf alors le potentiel d'électrode relativement à la demi pile constituée par l'électrode standard à hydrogène. et le potentiel est pris égal à 0V.

$$\Rightarrow E_{Zn} - E^{\circ}_{ESH} = E_{Zn} - 0 = E_{Zn}$$

En absence de courants nettes, le potentiel redox d'un couple est confondu avec le potentiel de l'électrode mettant en jeu le couple considéré. Il peut \bar{e} calculé à l'aide de la

formule de Nernst:

$$E_{ox/red} = E^{\circ}_{ox/red} + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{a_{ox}}{a_{red}} \right)^{n_{ox}}$$

$$\text{à } 25^{\circ}C : = E^{\circ}_{ox/red} + \frac{0,06}{n} \log \left(\frac{a_{ox}}{a_{red}} \right)^{n_{ox}}$$

$$\Rightarrow \begin{array}{l} Zn^{2+} / Zn : E_- = E_-^0 + \frac{0,06}{L} \log [Zn^{2+}] \\ Cu^{2+} / Cu : E_+ = E_+^0 + \frac{0,06}{2} \log [Cu^{2+}]. \end{array}$$

3) Prévision d'une réaction redox.

(5) Nous cherchons ici à prévoir le sens de laquelle une réaction redox peut avoir lieu de façon spontanée.

$$\begin{array}{l} ox_1 / red_1 \\ ox_2 / red_2 \end{array} \quad \begin{array}{l} \alpha_1 ox_1 + n e^- = \beta_1 red_1 \\ \beta_2 red_2 = \alpha_2 ox_2 + n e^- \end{array}$$

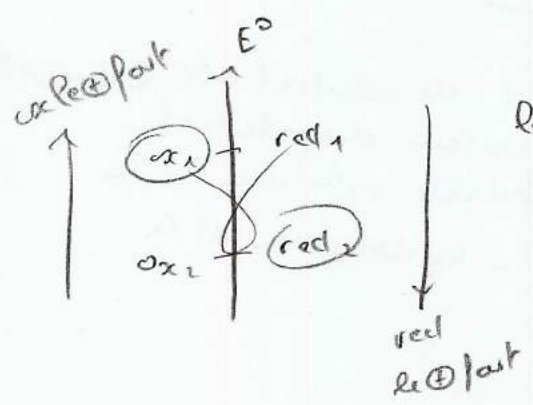
$$\Rightarrow K^0 = \frac{\alpha_2 ox_1 + \beta_2 red_2 = \beta_1 red_1 + \alpha_2 ox_2}{[red_1]^{\beta_1} [ox_2]^{\alpha_2}} \frac{[ox_1]^{\alpha_1} [red_2]^{\beta_2}}$$

A l'éq, on dit que la pile est morte (elle ne débite \oplus de courant).
Il n'y a plus de transport d'espèces à l'éq.

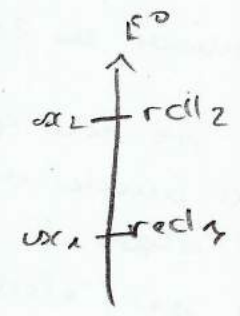
$$E_{req} = E_{req}$$

$$\Leftrightarrow E_1^0 + \frac{0,06}{n} \log(\dots) = E_2^0 + \frac{0,06}{n} \log(\dots)$$

$$\Leftrightarrow \log K^0 = \frac{n}{0,06} (E_1^0 - E_2^0)$$



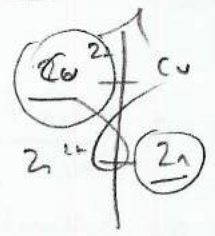
$\log K^0 > 0$
 $\Rightarrow K^0 > 1$
(règle du K)



$\log K^0 < 0$
 $\Rightarrow K^0 < 1$

$\Rightarrow K^0 \gg 10^4$: réaction totale

Cos de la pile Daniell :



\Rightarrow règle du K : = réaction totale!
 \Rightarrow cathode : potentiel le \oplus élevé
 \Rightarrow Cu

III DOSAGE IODOMETRIQUE.

L'oxydoréduction permet d'effectuer des dosages - permettant par exemple de contrôler la qualité d'une eau dans les sols.

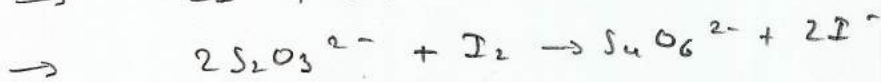
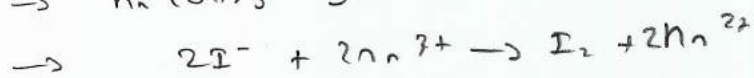
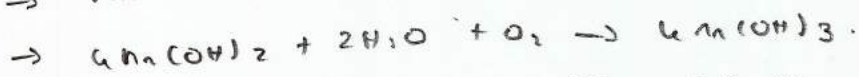
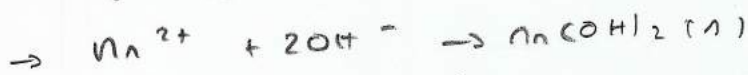
⇒ méthode de Winkler.

CC 19
3

1) Présentation.

On va doser la quantité de O_2 de l'eau avec KI .

Mais la réaction est tellement lente chimiquement, que l'on va passer par des étapes intermédiaires.



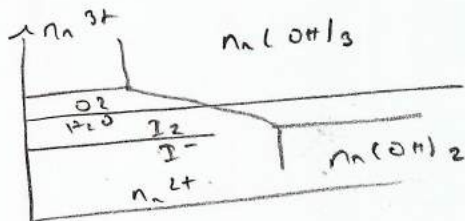
(chaque ml de manganèse + possible NaOH)

(Attente de 30 min)

(acidification du syst)

(rajout de KI)

(titrage !)



2) Dosage

$$\text{A l'eq, } n(O_2) = \frac{n(nM(OH)_3)}{4} = \frac{n(nM^{3+})}{4} = \frac{2n(I_2)}{4} = \frac{n(I_2)}{2} = \frac{n(S_2O_3^{2-})}{4}$$

$$\Rightarrow [O_2] = \frac{C_{S_2O_3^{2-}} V_{eq}}{4 V_{eau}} =$$

Normes d'eau potable : $[O_2]_{A_{O_2}} =$ mg/L.

Page No. ()

The first part of the question is to find the value of the expression...

Solution:

Let us assume that the value of the expression is 'x'. Then we can write...

By using the properties of logarithms, we can simplify the expression as follows...



Therefore, the value of the expression is...

Thus, the final answer is...

LC 20 : ✓ Détermination de costs d'équilibre (LC 20 ①)

Niveau: CPGE

Biblio: - BUP n° 629, 1980
• Porteur / URP par Cathex
• H-prepa chimie II
(line bleu).

Pré-requis: • redox
• aide / base
• précipitat°.

Plan: I Rappels sur les costs d'éq

II Différentes méthodes pour les déterminer

- 1) Par spectrophotométrie
- 2) Par dosages.

Intro:

I RAPPEL SUR LES COSTES D'EQUILIBRE.

(H) Considerons la espèce (A, B, C, D) en solut^o diluée et pouvant interagir selon l'équation:



On appelle quotient de réaction Q à T

$$Q = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

Lorsque l'équilibre est atteint, Q prend une valeur constante : cette valeur est appelée constante d'éq ; elle est indépendante de la façon dont l'éq est réalisée ; elle ne dépend, pour des espèces et un solvant donné, que de la T . Elle est notée $K^o(T)$ à T :

$$Q_{eq} = K^o(T) = \frac{[C]_{eq}^c [D]_{eq}^d}{[A]_{eq}^a [B]_{eq}^b}$$

Relation de Guldberg et Waage

Pour chaque réaction chimique (oxydo-réduction, acide-base, précipitation, ...)

(H) on peut définir une constante d'éq.

En fait on va regarder ≠ méthodes pour les déterminer !

II ± METHODES PR DETERMINER LES CSTES.

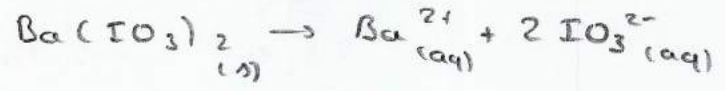
LC20
②

2) Par dosages (Sup)

a) Présentation

But: Détermination de la constante de solubilité de l'iodate de baryum.

Pour cela on va regarder l'équilibre suivant:



$$K_s = [\text{Ba}^{2+}] [\text{IO}_3^{2-}]^2$$

Pour créer $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$ on fait la manip suivante:

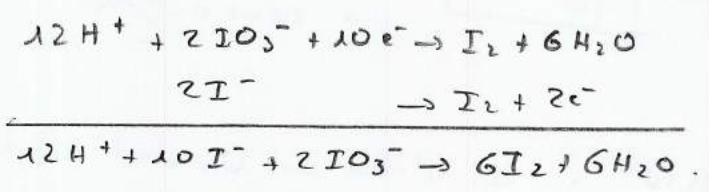
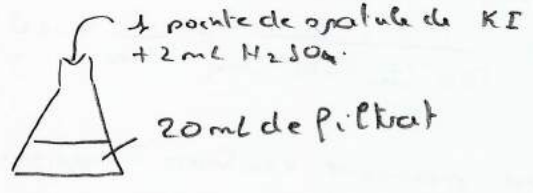
- introduire ds un becher de 500 ml, 100 ml d'eau, 100 ml nitrate de baryum (0,1N), 100 ml iodate de potassium (0,1N).
- mélanger avec un agitateur, pour précipiter le précipité (pdt 13ml)
- laisser decanter qdt 5min
- filtrer le tout.

Ainsi on a créé une solution saturée de $(\text{Ba}^{2+}, \text{IO}_3^-)$, dont on va analyser le p:Prat.

Pour calculer K_s , il va falloir déterminer les [C] ex vers Ba^{2+} , IO_3^{2-} .

Pour cela, on va utiliser la méthode des dosages.

b) Détermination de $[\text{IO}_3^-]$ par titrage indirect et colorimétrique



C'est cette réaction que l'on va doser avec du thio-sulfate de sodium 10^{-2} N. Pour effectuer ce dosage il faut savoir si elle est totale ou pas.

A l'éq on a égalité des potentiels d'où

$$E_1^0 + \frac{0,06}{10} \text{Poy} \frac{[\text{H}^+]^{12} [\text{IO}_3^-]^2}{[\text{I}_2]} = E_2^0 + \frac{0,06}{2} \text{Poy} \frac{[\text{I}_2]}{[\text{I}^-]^2}$$

$$\Leftrightarrow -E_1^0 + E_2^0 = -\frac{0,06}{10} \text{Poy} \frac{[\text{H}^+]^{12} [\text{IO}_3^-]^2}{[\text{I}_2]} + \left(\frac{0,06}{2} \text{Poy} \frac{[\text{I}_2]}{[\text{I}^-]^2} \right) \times \frac{5}{5}$$

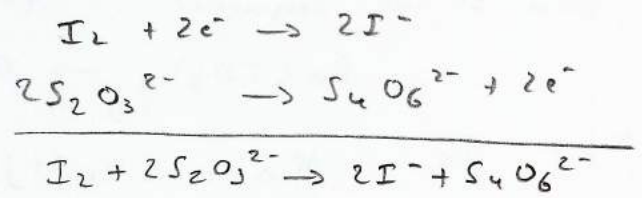
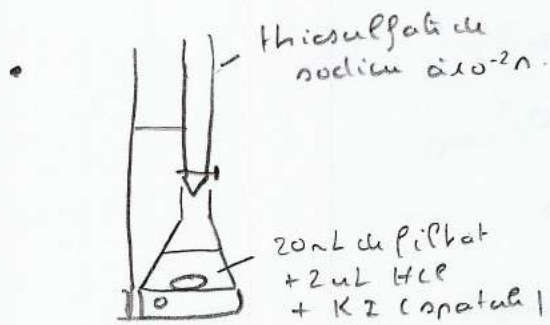
$$\Leftrightarrow E_1^0 - E_2^0 = -\frac{0,06}{10} \text{Poy} \frac{[\text{I}_2]^5 [\text{I}_2]}{[\text{I}^-]^{10} [\text{H}^+]^{12} [\text{IO}_3^-]^2} = \frac{0,06}{10} \text{Poy} K$$

$K^0 = 10^{97}$ avec $E_1^0 = 1,19 \text{ V/ESH}$ $E_2^0 = 0,62 \text{ V/ESH}$.

$\Rightarrow \bar{C} K^{\circ} \gg 10^3$, la react^o est quasi-totale et donc elle est utilisable pour un dosage.

RQ: • KI est en excès

• de les demi-react^o et a H^+ , donc la justification pour ajouter HCl.



A l'eq (avec thiodae) :

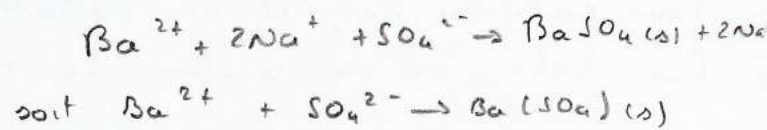
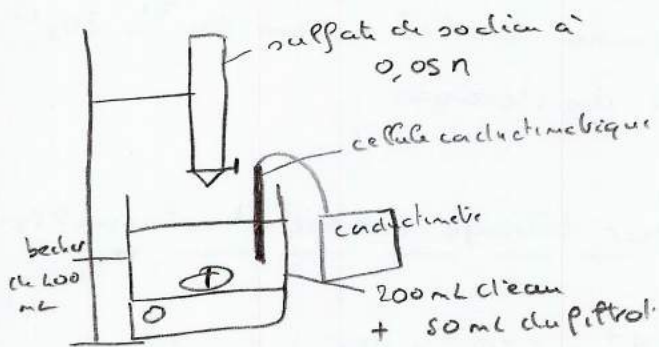
$$\frac{n_{S_2O_3^{2-}}}{2} = n(I_2)$$

Or $\frac{n(I_2)}{3} = n(IO_3^-)$

$\Rightarrow \frac{n_{S_2O_3^{2-}}}{2} = 3 n(IO_3^-)$

$\Rightarrow [IO_3^-] = C_2 = \frac{C_2 V_{2eq}}{6 V_1} = 5,9 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L} \quad (V_{eq} = 7,1 \text{ mL})$

c) Determination de $[Ba^{2+}]$ par dosage conductimétrique



Utilisation pour un dosage car

$$K^{\circ} = \frac{1}{C_{Ba^{2+}} J_{eq} [SO_4^{2-}]_{eq}} = \frac{1}{K_s} = 10^{10} \gg 10^3$$

RQ: • On utilise un important vol d'eau pour pouvoir réaliser l'approximat^o $V_{eau} + V_1 \gg V_2$ et faire l'approximat^o d'une dilut^o car ce st ds ce cas que st données les λ° .

$$\Lambda = 2 \lambda_{Ba^{2+}}^{\circ} [Ba^{2+}] + \lambda_{Na^+} [Na^+] + 2 \lambda_{SO_4^{2-}} [SO_4^{2-}]$$

Avant equivalence: SO_4^{2-} est devenu casonné. d'où

$$\Lambda = 2 \lambda_{Ba^{2+}}^{\circ} [Ba^{2+}] + \lambda_{Na^+} [Na^+]$$

$$= 2 \lambda_{Ba^{2+}}^{\circ} \left(\frac{C_1 V_1 - C_2 V_2}{V_1 + V_{eau} + V_2} \right) + \lambda_{Na^+} \left(\frac{2 C_2 V_2}{V_{eau} + V_1 + V_2} \right)$$

$$= 2 \lambda_{Ba^{2+}}^{\circ} \left(\frac{C_1 V_1}{V_{eau} + V_1} \right) + (\lambda_{Na^+} - \lambda_{Ba^{2+}}^{\circ}) \left(\frac{2 C_2 V_2}{V_{eau} + V_1} \right)$$

Donc Λ est bien def c' est une pet app' de V_{2V} (vase) et c' est $\lambda_{Na^+} < \lambda_{Ba^{2+}}$
 \Rightarrow pate \ominus .

LC 20
3

Après equivalence: $\Lambda = \lambda_{Na^+}^0 \left(\frac{2[SO_4^{2-}] V_{2V}}{V_e + V_1 + V_{2V}} \right) + 2\lambda_{SO_4^{2-}}^0 \left(\frac{V_{2V} - V_{eq}}{V_e + V_1 + V_{2V}} \right)$

d'où $\Lambda = V_{2V} \left(\frac{2\lambda_{Na^+}^0 [SO_4^{2-}] + 2\lambda_{SO_4^{2-}}^0}{V_e + V_1} \right) - 2\lambda_{SO_4^{2-}}^0 \frac{V_{eq}}{V_e + V_1}$

\Rightarrow pate \oplus .

A l'equivalence: $n_{SO_4^{2-}} = n_{Ba^{2+}} \Rightarrow [Ba^{2+}] = \frac{[SO_4^{2-}] V_{eq}}{V_1} = 0,019 n$
avec $V_{2V} \approx 1,92 L$

d) Determinat° de K_s

$pK_s = -\log([Ba^{2+}][IO_3^{2-}]) = 8,2$

Theorie : $pK_s = 8,9$

UPH NASTI (pour la theorie!)
 (Porten) + Theorie (Caban - Heric)
 et avec, les calculs et par
 tomber mais cela
 c'est des pites)

1) Par spectrophotometrie

But: Determiner la K_A du BBT par spectrophotometrie.

En effet, suivant les formes acides, basiques, neutres de BBT, on aura
 3 couleurs differentes (jaune, verte, bleue). Aussi, on pourra tracer
 par chaque couleur du BBT, $A = f(\lambda)$.

Forme acide: ($pH < pK_a$; $C \approx [H_2I^+]$) $\Rightarrow A_a = \epsilon_a C$

Forme basique: ($pH > pK_a$; $C \approx [I^-]$) $\Rightarrow A_b = \epsilon_b C$.

Forme neutre: (les 2 formes colorées co) \Rightarrow additivité des absorbances

$$\begin{aligned} A_n &= \epsilon_a [H_2I^+] + \epsilon_b [I^-] \\ &= \epsilon_a (C - [I^-]) + \epsilon_b [I^-] \\ &= \epsilon_a C + (\epsilon_b - \epsilon_a) [I^-] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow -A_a + A_n &= \epsilon_b [I^-] \\ -A_b + A_n &= \epsilon_a C + (\epsilon_b - \epsilon_a) [I^-] \\ &= \epsilon_a (C - [I^-]) = \epsilon_a [H_2I^+]. \end{aligned}$$



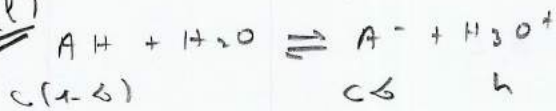
$$\Rightarrow K_A = \frac{[I_n^-][H_3O^+]}{[HIN]} = \frac{A_a + A_n}{P(\epsilon_b - \epsilon_a)} \times \frac{P(\epsilon_a - \epsilon_b)}{-A_b + A_n} 10^{-pH}$$

$$\Rightarrow K_A = \frac{A_n - A_a}{A_b - A_n} 10^{-pH}$$

$$\Rightarrow -pK_A = \log \left(\frac{A_n - A_a}{A_b - A_n} \right) - pH$$

$$\Rightarrow pK_A = pH - \log \left(\frac{A_n - A_a}{A_b - A_n} \right)$$

Autre Demo (Vkl)



où δ et ϵ faussé de dissociation de l'acide

→ $c = [AH] + [A^-]$

→ forme acide: $c \equiv [AH]$, $A_a = \epsilon_a \cdot c$

→ forme basique: $c = [A^-]$, $A_b = \epsilon_b \cdot c$

→ forme neutre: $A = P(\epsilon_b c \delta + \epsilon_a c (1-\delta))$

$$\Rightarrow A - A_b = P(\epsilon_b c (\delta - 1) + \epsilon_a c (1 - \delta))$$

$$A_a - A = P(\epsilon_a - \epsilon_b) c \delta$$

Or: $pK_a = pH + \log \frac{[AH]}{[A^-]} = pH + \log \left(\frac{1-\delta}{\delta} \right)$

$$\Rightarrow pK_a = pH + \log \left(\frac{A - A_b}{A_a - A} \right)$$

Biblio :

Classe : MPSE

Pré-requis : • oxydoreduction
 • dosage acide - base
 • précipitation
 • piles

Introduction : Un dosage potentiométrique est un titrage par réaction d'oxydoreduction.

Les élèves ont vu au préalable les titrages acido-basiques. Donc ils savent que pour réaliser une réaction d'oxydoreduction et un titrage, elle doit être rapide, totale, unique.

Ils savent également qu'une réaction d'oxydoreduction est la mise en commun d'un ou plusieurs e^- .

De \oplus , pour un dosage potentiométrique on a besoin d'électrodes. C'est ce que nous allons aborder maintenant.

10% de soude $0,1 \text{ M} \rightarrow \frac{0,1 \text{ M}}{0,06} = \frac{1}{6} \Rightarrow 10^{\frac{1}{6}}$ dans

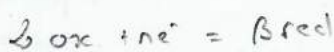
micro burette
 10 mL
 x 0,02 ← lecture
 vs
 20°C
 0,05 mL ← lecture

I

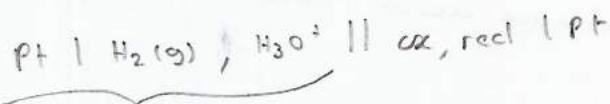
LES ELECTRODES

1) Potentiel de Nernst

Soit le couple redox



Si on pose β_a pile



La force électromotrice de cette pile est la ddp.

$$U = V_+ - V_- \quad \text{avec } V_+ = E_{(\text{ox}/\text{red})} = E_{(\text{ox}/\text{red})}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{a_{\beta_{ox}}}{a_{\beta_{red}}} \right)$$

$$E = V_+ = E_{(\text{ox}/\text{red})}^0 + \frac{RT}{nF} \ln 10 \log \frac{a_{\beta_{ox}}}{a_{\beta_{red}}}$$

↑
potentiel redox

0,06 à 25°C

Pour un dosage potentiométrique, on utilise 2 électrodes dont l'une est de mesure et l'autre de référence.

Si on considère cette pile, on voit que l'électrode de référence est l'électrode standard à hydrogène. Mais une telle électrode n'est pas réalisable.

C'est pourquoi on utilise d'autres électrodes de référence. Quant à l'électrode de mesure, elle est prise en pot de la react° de titrage et des ions en solution.

De ce fait, il y a plusieurs types d'électrodes.

2) Les différents types d'électrode

(2)

Pour effectuer un dosage potentiométrique, on a besoin de 2 électrodes.

- une électrode de référence (potentiel est) (comme de ddp)
- une électrode de mesure.

de telle sorte que les électrodes ne subissent pas en compétition avec la réaction de titrage.

De \oplus et \ominus 3 types d'électrode: suivant le conducteur métallique et des espèces oxydantes et réductrices considérées.

a) Électrode de 1^{ère} espèce

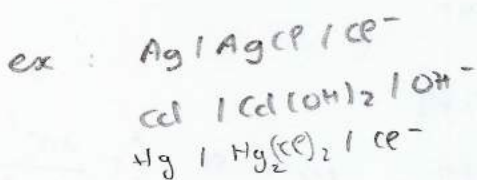
Cela désigne soit:

- un métal plongeant ds une solution contenant ses ions formant ainsi la demi-pile = électrode attaquable.
 M^{n+} / M ex: électrode de cuivre, de Fer = électrode attaquable.
 = métal oxydable
- une lame de platine (ou d'or) plongeant ds une solution contenant l'une des formes réduites ou oxydées d'un couple, l'autre lame étant un gaz barbotant ds la solution.

b) Électrode de 2^{ème} espèce

Le métal est recouvert d'un composé insoluble: échange des ions avec l'électrolyte, des e^- avec le métal par le biais d'une $1/2$ réaction redox.

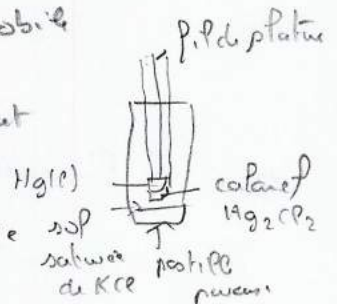
chaîne: métal attaquant | composé insoluble | solution



\rightleftharpoons redox
 \rightleftharpoons ion mobile

électrode au chlorure d'argent

électrode au calomel saturée



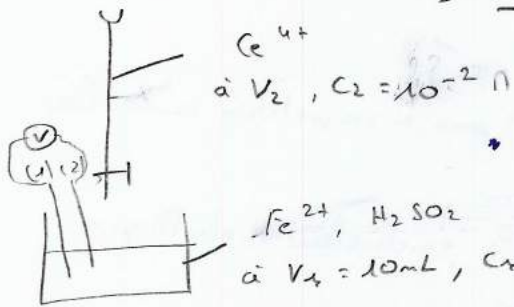
c) Électrode de 3^{ème} espèce

Elle est constituée d'un métal inattaquable (platine) trempant ds une solution contenant simultanément les formes oxydées et réduites d'un couple redox.

Travail: Pour faire les dosages, il faudra bien prendre les électrodes adéquates.

II DOSAGES DES IONS FER (+II) PAR LES IONS CERIUM (+IV)

1) Principe du dosage



$$E_1^0 = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 = 0,64 \text{ V de } H_2SO_4$$

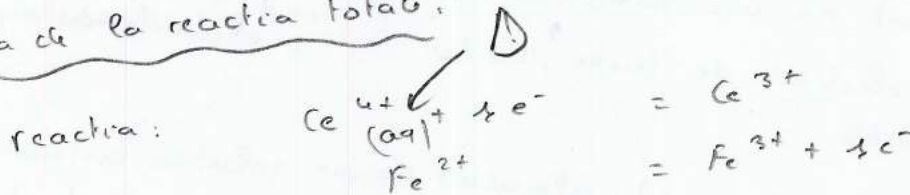
$$E_2^0 = E_{Ce^{4+}/Ce^{3+}}^0 = 1,44 \text{ V de } H_2SO_4$$

- (1): electrode de mesure: electrode de Platine (car toutes les entités redox sont solubles)
 (2): electrode de reference: electrode au calomel saturé avec $E_{ECS} = 0,25 \text{ V}$ est

R.Q.: on se met a solution acide pour ne pas avoir precipitat^o de Fe^{2+} avec OH^- .
 • Dire que Ce^{4+} c'est cher

But: Mesurer $\Delta E = E_{Pt} - E_{ECS} = f(V_{mesure} Ce^{4+})$

Verification de la reaction totale.



$$\Delta_r G = -RT \ln K = -F E_{Ce^{4+}/Ce^{3+}}^0 + F E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0$$

$$\Rightarrow K = 10^{\frac{1}{0,059} (E_{Ce^{4+}/Ce^{3+}}^0 - E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0)} \approx 10^{14}$$

\Rightarrow reaction totale, donc OK pour le titrage.

Exp: Faire le dosage et noter ce que l'on obtient à cause de la courbe

courbe symétrique à cause des coeff stoechiométriques

2) Exploitation de la courbe pour calculer $[Ce^{4+}]$

A l'équivalence: $n_{Fe^{2+}} = n_{Ce^{4+}}$

$$C_1 V_1 = C_2 V_{2eq}$$

$$C_2 = \frac{C_1 V_1}{V_{2eq}} = 10^{-2} \text{ n } (= \frac{10^{-2} \cdot 10}{10})$$

Incertitudes: $U_{balance} = \sqrt{2 \times (U_{peseuse})^2 + U_{tolerance}} = \sqrt{2 \times \left(\frac{2 \times 0,1}{\sqrt{12}}\right)^2 + \left(\frac{2 \times 0,05}{\sqrt{3}}\right)^2}$

ou $U = 0,1 \text{ mL}$

$$U_{pipette} = \frac{2 \times 0,02}{\sqrt{3}} = 0,023 \text{ mL}$$

d'où $\Delta C_4 = C_4 \sqrt{\left(\frac{U_{burette}}{V_{2eq}}\right)^2 + \left(\frac{U_{pipette}}{V_1}\right)^2} = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$

(3)

D'où $C_4 = 1,00 \cdot 10^{-2} \pm 0,04 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$

$E_{ECS} = 0,25$ 3) Exploitation de la courbe pour E particuliers

• $V_2 = 0 \text{ mL}$: en toute rigueur la solution contient que Fe^{2+} . Néanmoins il y a une très faible quantité de Fe^{3+} due à la réduction des O_2 dissous.

• $V_2 \in]0, V_{2eq}[$, \oplus faut exprimer le potentiel pour le couple $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$ qui est le couple en excès :

$$E = E^\circ_{\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}} + 0,06 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

$$[\text{Fe}^{3+}] = \frac{C_2 V_2}{V_2 + V_4} \quad \text{et} \quad [\text{Fe}^{2+}] = \frac{C_1 V_1 - C_2 V_2}{V_2 + V_4} = \frac{C_1 (V_{2eq} - V_2)}{V_2 + V_4}$$

d'où $E = E^\circ_{\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}} + 0,06 \log \frac{x}{1-x}$ avec $x = \frac{V_2}{V_{2eq}}$

Pour $V_2 = \frac{V_{eq}}{2}$ soit $x = 0,5$, $E = E^\circ_{\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}}$

$J_{\text{thio}}^\circ = 0,64 \text{ V}$ soit $E^\circ_{\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}} = 0,673 \text{ mV}$. (compte : $E^\circ = 4,23 \text{ V}$)
 écart dû à la présence de $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$ qui est un réducteur métallique.

Pour $V_2 = V_{2eq}$: on est à l'équilibre donc d'une part $[\text{Fe}^{2+}] = [\text{Ce}^{4+}]$ et d'autre part $[\text{Fe}^{3+}] = [\text{Ce}^{3+}]$

$$E = E_1^\circ + 0,06 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Ce}^{4+}]}$$

$$= E_2^\circ + 0,06 \log \frac{[\text{Ce}^{4+}]}{[\text{Ce}^{3+}]}$$

$E_{\text{courbe}} = 0,572 \text{ mV}$

d'où $2E = E_1^\circ + E_2^\circ \Rightarrow E = \frac{E_1^\circ + E_2^\circ}{2} = 822 \text{ mV}$

Pour $V_2 \in]V_{2eq}, \infty[$, pour E utiliser du couple en excès soit :

$$E = E^\circ_{\text{Ce}^{4+} / \text{Ce}^{3+}} + \frac{0,06}{1} \log \frac{[\text{Ce}^{4+}]}{[\text{Ce}^{3+}]}$$

$$[\text{Ce}^{4+}] = \frac{C_4 V_2 - C_4 V_{2eq}}{V_2 + V_4} \quad [\text{Ce}^{3+}] = \frac{C_4 V_{2eq}}{V_2 + V_4}$$

soit $E = E^\circ_{\text{Ce}^{4+} / \text{Ce}^{3+}} + 0,06 \log (x-1)$ avec $x = \frac{V_2}{V_{2eq}}$

Pour $V = 2V_{29}$ soit $n = 2$ ou a :

$$E = E^{\circ}_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}} = 1420 \text{ mV}$$

contre

$$E = 1170 \text{ mV}$$

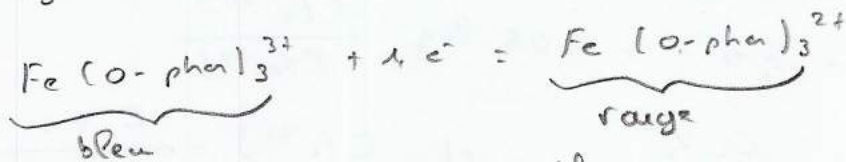
$$E_{\text{thé}} = 1440 \text{ mV}$$

Le résultat est loin de la valeur tabulée car l'électrode est soumise à un potentiel mesuré

3) L'indicateur coloré

En milieu acide / base, pour les titrages on peut utiliser un indicateur coloré. dont le changement de couleur survient avec l'équivalence.

Pour l'orthophénantroline ferreuse est bien pour ce dosage car son changement de couleur est pour $E^{\circ} = 1,1 \text{ V}$ tq.



Pour ce dosage, on passe du rouge au bleu.

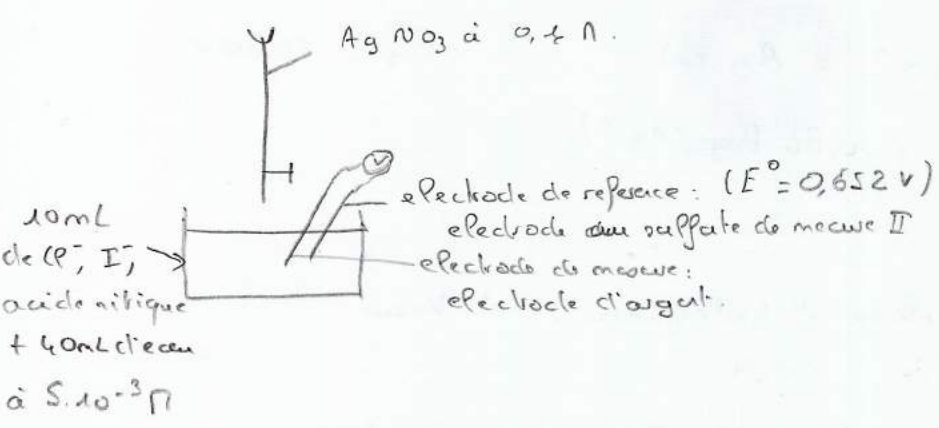
Mais en utilisant cet indicateur, le dosage sera légèrement modifié puisque une partie du titrant servira à doser l'indicateur coloré c'est pourquoi on l'utilise à très faible quantité.

Travail : Dans ce dosage potentiométrique, on a pu déterminer la [C] du nitrate soluble et déterminer des E° de \pm couples.

Maintenant on va voir qu'un dosage potentiométrique permet également de déterminer des constantes d'équilibre.

III DOSAGES DES HALOGENURES PAR AG+

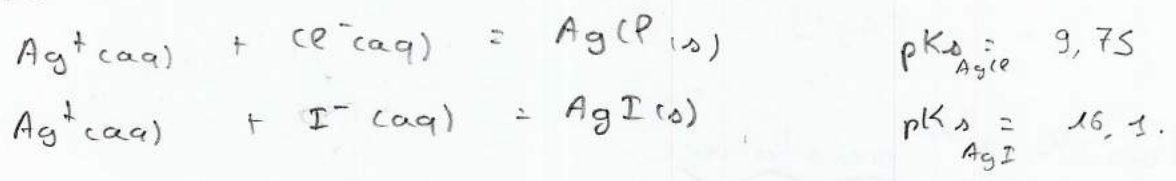
1) Qq infos sur le dosage



RQ: l'eau ajoutée ne change pas la quantité de matière à doser et assure une bonne immobilité des électrodes. Par contre elle modifie les [C] des espèces de la S_écher de ce potentiel.

*

On va capiter les réactions :



Par rapport au pK_s, on voit que les 2 pK_s st éloignés les uns et autres donc on s'attend à avoir 2 "sauts de potentiel".

De ⊕, étant donné que les réactions ont la même stoechiométrie et pK_{s, AgCl} < pK_{s, AgI} alors ΔAgCl > ΔAgI donc AgI précipite avant AgCl.

* RQ sur l'électrode: on pourrait utiliser pour l'électrode de référence, l'électrode au calomel saturé. Il faudrait utiliser un alliage pour pas que le KCl saturé, situé de l'électrode, réagisse avec Ag⁺ pour former un précipité de l'électrode.

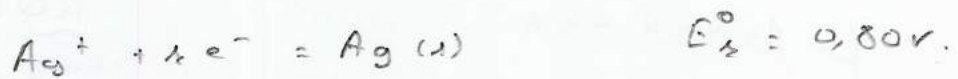
Ainsi le but du TP est de suivre l'évolution de la différence de potentiel entre les électrodes en fonction du volume versé de AgNO₃.

Soit $\Delta E = E_{\text{Ag}^+} - E_{\text{ESM}} = f(V_{\text{AgNO}_3})$
avec $E_{\text{ESM}} = 0,652 \text{ V}$.

Avant

2) Determination des potentiels à l'équilibre

Avant de réaliser la courbe obtenue, on va déterminer les 2 potentiels à l'éq des 2 réactions de précipitation. sachant que l'électrode d'argent donne



$$\text{soit } E = E_1^0 + 0,06 \log [\text{Ag}^+].$$

et en posant :

- V_m le vol de mélange d'halogénures, et V_{eau}
- C_I la $[\text{KI}]$
- V et C_{Ag} le vol et la $[\text{AgNO}_3]$ ajoutée.
- $[\text{Ag}^+]$.

Pour la 1^{ère} précipitation :

$$[\text{KI}]_i = \frac{V_m C_I}{V_m + V_{\text{eau}}} \quad [\text{Ag}^+] = \frac{K_{\text{AgI}}}{[\text{I}^-]}$$

$$[\text{I}^-]_{\text{restant}} = \frac{V_m C_I - C_{\text{Ag}} V}{V_m + V + V_{\text{eau}}}$$

au 1^{er} pt équivalent on a ajouté autant d'ions Ag^+ qu'il y avait d'ions I^- donc $[\text{Ag}^+] = [\text{I}^-] = (K_{\text{AgI}})^{1/2}$

$$\text{d'où } E_{1\text{eq}} = E_1^0 + 0,06 \log (K_{\text{AgI}})^{1/2} = 0,317 \text{ V}$$

courbe : $E = -528 \Rightarrow 124$

Pour la 2^{ème} précipitation :

$$[\text{NaCe}]_i = \frac{V_m C_{\text{Ce}}}{V_m + V_{\text{eau}}} \quad [\text{Ag}^+] = \frac{K_{\text{AgCe}}}{[\text{Ce}^-]}$$

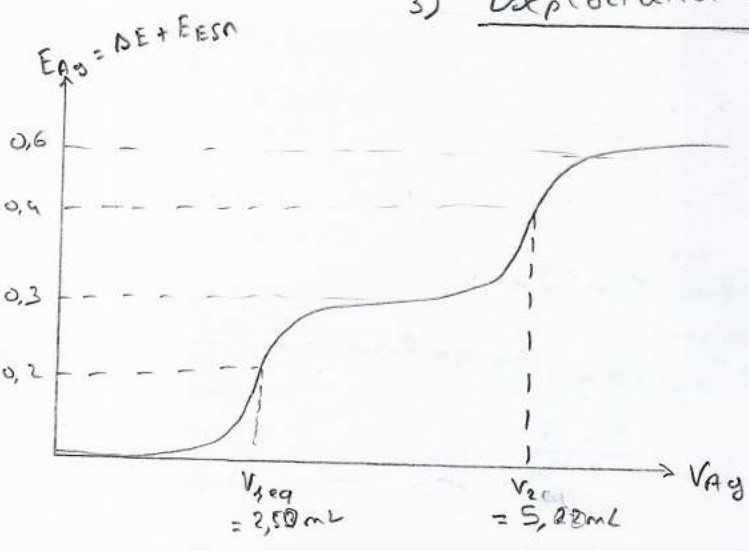
$$[\text{Ce}^-]_{\text{restant}} = \frac{V_m C_{\text{Ce}} - C_{\text{Ag}} (V_m - V_{\text{eau}})}{V + V_{\text{eau}} + V_m}$$

au 2^{ème} pt équivalent, on a ajouté autant d'ions Ag^+ qu'il y avait d'ions Ce^- donc $[\text{Ag}^+] = [\text{Ce}^-] = (K_{\text{AgCe}})^{1/2}$

$$\text{d'où } E_{2\text{eq}} = E_1^0 + 0,06 \log (K_{\text{AgCe}})^{1/2} = 0,507 \text{ V.}$$

3) Expectation de la courbe

(5)



$$U_{\text{electre}} = \frac{2x}{\sqrt{12}}$$

$$U_{\text{tol}} = \frac{2 \times 0,05}{\sqrt{3}}$$

Pour la 1^{ère} equivalence:

$$V_{1eq} = 2,50 \text{ mL}$$

$$\text{d'où } C_{KI} = \frac{V_{eq1} \cdot C_{Ag}}{V_0} = \frac{2,50 \cdot 0,4}{10} = 0,0250 \text{ mol/L}$$

$$U_{\text{burette}} = \sqrt{2(U_{\text{electre}})^2 + (U_{\text{tolerance}})^2} = \sqrt{2\left(\frac{2 \times 0,02}{\sqrt{12}}\right)^2 + \left(\frac{2 \times 0,05}{\sqrt{3}}\right)^2} = 0,06 \text{ mL}$$

$$U_{\text{pipette}} = \frac{2 \times 0,02}{\sqrt{3}} = 0,023 \text{ mL}$$

$$\text{d'où } \Delta C_{KI} = C_{KI} \cdot \sqrt{\left(\frac{U_{\text{burette}}}{V_{eq1}}\right)^2 + \left(\frac{U_{\text{pipette}}}{V_0}\right)^2} = 0,000603 \text{ mol/L}$$

$$\Rightarrow C_{KI} = (0,0250 \pm 0,0006) \text{ mol/L}$$

Pour la 2^{ème} equivalence:

$$V_2 = 5,00 \text{ mL} \Rightarrow V_{2eq} = 5,00 - 2,50 = 2,50 \text{ mL}$$

$$\text{d'où } C_{NaCl} = \frac{V_{2eq} \cdot C_{Ag}}{V_0} = \frac{2,50 \cdot 0,4}{10} = 0,0250 \text{ mol/L}$$

$$\Delta C_{NaCl} = \Delta C_{KI}$$

$$\Rightarrow C_{NaCl} = (0,0250 \pm 0,0006) \text{ mol/L}$$

→

Pour la 1^{ère} équivalence:

$$E = E^{\circ}_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} + 0,06 \log [\text{Ag}^+]$$

À la 1/2 équivalence: $E = E^{\circ}_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} + 0,06 \log \frac{K_{\text{AgI}}}{[\text{I}^-]}$

$$\text{d'où } K_{\text{AgI}} = \frac{[\text{I}^-]}{2} \cdot 10^{\frac{E - E^{\circ}}{0,06}}$$

$$= \frac{5 \cdot 10^{-3}}{2} \cdot 10^{\frac{24 \cdot 10^{-3} - 0,8}{0,06}} = 2,5 \cdot 10^{-16}$$

$$\text{d'où } pK_{\text{AgI}} = 15,5$$

Incertitude due à ma volume équivalent, due sur ma lecture

de E. Ici se prends $\Delta E = 0,003 \text{ V}$.

d'où erreur de $\frac{0,003}{0,06} = 0,05 = 5\%$ d'où $pK_{\text{AgI}} \in [14,82; 16,38]$

Pour la 2^{ème} équivalence:

$$E = E^{\circ}_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} + 0,06 \log [\text{Ag}^+]$$

à la 1/2 équivalence: $E = E^{\circ} + 0,06 \log \frac{K_{\text{AgCl}_2}}{[\text{Cl}^-]^2}$

$$\text{d'où } K_{\text{AgCl}_2} = \frac{[\text{Cl}^-]^2}{2} \cdot 10^{\frac{E - E^{\circ}}{0,06}}$$

$$= \frac{5 \cdot 10^{-3}}{2} \cdot 10^{\frac{372 \cdot 10^{-3} - 0,8}{0,06}} = 1,8 \cdot 10^{-10}$$

$$\Rightarrow pK_{\text{AgCl}_2} = 9,73$$

$$pK_{\text{Cl}_2} \in [9,26; 10,24]$$

→ solution f , ϕ potentiel mesuré pour Fe^{2+}/Fe^{3+} 0,02.

→ précipitat° de AgI direct avec la 1^{re} goutte

→ incertitude faible: car volume f soit 10^{-4} ou 10^{-2}
classé prend x et pt de la courbe.

→ react° de précipitat°: $AgI \rightarrow Ag^+ + I^-$

→ $\boxed{4V_1 = (2V_2)_{eq}}$. $\log \frac{x}{1-x}$

→ incertitude: gradient° et $V_{tolerance} = V_{fabriguot}$
↑
négligeable
/° à la gradient°.

→ en théorie, on a des équilibres.

→ rappeler Nernst, ϕ besoin: ES \uparrow mercure
+ rappeler pour f_w et à mesure de ϕ électrodes mercure
~~pour~~

→ ϕ parler de l'indicateur coloré (le passer pour la conclusion).

→ électrode d'argent: éclat terne
platine:

→ égalité des potentiels: avec Nernst pour Fe^{2+}/Fe^{3+}
 ϕ oublier Ag^+

→ dosages: calculer les concentrat°

→ $\boxed{pH_{1/2} = 4,12 \Rightarrow 5 \phi}$.

2^{ème} charge :

reacti° de précipitat° qui a une charge négative avec redox.

et a peut avoir pAg. (analogie avec pH)

concentrat° de $[Ag^+]$ \Rightarrow top d'activités à 200

\Rightarrow donc a part avec ce sont de solé. AB.

\rightarrow acide / base \Rightarrow charge potentielle c'est plus à voir des ions

CC 22 Cinétique homogène V

①

Niveau : NPSE

- Biblio :
- Manip : 100 manip de chimie générale et analytique, Reppecht
 - Partie théorique : Pasten de Buchete.
 - Hachette + P.S. Murphy (dépot 2002)

Plan :

I La vit en cinétique

- 1) Vit de formation et de disparition
- 2) Vitesse de réaction

II Ordre de réaction

- 1) Définition
- 2) Détermination des ordres
 - a) Méthode des vitesses initiales.
 - b) Méthode d'intégration
 - c) Méthode de détermination de l'ordre.
 - d) Cas de I^- de $S_2O_8^{2-}$

III Loi d'Arrhenus.

- 1) k_a °C
- 2) Loi d'Arrhenus
- 3) Énergie d'activation.

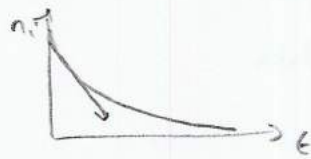
Intro :

I VITESSE EN CINÉTIQUE

1) Vit de format° et de disparition.

Soit n_i la quantité de matière d'un réactif ou d'un produit.

réactifs:

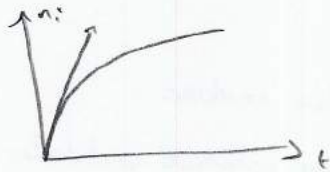


vitese de disparit° des réactif

$$v_i = - \frac{dn_i}{dt} \quad \text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$$

(coeff directeur de la tangente)

produits:



vitese de format° des produit

$$v_p = \frac{dn_i}{dt}$$

2) Vitesse de réaction.

DEF: C'est la vitesse temporelle de l'avancement ξ , $v = \frac{d\xi}{dt}$

$$\text{avec } n_i(t) = n_i(0) + \nu_i \xi$$

(ν_i : coeff stoechiométrique algébrique)

DEF: Vitesse vol de la réaction: $v = \frac{1}{\nu} \frac{d\xi}{dt}$

Or si le réacteur est isochore alors

$$v = \frac{1}{\nu} \frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{\nu} \frac{d \left(\frac{n_i(t) - n_i(0)}{\nu_i} \right)}{dt} = \frac{1}{\nu_i} \frac{d \frac{n_i(t)}{\nu}}{dt} = \frac{1}{\nu_i} \frac{dn_i}{dt}$$

mol. L⁻¹s⁻¹

II ORDRE DE REACTION

1) Definition.

Soit une reaction chimique $aA + bB = cC + dD$

On dit qu'une reaction admet un ordre si on peut en dire que la vitesse est de la forme $v = k[A]^p[B]^q$

avec k = est de vitesse (depend que de $^{\circ}C$)

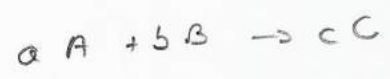
p = ordre partiel 1° a A

q = " " B

$p+q$ = ordre global de la reaction.

2) Determination des ordres

a) methode des vitesses initiales



Mesurer C lors d'une fois que A et B ont mis en contact

$$v_0 = \frac{1}{c} \frac{d[C]}{dt} = k[A]_0^p [B]_0^q = \frac{[C]_0}{t_0}$$

$$\Rightarrow k v_0 = k k + b p_1 [A] + b p_2 [B]$$



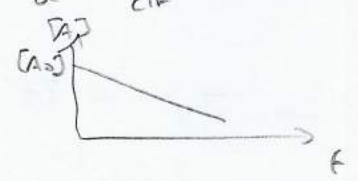
On peut varier [A] + q que [B] = est
 \Rightarrow on trouve le coeff b .

b) methode d'integration



ordre 0

$$v = - \frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = k \Rightarrow [A] = -kt + [A]_0$$

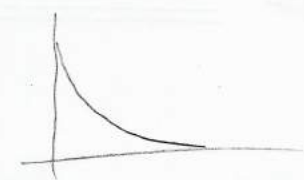


ordre 1

$$v = - \frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = k[A]$$

→ 1^{er} methode: $\frac{d[A]}{dt} + R a [A] = 0$ EDH à coefficient

$$\Rightarrow [A] = [A]_0 e^{-R a t}$$



→ 2^{eme} methode: (Separation des variables).

$$\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]} = - \int_0^t a R dt \Rightarrow R \frac{[A]}{[A]_0} = - a R t$$

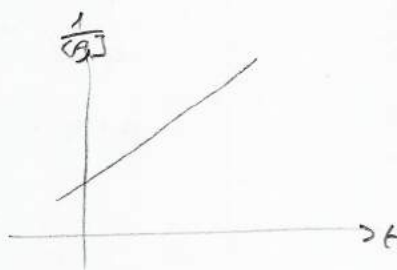
$$t_{1/2}: [A]_{t_{1/2}} = \frac{[A]_0}{2} \Rightarrow t_{1/2} = \frac{\ln 2}{a R} \quad (\text{indpt de } [A]_0)$$

arc 2:

$$v = - \frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = R [A]^2$$

Separat^o des variables:

$$\int_{[A]_0}^{[A]} - \frac{d[A]}{[A]^2} = \int_0^t a R dt$$



$$\Rightarrow \frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = a R t$$

$$t_{1/2}: \frac{1}{[A]_0/2} - \frac{1}{[A]_0} = a R t_{1/2} \Rightarrow t_{1/2} = \frac{1}{a R [A]_0}$$

c) Degenerescence de l'arc

Si $[A] \gg [B]$ alors $[A] \approx \text{cte}$ donc

$$v = R [A]^p [B]^q \approx \text{const} [B]^q \text{ avec } R_{app} = R [A]^p$$

⇒ l'ordre apparait donc q .

Methode generale: methode d'isolent d'ord walel de degenerescence de l'arc

d) Application: I⁻ de S₂O₈²⁻

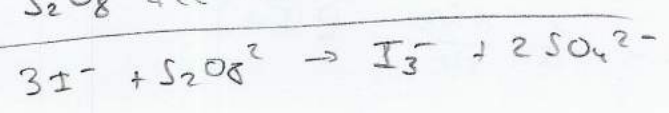
Dat: ouine Pa reactia, ici par spectrophotometrie car produit colore et determination de $t_{1/2}$ et ordre de la reactia.

RQ: les bones [C] et des resplide p 202. pas entre il faut $t = 20 \text{ min} = 1200 \text{ s}$.
Theorie de l'ordon de ...

deux reactia:



reactia:



$$v = k [I^-]^2 [S_2O_8^{2-}]^2$$

Or ici $[I^-] \gg [S_2O_8^{2-}]$ méthode de détermination

$$v = k_{app} [S_2O_8^{2-}]^2 \quad (3)$$

Supposons que la réaction soit d'ordre 2 :

$$v = - \frac{d[S_2O_8^{2-}]}{dt} = k_{app} [S_2O_8^{2-}]^2$$

$$\Rightarrow k_{app} \frac{[S_2O_8^{2-}]}{[S_2O_8^{2-}]_0} = -k_{app} t \quad (1)$$

Or ici spectre et d'après la loi de Beer Lambert :

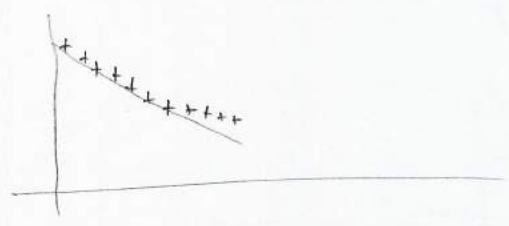
$$\left. \begin{aligned} A_t &= \epsilon l [I_3^-]_t \\ A_{\infty} &= \epsilon l [I_3^-]_{\infty} = \epsilon l [S_2O_8^{2-}]_0 \end{aligned} \right\} [I_3^-]_t = [S_2O_8^{2-}] \frac{A_t}{A_{\infty}}$$

De plus : $[S_2O_8^{2-}] = [S_2O_8^{2-}]_0 - [I_3^-]_t = [S_2O_8^{2-}]_0 \left(1 - \frac{A_t}{A_{\infty}}\right)$

$$\Rightarrow (1) \text{ devient : } k_{app} \left(1 - \frac{A_t}{A_{\infty}}\right) = -k_{app} t$$

Donc tracer $k_{app} \left(1 - \frac{A_t}{A_{\infty}}\right) = f(t)$

ordre 2 qui au début de la réaction !



Exer : $k_{app} = 6,078 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ $r^2 = 0,997 \Rightarrow \text{ordre 2}$

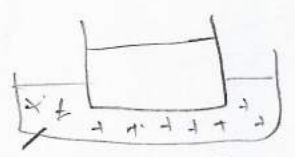
$$\Rightarrow k = k_{app} [I^-]_0 = k_{app} [I^-]_0 = 6,08 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

(⊕ détermination de k_{app})

LOI D'ARRHENIUS

1) La °C

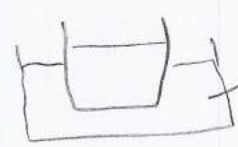
Exer :



eau glacée + glaçons



°C ambiante



eau chaude

+ ds chaque bécher : 10 ml de $S_2O_8^{2-}$ ($a \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$)
10 ml de I^- ($a \cdot 10^{-1} \text{ mol/L}$)

RQ: on peut également préciser la ciné (Chimie TS Hahette, Duruphy)
mais la réaction est un peu trop rapide...

⇒ vitesse \oplus ou \ominus rapide suivant la $^{\circ}\text{C}$.

2) Loi d'Arrhenius

R dépend de la réaction ; et de la $^{\circ}\text{C}$ suivant la loi :

$$R(T) = A e^{-E_a/RT}$$

A : facteur pré-exponentiel

E_a : Energie d'activation : $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$.

3) Détermination de E_a (par deux températures)

Théorie : même réaction mais à des $^{\circ}\text{C} \neq$.

$$R_1 = A e^{-E_a/RT_1}$$

$$R_2 = A e^{-E_a/RT_2}$$

$$\frac{R_1}{R_2} = e^{-\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)}$$

$$\Rightarrow R_1 \frac{R_2}{R_2} = + \frac{E_a}{R} \left(-\frac{1}{T_1} + \frac{1}{T_2} \right)$$

$$\Rightarrow E_a = \frac{R R_1 \frac{R_2}{R_2}}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}}$$

LC 23 : Evolution et équilibre chimique

Niveau : CPGE

Biblio : - BUP

LC 23
①

Pré-requis :
• Grandeurs thermodynamiq.
• potentiels chimiq.
• Thermo

• Porteur
• Toute l'Un ou Chimie I ou II
• PC-PC+ : Livre de UHP.

Plan I Prérogatives

- 1) Cste d'éq
- 2) Loi d'act° des masses
- 3) Cstere d'évolut° spontanée
- 4) Loi de Van't Hoff

II Influence des paramètres ext. T et P

- 1) °C
- 2) P

III Influence de la capact° du syst

- 1) Effet de la dilution
- 2) Introduction d'un corps actif (act)

Intro : On va regarder ce que signifie et par quelles relat° il est de pui - On s'intéressera ensuite à un équilibre que l'on perturbe par un chgt d'une des variables en jeu (T°, pression, constituants)

I PROCESSIONNES

1) Cste d'éq.

(H) Considérons le processus A, B, C, D en sol dilués et pouvant réagir selon l'équation :



on appelle quotient de réaction Q tq.

$$Q = \frac{a_c^c a_D^d}{a_A^a a_B^b} = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} = \frac{\prod a_i^{v_i}}{\prod a_i^{v_i}}$$

(Tout en un exercice)

a) Loi de Van't Hoff.

CC23
②

Relation de Gibbs-Helmholtz: $\frac{d}{dT} \left(\frac{\Delta_r G^\circ}{T} \right) = - \frac{\Delta_r H^\circ}{T^2}$

Or $\Delta_r G^\circ(T) = -RT \ln K^\circ(T)$.

d'où $\frac{d}{dT} (-RT \ln K^\circ) = - \frac{\Delta_r H^\circ}{T^2}$

$\Leftrightarrow \frac{d \ln K^\circ}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2}$

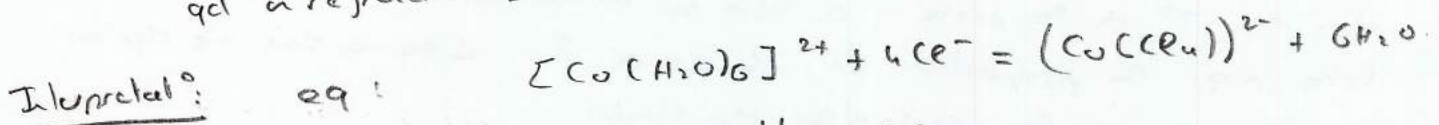
\Rightarrow l'effet de la $^\circ C$ sur la constante d'eq est due à la signe de l'enthalpie standard de réaction; regardons sur l'effet.

II INFLUENCES DES PARAMETRES EXT: T et P.

1) T

Exe p: Porteur sur le cuivre

Obs: qd on chauffe \Rightarrow vert pomme $(CuCl_2)^{2-}$
qd on refroidit \Rightarrow bleu $(Cu(H_2O)_6)^{2+}$



ici $\Delta_r H^\circ > 0$: endothermique.

- état initial: $Q = K^\circ(T)$
- Après perturbation; le quotient ne change pas: $Q' = Q$.
ici $\Delta_r H^\circ > 0$.

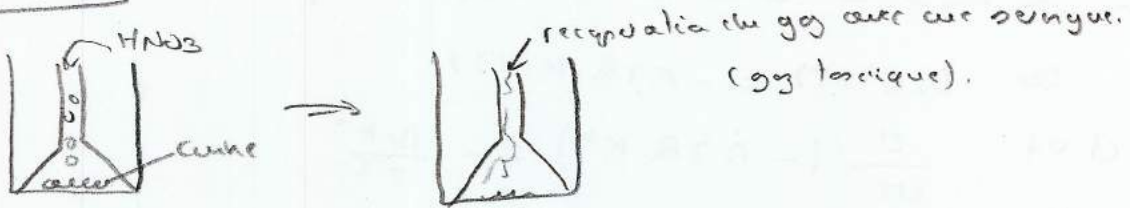
1^{er} cas: si $T' > T \Rightarrow K^\circ(T') > K^\circ(T)$.
2^{em} cas: si $T' < T \Rightarrow K^\circ(T') < K^\circ(T)$.

- $K^\circ(T') > K^\circ(T) = Q = Q' \Rightarrow Q' < K^\circ(T')$.
 \Rightarrow sens direct: vert pomme.
- $K^\circ(T') < K^\circ(T) = Q = Q' \Rightarrow Q > K^\circ(T')$
 \Rightarrow sens retour: bleu.

Loi de modulation: une \uparrow de $^\circ C$ entraîne un déplacement d'eq ds le sens endo ie ds le sens qui s'oppose à l'PT de $^\circ C$.

2) Pression

Exp BUP 879



observations: qd on presse la seringue, on voit que la couleur devient ⊕ Paccie!

Interpretat:

• équilibre: $2\text{NO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$

$$K^\circ(T) = \frac{P_{\text{N}_2\text{O}_4}}{(P_{\text{NO}_2})^2} \quad P^\circ = \frac{x_{\text{N}_2\text{O}_4}}{(x_{\text{NO}_2})^2} \frac{P^\circ}{P}$$

• éleuat^o de P $\Rightarrow Q' < Q$.

• T ne varie pas: $K^\circ(T') = K^\circ(T)$

• $Q' < Q = K^\circ(T) = K^\circ(T') \Rightarrow$ évolut^o de le sens direct!

BUP: La couleur est ⊕ Paccie, car la [C] de diacétyde d'azote ↑ rapidement. Si l'a attend qq sec qui un nouvel eq s'établit à la new pression et à la T^o de la pièce, a obs un éclaircissement du mélange. Cela mq la proportion de cristal a ↑. L'eq a donc été déplacé de le sens de la production du cristal.

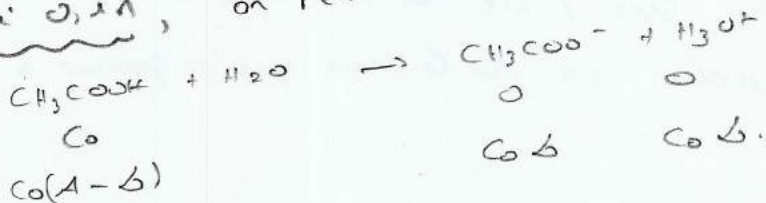
Conforme à la loi de Le Chatelier: une ↑ de pression provoque un déplacement de eq de le sens de la ↓ de la quantité de matière gazeuse, à °C cste.

III INFLUENCE DE LA COMPOSITION DU SYST

1) Effet de la dilution

exp: acide acétique avec de l'eau.

* exp à 0,1 N, on mesure le pH et on détermine Q tq:



$$Q_{0,1} = \frac{(C_0 \delta)^2}{C_0(1-\delta)} = \frac{C_0 \delta^2}{1-\delta}$$

$$\text{avec } \alpha = \frac{10^{-pH}}{C_0} \quad (Lc23) \quad (3)$$

* On rajoute de l'eau, donc c'est comme si on repassait l'acq avec $C_0 = 0,01$.

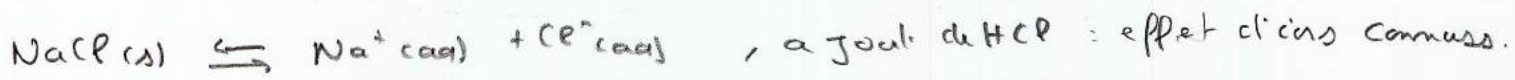
Poser jusqu'acide-base.
(pre-observation):

$$C_{0,0,1} < C_{0,1} \Rightarrow Q_{0,0,1} > Q_{0,1}$$

Conclusion: l'équilibre sera d'autant \oplus déplacé vers la droite que δ sera grand, que C_0 sera faible. \Rightarrow Loi de dilut^o d'Ostwald.

RQ: on peut également rajouter de l'acide chlorhydrique, mais cette fois-ci sans retour.

3) Carose actif:



Solution saturée de NaCl ds des tubes à essai; ajout de HCl: précipité.

Chauffage au bec bunsen: dissolut^o; ajout d'eau: dissolut^o.

- eq: $Q = K_s = [Na^+][Cl^-]$
- on rajoute de $Cl^- \Rightarrow Q' > Q, \uparrow T.$
- $K^{0'} = K^0 = Q < Q' \Rightarrow K^{0'} < Q' \Rightarrow$ sans retour.

100

1000

10000

100000

1000000

10000000

100000000

1000000000

10000000000

100000000000

1000000000000

LC26: Optimization de synthèse industrielle

LC26
①

Niveau: CP

Biblio: UHF, PC-PC+

Porteur

Bup 879.

Line TS vives

Le Neplede.

Pre-requis:

Plan: I Problématique de la synthèse industrielle

1) Optimisation

2) Ess de la synthèse de l'ammoniac

II Etude thermodynamique

1) Influence de la T

2) Influence de la pression

3) Influence de l'ajout ou du retrait d'un constituant.

III Etude cinétique

1) Influence de la T

2) Influence de la catalyse.

Intro: Pb: comment obtenir au bas γ de la synthèse de l'ammoniac?

I PB DE LA SYNTHÈSE INDUSTRIELLE

1) Optimisation

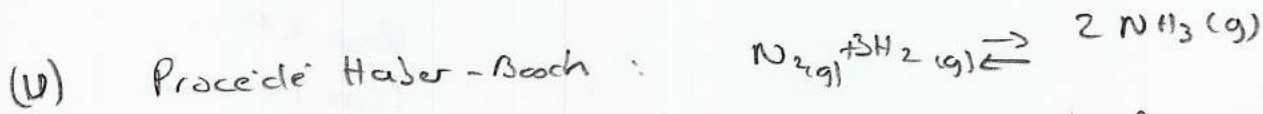
Transformation des objets et énergies naturelles pour les amener à un état mieux adapté à nos besoins.

- qualité
- transport (produire les réactifs sur place)
- γ
- rapidité
- respect environnement
- risque • reproductibilité

} \Rightarrow coût.

2) Exe de la synthèse de l'ammoniac.

Ammoniac : (nb propriétés) sort d'agrois, permet de voir d'autres espèces organiq car NH_4^+ acide le \oplus part NH_2^- base le \oplus part.



variable : $\nu = X - Y$
 X : paramètres indépendants
 Y : relations reliant X

$X = 5$: $P, T, P_{NH_3}, P_{N_2}, P_{H_2}$
 $Y = 2$: $K^0(T) = \frac{P_{NH_3}^2 P^{0L}}{P_{N_2} P_{H_2}^3}$, $P = P_{NH_3} + P_{N_2} + P_{H_2}$

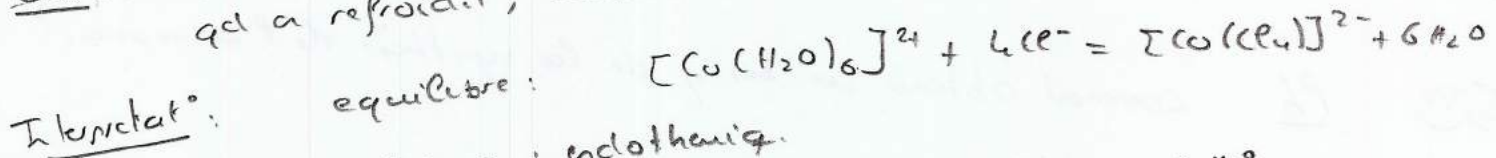
$\Rightarrow \nu = 3$ \Rightarrow toujours P, T, P_i et pour connaître optimiser cette synthèse.

II ETUDE THERMODYNAMIQUE

1) Influence de la °C

• Exp : Parleur avec les \neq C du cuivre.

Obs : gel a chauffé, couleur vert pâle ($Cu(Ce_4)^{2-}$)
gel a refroidit, couleur bleu ($Cu(H_2O)_6^{2+}$)



Ici $\Delta_r H^0 > 0$: endothermique.

donc d'après la loi de Van't Hoff :

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta_r H^0}{RT^2}$$

\rightarrow si $T \uparrow \Rightarrow dT > 0 \Rightarrow d \ln K > 0 \Rightarrow$ déplacement de la vers \rightarrow

\rightarrow si $T \downarrow \Rightarrow dT < 0 \Rightarrow d \ln K < 0 \Rightarrow$ déplacement vers le sens \leftarrow .

(Méthode de UPh :

① : état initial est un état d'éq $Q = K^0(T) = \frac{[Cu(Ce_4)]}{[Cu(H_2O)_6][Ce^-]^4}$

② : Après perturbation, à quelques charges pas $Q' = Q$.

Van't Hoff $\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta_r H^0}{RT^2}$, $\Delta_r H^0 > 0$

1^{er} cas : $T' > T \Rightarrow K^0(T_1') > K^0(T)$

2^{em} cas : $T' < T \Rightarrow K^0(T_2') < K^0(T)$

③ $K^0(T_1') > K^0(T) = Q = Q' \Rightarrow Q' < K^0(T_1')$
 \rightarrow vers \leftarrow : (vert pâle)

$$K^{\circ}(T_2') < K^{\circ}(T) = Q = Q' \Rightarrow Q' > K^{\circ}(T_2') \Rightarrow \text{vers 2: bfen.}$$

LC 24
②

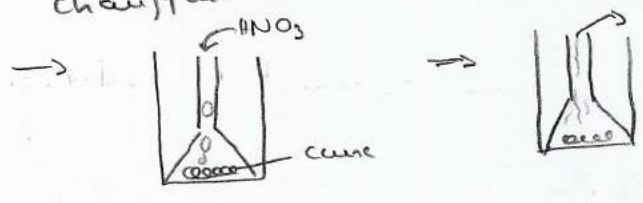
(U) Pour la synthèse de l'ammoniac: A 298 K $\Delta_r H^{\circ} < 0$

- ① : A l'état initial, état d'éq $\Rightarrow K_{eq}^{\circ} = Q(T)$
- ② : Après perturbation, le quotient réactionnel reste inchangé $Q = Q'$
- ③ : mais d'après la loi de Van't Hoff $\hat{c} \Delta_r H^{\circ} < 0$ et si $T \uparrow$ alors $K^{\circ}(T') < K^{\circ}(T)$.
- ③ : $K^{\circ}(T') < Q' \Rightarrow$ le syst évolue de la vers retour \Rightarrow La thermod propose de \rightarrow la °C pour T le 2.

2) Influence de la pression

Exp: BOP 879.

\rightarrow prendre 2 seringues, une pour le nitrate. Boucher l'embout en le chauffant avec une bougie (vérifier que cela passe au bout "sac")
 \rightarrow récupérer le gaz avec une seringue aiguille et le mettre de la seringue bouchée.



Observation: Influence de la pression: qd on augmente ou la seringue on voit qu'il devient "rouge"

Interprétation: EI: équilibre:

$$K^{\circ}(T) = \frac{\alpha_{N_2O_4}}{(\alpha_{NO_2})^2} = \frac{P_{N_2O_4} / P^{\circ}}{(P_{NO_2} / P^{\circ})^2}$$

$$K^{\circ}(T) = \frac{\alpha_{N_2O_4}}{(\alpha_{NO_2})^2} \frac{P^{\circ}}{P}$$

- élévation de P $\Rightarrow Q' = \frac{\alpha_{N_2O_4}}{(\alpha_{NO_2})^2} \frac{P^{\circ}}{P'} < Q$
- $\hat{c} T$ varie pas $\Rightarrow K^{\circ}(T') = K^{\circ}(T)$
- $Q' < Q = K^{\circ}(T')$ $\Rightarrow Q' < K^{\circ}(T') \Rightarrow$ évolut° de la vers direct! vers 1. favorat° de N_2O_4 .

Pour la synthèse de l'ammoniac:

* EI $K^{\circ}(T) = Q = \frac{P_{NH_3}^2 P^{o_2}}{P_{N_2} P_{H_2}^3} = \frac{\alpha_{NH_3}^2 P^{o_2}}{\alpha_{N_2} \alpha_{H_2}^3} \frac{P^{o_2}}{P^2}$

- * P $\uparrow \Rightarrow Q'(T) < Q(T)$
avec $K^{\circ}(T') = K(T)$
- * $Q' < K^{\circ}(T')$ \Rightarrow vers direct.

Pour la synthèse, a doit \uparrow la pression pour avoir de l'ammoniac
 mais cela nécessite un coût important

CC 11
 2

3) Influence de l'ajout d'un constituant

Pour la synthèse de l'ammoniac:

$\left. \begin{array}{l} \text{ajout} \\ \text{diagonale} \end{array} \right\} \rightarrow$

$\left. \begin{array}{l} \text{gas inerts} \\ \text{ } \end{array} \right\} \rightarrow$

(T, p) est : $Q' \geq K^0(T')$ \Rightarrow pas retour
 (T, V) est : syst n'évolue pas
 (T, V) est : pas direct
 ...

Loi de modulation : l'ajout d'un constituant déplace l'éq des G sans que tend à le casser.

III ETUDE CINÉTIQUE

1) Influence de P_a °C

Plus c'est chaud, plus c'est rapide mais coût énergétique et pour certains transform^s cela \rightarrow la cte d'éq.

exp: KI + persodisulfate, \bar{n} [c], mais a des °C \neq
 (7 Re S, Hachette) (bain eau chaude, froide, ambiant).
 \oplus P_a °C est grande et \oplus la react^o se fait rapidement.

2) Catalyse

exp: le permanganate, enregistreur éventuelle avec catalyseur et sans catalyseur.
 \Rightarrow catalyseur \uparrow P_a est de réaction, n'intervient pas ds l'équation bilan,
 et utilise de petites quantités; pb de recouvert^o à la fin

LC 26 Corrosion humide des métaux

(2026)
(1)

Niveau: PSI

Pré-requis: Courbe I-E
diag potentiel-pH

Biblio: (1): Tec & doc, Lavoisier
(jeune): Chimie Sup
PSE* - PSE

(2): Chimie 2^{ème} année PC-PC
H - prépa

(3): Des essrs de la famille
recherche Tatire Danielle

Plan: I Etude théorique de la corrosion

- 1) Nature de la corrosion. (T, H)
- 2) Etude thém. (T, H)
- 3) Etude critique (T).

II Facteurs influençant la corrosion

- 3) Piles de corrosion avec des électrodes \neq .
- 1) Effet de surface
- 2) Effet de [C].

III Protection contre la corrosion.

- 1) Protection métallique.
- 2) Protection physique
- 3) Anode sacrificielle.

Info: (#): Chaque année, la corrosion humide provoque la destruction d'environ 150 millions de tonnes de fer ou d'acier, soit \approx le prix de la production mondiale ! Les esq éco st désastreuses : au coût de remplacement des pièces corrodées, s'ajoute celui des arrêts de fonctionnement nécessaires à leur chgt ou à leur réparation. La protect^o du fer et de l'acier est \oplus généralement de tous les métaux corrodables et donc un obj prioritaire.

I ETUDE THEORIQUE DE LA CORROSION

1) Nature de la corrosion.

(T) Corrosion d'un métal : oxydation de ce dernier sous l'influence de réactifs gazeux ou aq.

(#) Elle est dite sèche qd les agents oxydants ne st pas en sol et elle est dite humide, ds le cas contraire



On peut remarquer que ds cette react° de corrosion, le métal M se retrouve sous sa forme originale qu'il avait ds les micelles à partir desquels il a été élaboré.

2) Etude thermodynamique.

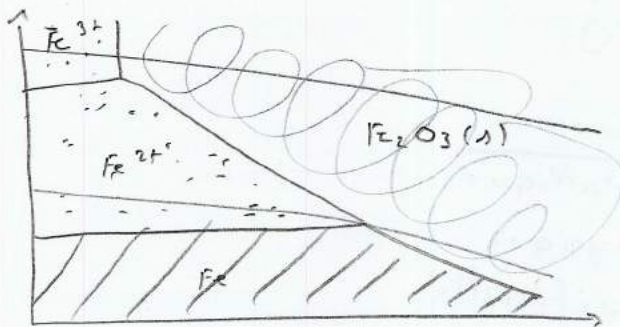
(T) L'étude thermod de la corrosion humide se fait par l'intermédiaire des diagrammes potentiel-pH, c'est les cathod° et:

→ pour les [C] des espèces solubles: prise à 10^{-6} mol/l

→ les 4 cathodes envisagées st les O_2 stables et assurent une protect° du métal c'est l'agresseur de la solut° aqueuse.

Etude du fer!

(H):



□ domaine de corrosion: où l'attaque du métal est thermodynamiquement possible et conduit à des espèces solubles ou perméables, ce qui permet la poursuite de l'oxydat° du métal.

▨ domaine d'immunité: où toute attaque du métal est thermodynamiquement impossible car le métal est l'espèce stable ds ce domaine.

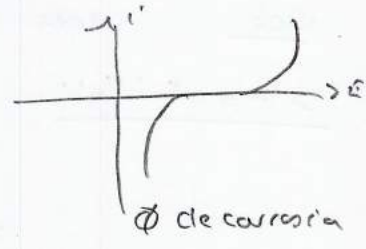
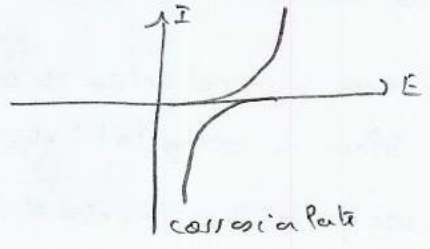
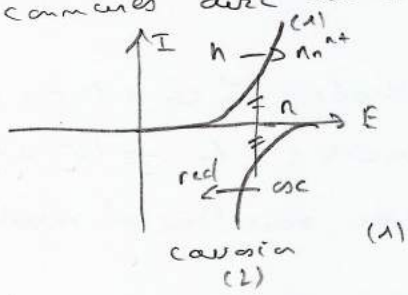
▩ domaine de passivité: où une attaque du métal est thermodynamiquement possible mais où l'oxyde forme constitue une couche imperméable qui rend une attaque ultérieure impossible.

3) Etude cinétique

(T) Rappelez que une react° thermodynamiquement possible peut ne pas se produire si sa vitesse est trop faible, autrement dit la corrosion thermodynamiquement possible est cinétiquement défavorable.

Condition cinétique de corrosion

Un métal est corrodé si sa courbe d'oxydatⁿ anodique admet des valeurs de v communes avec une courbe de reductⁿ sur un autre métal.



(2)

PT de Polarisation par (1) :

Les 2 électrodes étant en contact et le \bar{n} potentiel v . Par ailleurs, le courant d'oxydatⁿ (1) est = au courant de reductⁿ (2), à valeur absolue. (la quantité d'électricité cédée par la reactⁿ (1) est la même que la quantité d'électricité acceptée par (2) et ceci pour n'importe quelle durée).

Il en résulte que le potentiel du pt n est appelé potentiel mixte car c'est le potentiel commun des 2 métaux en contact. Or l'équivalent est égal au potentiel de corrosion.

II FACTEURS INFLUENÇANT LA CORROSION.

1) Effet de surface

Exp: Cou^{sup} de une boîte de pétri et clou torche.
agar-agar de Des sacs de la poudre verte.

Interprétatⁿ: (H):
 • $Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^-$
 • $2H_2O + 2e^- \rightarrow 2HO^- + H_2$
 } réaction d'une micro-pile.

\Rightarrow régions anodiques si nt la tête et la pointe du clou. Par rapport au reste du clou, ces 2 zones ont été soumise à des carbantes méca supplémentaires dues à l'écrouissage ce qui les a rendus sensibles à la corrosion.

2) Effet de [CJ]

Exp: (rou ds un tube à encre avec agar-agar (= pile d'Evans).

Obs: rose à la surface, bleu à profondeur

Interpretation:

rose : réduction de O_2 = cathode : $\frac{1}{2} O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow 2HO^-$

bleu : oxydatⁿ du fer = anode : $Fe \rightarrow 2e^- + Fe^{2+}$

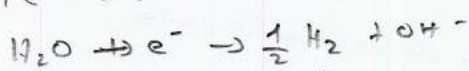
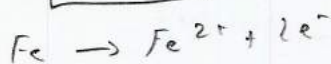
\Rightarrow oxydatⁿ et reductⁿ ont lieu simultanément au sein des zones \neq .

Ici c'est le gradient de [CJ] et O_2 qui détermine la nature électrochimique des 2 zones du tube à encre : la région cathodique est celle où la [CJ] et O_2 dissous est le \ominus forte, la zone anodique est celle où la [CJ] et O_2 est le \ominus faible.

3) Piles de corrosion avec des électrodes \neq

(T) Très souvent ds l'industrie, les pièces métalliques sont constituées de métaux \neq liés entre eux : il suffit que ces métaux soient en contact avec l'eau pour réaliser une pile.

exp: (T) :



\Rightarrow corrosion du fer.

\Rightarrow c'est le \ominus électropositif donc le \ominus réducteur qui s'est oxydé!

\Rightarrow pour protéger un métal, il faut le relier à un autre métal \ominus électropositif que lui!

III

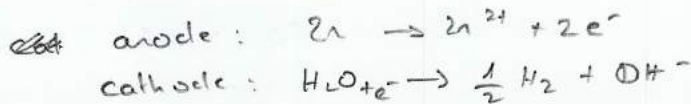
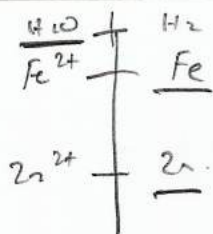
PROTECTION CONTRE LA CORROSION

1) Protection métallique

(T) :



Choix d'un métal \ominus électro \ominus : c'est le cas du zinc et l'eau par le biais de galvanatⁿ (la couche superficielle de zinc, sur le fer est déposée par l'électrolyse de l'équivalent d'électrolyse).



CC
3

2) Protection physique

(7)
 → protection par une pellicule de peinture. Cette couche doit être adhérente et recouvrir tout le métal. La protect^o dure aussi longtemps que la couche de peinture perdure.

3) Anode sacrificielle

Excp: Boîte de Peñi avec un clou à fer recouvert de magnésium ou zinc.

Interpretat^o:

Peñi est à la cathode : siège d'une réact^o de reduct^o.



⇒ Peñi se corrode, zone d'immunité du Peñi
 ⇒ protect^o cathodique.

Zinc est à l'anode et va de s'oxyder.



⇒ casemat^o de zinc = anode sacrificielle.

RQ: Bien entendu la protect^o du fer sera cassée parce que l'anode en zinc aura été entièrement consommée.

LC 27. Stereochimie

✓

LC 27
①

Niveau: CP

Biblio: H-Prosa I, PCSE (line wt)

Pré-requis:
- osmères
- représentat° des molécules
(Oan, Newman, ...)

• PCSE: tout en Un.

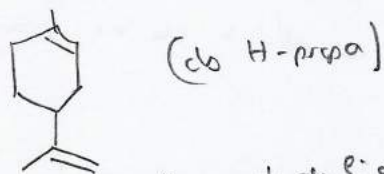
Plan: I Capriguation

- 1) Def
- 2) Descripteurs stereochemiques
- 3) Enantiomerie
- 4) Diastereoisomère

II Conformations a) Def.

- 1) molécule d'éthane
- 2) molécule du cyclohexane

Intro: Faire sentir Pe (+) Emacère et (-) Emacère
et mq au tableau sa représentation tq:



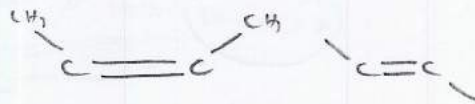
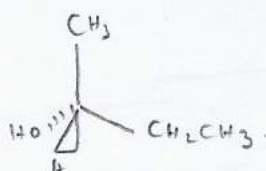
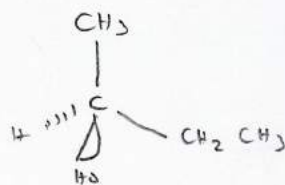
odeur du citron et de l'orange

- ⇒ il y a bien qq chose qui les ≠ !
⇒ stereochemie de capriguation!

I CONFIGURATIONS

1) Definitions

exc:



⇒ molécules in formule brute, isomères, juste l'arrangement spatial qui change

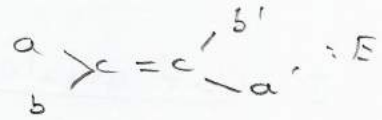
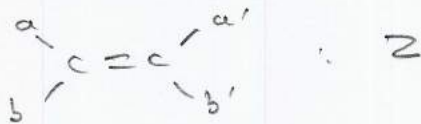
DEF (H): La configuration d'une molécule ou constituant chiral est la disposition de ses atomes de l'espace, pas leur ordre des classes qui ne \neq que par des rotat° autour de liaisons simples.

2) Descripteurs stéréochimiques

→ pour les doubles liaisons: carbones ne partent pas les 4 substituants.

$a > b, a' > b'$ avec

$a \neq b$ et $a' \neq b'$



→ pour les simples liaisons: carbone avec 4 substituants \neq = carbone asymétrique

regle de CIP: (rappelez les règles) et à faire sur l'axe de départ puis avec 2 carbons...

ex du numéro égal.

⇒ on voit que la molécule a 2 configurat° possibles avec 1 carbone asymétrique chiral & a dit qu'elle est énantiomère!

3) Enantiomères

→ chiralité (H): désigne la prop d'un objet de ne pas être superposable à son image ds un miroir plan.

1 seul carbone asymétrique: chiral
1 plan de symétrie: achiral.

→ relat° d'énantiomérie: (H).

→ propriétés des énantiomères: (T)

- \bar{n} prop scalaires
- prop vectorielles \neq : activité optique, pouvoir rotatoire.

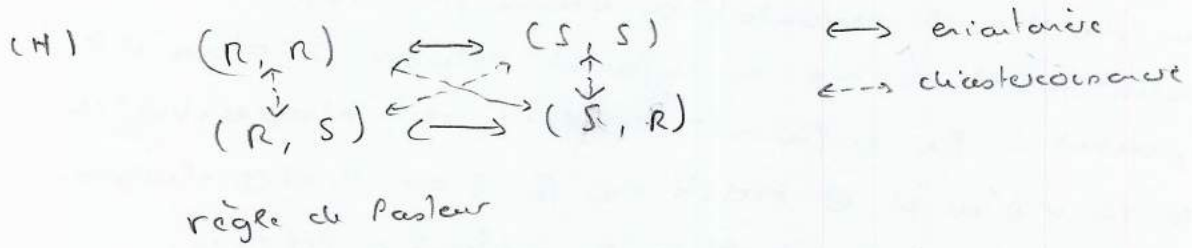
revenir sur la chiralité

4) Diastereoisomers

CC
(2) 27

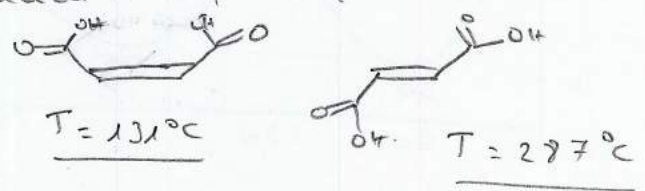
→ def: (H): 2 structures stereoisomeres et non enantiomeres et diastereoisomeres
 Des structures diastereoisomeres peuvent être chiraux ou non.
 La diastereoisomerie est la relat^o de stereoisomerie entre 2 structures stereoisomeres non enantiomeres.

→ Cas avec 2 carbones asymetriques:



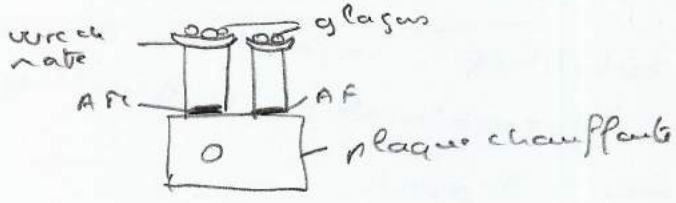
→ Prop (H): • prop \neq en particulier °C de fusion et d'ebullition

(le Rosenthal) (enc) (Banc Koffler): acide malique et fumarique.



• prop chimiques \neq due a la disposit^o des groupes de l'isopre.

(enc) chauffer ds 2 bechers acides maleiques et fumarique (A.M) (A.F)
 avec des copeilles au dessus, avec des verres et voir que pour acide malique on a une deshydrat^o (en retournant le verre de mate, a a des cristaux)



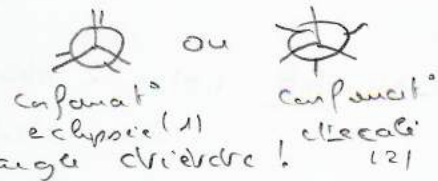
II CONFORMATIONS (utilise modele moleculaire)

o) Definition

(T): 2 structures moleculaires qui ne \neq que par rotat^o autour d'une ou plusieurs liaisons simples et 2 conformat^o \neq de la molecule.

1) Cas de l'éthane

(Tet H) 2 représentat^o possibles ^{en Newman} pour la molécule d'éthane

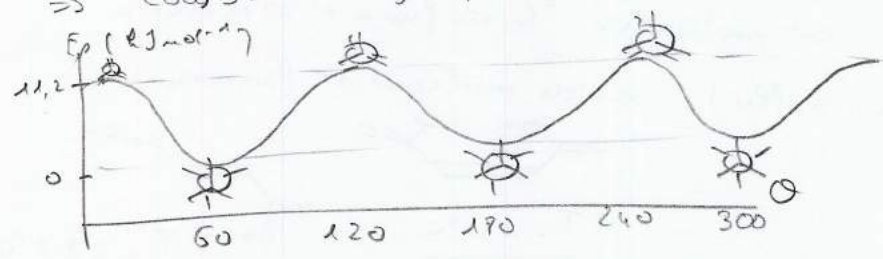


⇒ on peut tourner la liaison et le paramètre est l'angle dièdre!

- (1) pour $\omega = 0, 120, 240$
- (2) pour $\omega = 60, 180, 300$

(T) On a un modèle de représentat^o des atomes par des sphères dures un calcul permet de mg a conformat^o éclipsée, 2 atomes et H s'interpénètrent. En conformat^o stécalaire, cette interpenétrat^o des sphères de r d w et \oplus réduite car les 2 at H st \oplus éloignés.

⇒ Courbe d'énergie potentielle de la molécule en fonc^o de ω .



2) Cas des cyclohexane

- Donner le graphe de l'énergie potentielle.
- cas du cyclohexane substitué: conformat^o en \oplus stable de ce cas où CH₃ est en posit^o équatoriale! (on le voit très bien a représentat^o de Newman: A-prima).
- cas du cyclohexane disubstitué: descripteur stéréochimique: cis ou trans!

LC 28: CONVERSION RECIPROQUE ①

D'ENERGIE ELECTRIQUE EN ENERGIE CHIMIQUE

Niveau: Classe Préparatoire

Pre-requis:

- Oxydo-réduction
- * Pile
- * Electrolyse
- * Nernst.

Biblio:

- Hachette T^{les} Spé
- T^{les} Chimie Hachette (collect^o Durupthy)
- La chimie Esp^{er} Le Narechal
- Epreuves orales de Copes de Chimie
- Chimie Tec & doc PC-PC*

Plan: I Conversion d'énergie chimique en électrique: les piles

- 1) La pile Daniell
- 2) La pile Leclanché

II Conversion d'énergie électrique en chimique: les électrolyses

III Conversion réciproque d'énergie

- 1) L'accumulateur au Pb
- 2) Pile à combustible

Intro: La conversion d'énergie électrique / chimique occupe une grande place dans le monde d'aujourd'hui et ce sont les piles, les électrolyses et les accumulateurs qui permettent ces conversions lq.

piles = générateur		énergie chimique \rightarrow énergie électrique
électrolyse = récepteur		" " électrique \rightarrow " " chimique
accumulateur = charge / décharge		" " " \leftrightarrow " " "

C'est ce que nous allons étudier dans cette leçon.

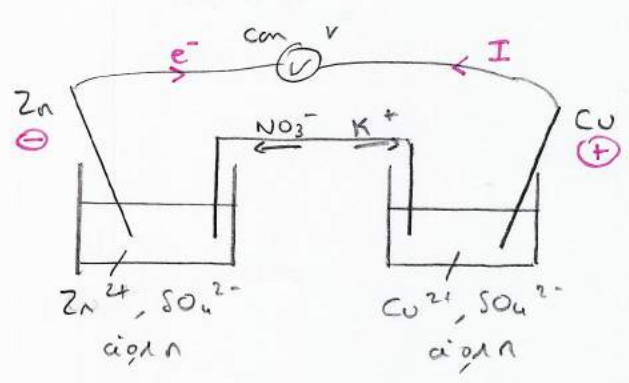
I CONVERSION D'ENERGIE CHIMIQUE A ELECTRIQUE:

LES PILES

$$E^{\circ}_{Zn^{2+}/Zn} = -0,76V$$

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

1) La Pile Daniell.



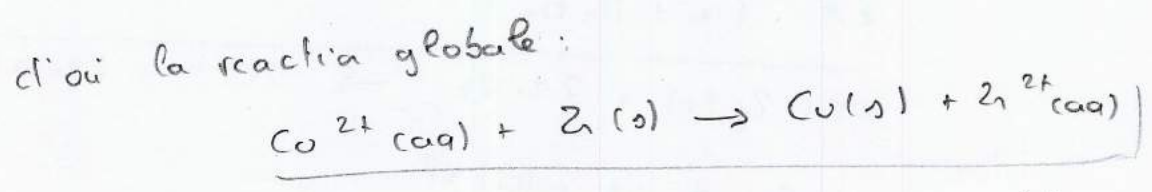
1. Noter le schéma sur feuille blanche (sens sens du courant et e⁻)
2. Brancher le voltmètre et mettre le pont salin.
3. Voir que la tension mesurée est positive de \tilde{m} que I.
4. Donc compléter le schéma avec sens du courant et e⁻.
5. Ecrire les demi-réact^o et élire cathode et anode.
6. Calcul de la force électromotrice.

RQ: pont salin: KNO₃ car K⁺ et NO₃⁻ ont la \tilde{m} mobilité et ils ne réagissent pas avec les composés de la solution

- obs:
3. Le voltmètre indique une tension ⊕, de \tilde{m} qui a un courant ⊕.
 - Car que la pile est branchée depuis longtemps on voit un dépôt de cuivre sur la lame de cuivre
 - La lame de zinc est rongée.

Interpretation:

4. Il y a eu donc un déplacement d'e⁻ de la lame de zinc à la lame de cuivre. (\tilde{m} ⊕ et ⊖ sur les lames).
5. Lame de cuivre: on a une réduction ⇒ cathode d'où $Cu^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Cu(s)$
- Lame de zinc: on a une oxydation ⇒ anode d'où $Zn(s) \rightarrow Zn^{2+}(aq) + 2e^-$



RQ: pour les piles, le potentiel le ⊕ élevé correspond à la cathode !!

Pour cette pile on peut regarder 2 choses : sa cste d'équilibre et sa F.E.N

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = E_+^{\circ} + \frac{0,06}{2} \text{Pog} [\text{Cu}^{2+}] \quad \text{et } K = \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]}$$

$$E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = E_-^{\circ} + \frac{0,06}{2} \text{Pog} [\text{Zn}^{2+}]$$

A l'équilibre, la pile est usée, elle ne désite plus de courant d'od

$$E_+ = E_- \Leftrightarrow E_+^{\circ} - E_-^{\circ} = \frac{0,06}{2} \text{Pog } K$$

$$\text{soit } K = 10 \quad \frac{2}{0,06} \text{Pog} (E_+^{\circ} - E_-^{\circ}) = 4,6 \cdot 10^{36}$$

\Rightarrow reaction totale

$$F.E.N = U = E_+^{\circ} - E_-^{\circ}$$

$$U_{\text{théo}} = 1,1 \text{ V}$$

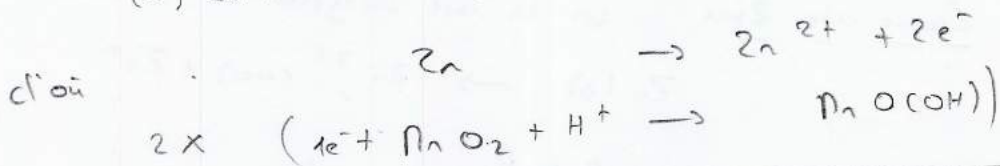
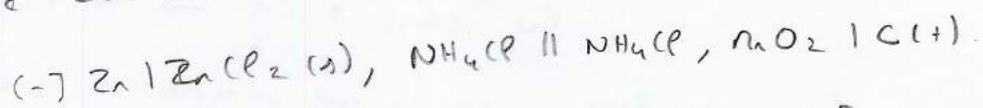
$$U_{\text{exp}} =$$

RQ: différences dues à * pot. natln * °C
 * pureté des électrodes
 * [C] des espèces.

2) Pile Leclanché

NH_4Cl : électrolyte

La pile Leclanché est représentée par :



\rightarrow mesure de la \neq de potentiel.

$$U_{\text{théo}} = E^{\circ+} - E^{\circ-} = 1,5 \text{ V}$$

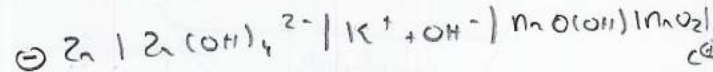
$$U_{\text{exp}} =$$

Les piles Leclanché correspondent aux piles sèches de nos jours.

(3)

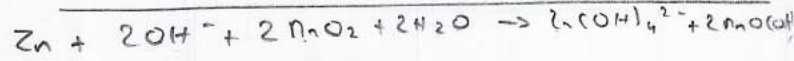
Il y a d'autres piles comme :

→ pile alcaline : (voir figure).



oxydation du zinc à l'anode: $\text{Zn} + 4\text{OH}^- \rightarrow \text{Zn}(\text{OH})_4^{2-} + 2\text{e}^-$

réduction du MnO_2 à la cathode: $\text{MnO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{e}^- \rightarrow \text{MnO}(\text{OH}) + \text{OH}^-$



L'électrolyte de la pile est $\text{K}^+ + \text{OH}^-$ (= potasse). Et comme le potassium est un métal alcalin d'où le nom.

Donc la pile alcaline diffère de la pile sèche par la différence d'électrolyte. ce qui permet à la pile alcaline de fournir un courant intense et une durée de vie plus longue. (ex: horloge, télécommande).

Parmi les piles alcalines, on trouve les piles boutons:

$\ominus \text{Zn} | \text{ZnO} | \text{KOH} | \text{Ag}_2\text{O} | \text{Ag}^{\oplus}$ qui est utilisée pour les montres, pour les calculatrices.

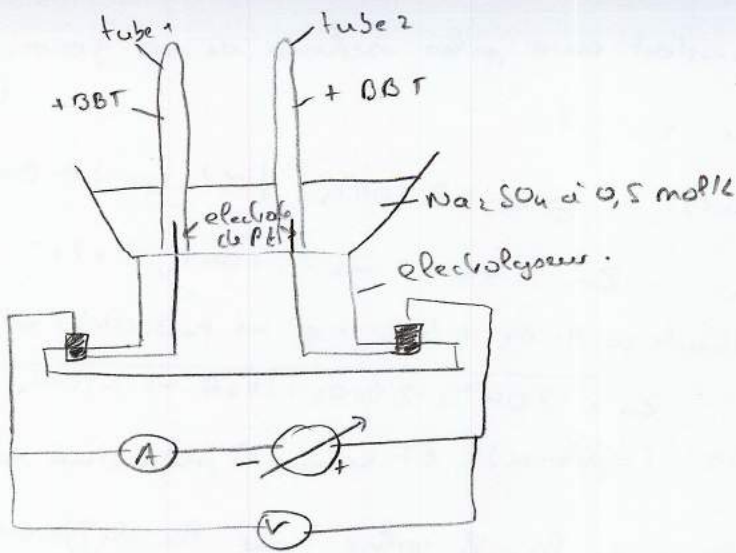
RQ: Piles Lithium?

II CONVERSION D'ENERGIE ELECTRIQUE A CHIMIQUE

LES ELECTROLYSES

L'électrolyse de l'eau est l'une des voies de synthèse du dihydrogène. Environ 4/3 du dihydrogène gazeux est produit par électrolyse. Le H_2 est utilisé pour la synthèse de l'ammoniac et pour la craquage du pétrole pour en produire des légères par hydrocraquage.

Donc pour fabriquer du H_2 on va effectuer l'électrolyse de l'eau, mais pas avec l'eau pure car elle conduit peu l'électricité d'où l'utilisation d'un électrolyte par ex Na_2SO_4 pour ↑ la conductivité de la solution.



- 1) Noter le schéma
- 2) Faire l'exp.
- 3) Dire ce qu'on observe
- 4) Écrire les 2 demi-réact°
réact° globale
- 5) Voir que $V(H_2) = 2V(O_2)$.
- 6) Calcul de V_{H_2}
- 7) Calcul de rendement.

Obs: 3) tube 1 : vert au bleu + apparition de bulles de gaz
 tube 2 : vert au jaune

Interpretation: 4) tube 1 : ↑ de HO^-
 $H_2O + 2e^- \rightarrow HO^- + H_2(g)$
 réduction ⇒ cathode

tube 2 : ↑ de H^+
 $2H_2O \rightarrow 2H^+ + O_2 + 2e^-$
 oxydation ⇒ anode.

d'où la réaction globale: $2H_2O \rightarrow O_2 + 2H_2$

RQ: 5) Avec cette réaction globale on voit que $V(H_2) = 2V(O_2)$
 vérification exp !! avec un chrono et intensité...

6) Calculer maintenant $V(H_2)$ théorique:

$$Q = I \cdot \Delta t = n_{e^-} F = 2 n_{H_2} F = 2 \frac{V_{H_2}}{V_m} F$$

$$\text{d'où } V_{H_2 \text{ théo}} = \frac{I \Delta t V_m}{2 F} = 5,7 \text{ mL}$$

$$I = 82 \text{ mA}$$

$$\Delta t = 10 \text{ min}$$

$$V_m = 22,4$$

$$\text{Et } V_{H_2 \text{ exp}} = 13 - 7 = 6 \text{ mL}$$

Calculs d'incertitude:

Pour $V_{H_2 \text{ exp}}$:

$$V_{H_2 \text{ exp}} = V_f - V_i \Rightarrow \Delta V_{H_2 \text{ exp}} = \sqrt{2} \Delta V_{\text{tube}} = \sqrt{2} \frac{9 \text{ grad}}{2\sqrt{3}} = \sqrt{2} \frac{0,009}{2\sqrt{3}}$$

$$\Rightarrow V_{H_2 \text{ exp}} = (6,0 \pm 0,4) \text{ mL}$$

$$= 0,02 \text{ mL}$$

Pow $V_{H_2 \text{ théo}} = \frac{\Delta V_{H_2 \text{ th}}}{V_{H_2 \text{ théo}}} = \sqrt{\left(\frac{\Delta I}{I}\right)^2 + \left(\frac{\Delta t}{t}\right)^2}$ (9)

→ Pow I : précision à 58 ± 1 digit

$$\Delta C = 82 \times 58 + 1 \text{ digit} = 5,1 \text{ mA}$$

$$\Rightarrow \frac{\Delta I}{I} = \frac{\Delta C}{\sqrt{3} I} = 0,036$$

→ Pow t : $\Delta t \pm 5 \text{ s}$.

$$\Delta t = \frac{5}{\sqrt{3}} = 2,88 \text{ s} \Rightarrow \frac{\Delta t}{t} = 0,0048$$

$$\Rightarrow \frac{\Delta V_{H_2}}{V_{H_2 \text{ théo}}} = 0,036 \Rightarrow V_{H_2 \text{ théo}} = (5,7 \pm 0,2) \text{ V}$$

7) Calculs de rendement:

$$\eta = \frac{V_{H_2 \text{ exp}}}{V_{H_2 \text{ théo}}} = \dots$$

8) Après toute la partie théorique, vérifiez que les gaz obtenus sont bien O_2 et H_2 !!

III CONVERSION RELATIVE D'ÉNERGIE

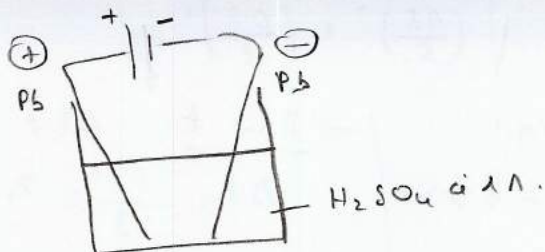
1) L'accumulateur au plomb

L'accumulateur a la capacité de stocker de l'énergie sous forme chimique et de la restituer sous forme électrique, c'est la pile. Mais il diffère de la pile du fait que l'accumulateur peut être rechargeable.

Donc les réactions redox qui se déroulent à chaque électrode doivent être réversibles,

Regardas l'accumulateur au plomb !!

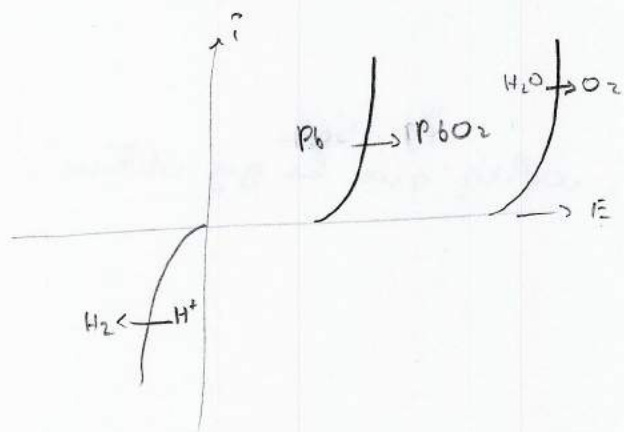
Schema:



Especies presentes:
 H^+ , H_2O , SO_4^{2-} , Pb .

1^{er} charge: On charge l'accumulateur (fonctionne en électrolyse)
 et on observe pole \ominus : dégagement gazeux
 pole \oplus : électrode brunie.

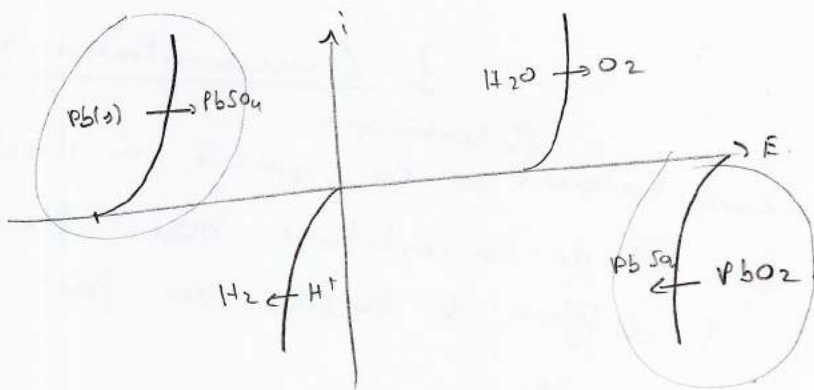
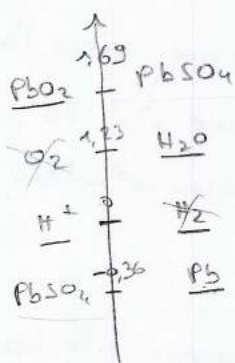
d'où cathode: reduct°: pole \ominus : $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$
 anode: oxydat°: pole \oplus : $Pb + 2H_2O \rightarrow PbO_2 + 4H^+ + 4e^-$



RQ: Lorsque applique une tension grande, l'oxydation de l'eau et dissoudre peut avoir lieu simultanément.

* $E^{\circ}_{PbO_2/Pb^{2+}} = 1,46$
 $E^{\circ}_{Pb^{2+}/Pb} = -0,13$
 $\Rightarrow E^{\circ}_{PbO_2/Pb} = 0,67$ (Famille Luther)

1^{er} décharge: On décharge l'accumulateur (fonctionne en pile)

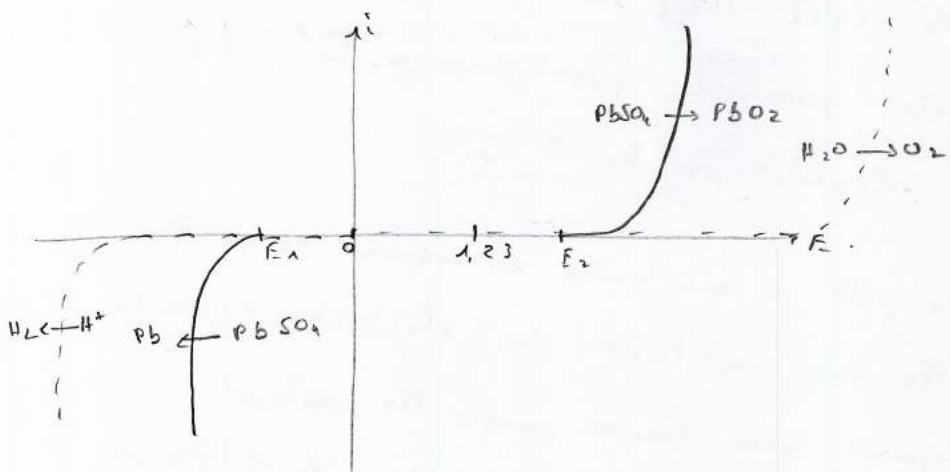


→ Anode: oxydation
 or en présence des ions sulfates on va avoir $Pb + SO_4^{2-} \rightarrow PbSO_4 + 2e^-$

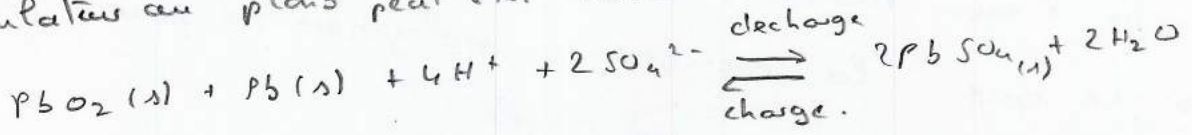
→ Cathode: réduction $SO_4^{2-} + PbO_2 + 4H^+ + 2e^- \rightarrow PbSO_4 + 2H_2O$

2^{ème} decharge: Le sulfate de Pb précédemment formé avec (S)

2 électrodes est réduit en Pb à la cathode et oxydé en oxyde de Pb à l'anode.



L'accumulateur au plomb peut être caractérisé par :



Dans la vie de tous les jours, l'accumulateur au Pb est utilisé pour les batteries des véhicules automobiles.

Il y a également :

* Les accumulateurs au nickel :

- Nickel-cadmium (demande aéronautique, ferroviaire), défaut : effet de mémoire (= > de leur capacité de restitution d'énergie si un certain nb de décharges successives se nt arrêtés au même endroit) et cadmium : polluant
- Nickel-métal hydrure (alimentat les appareils portatifs) et non polluant et sans effet mémoire.

* au lithium : (électronique portable)

- Lithium métal : anode métallique
- " " ion : anode en graphite et le lithium reste à l'état ionique
- " " polymère : électrolyte : polymère gélifié.

2) Piles à combustible : pile à hydrogène.

Une pile à combustible est une pile mettant en jeu la réaction d'un combustible (ici H_2) et d'un comburant (O_2).
Sa caractéristique est de pouvoir fonctionner à 0° , la pile étant constamment alimentée par les 2 gaz.

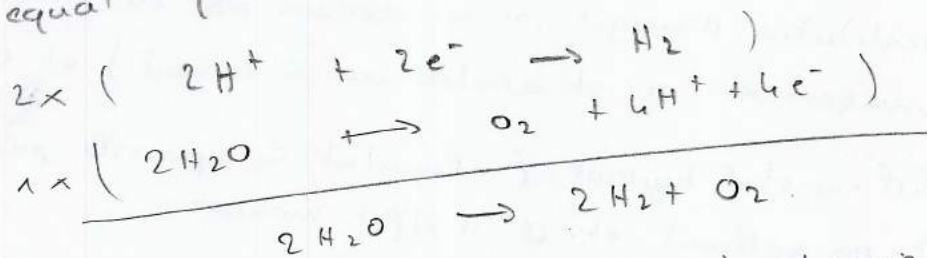
Ici on va utiliser une pile à membrane échangeuse de protons (mg Pa maquette). Elle est constituée de 2 électrodes séparées par une membrane polymère qui laisse passer les protons.

De l'eau distillée a été introduite ds la pile de façon à ce que la membrane polymère ne puisse pas sécher et le réservoir d'eau est rempli.

Une électrolyse réalisée avec la cellule permet de préparer le H_2 et O_2 nécessaires au fct^+ de cette $m \&$ en tant que pile à combustible.

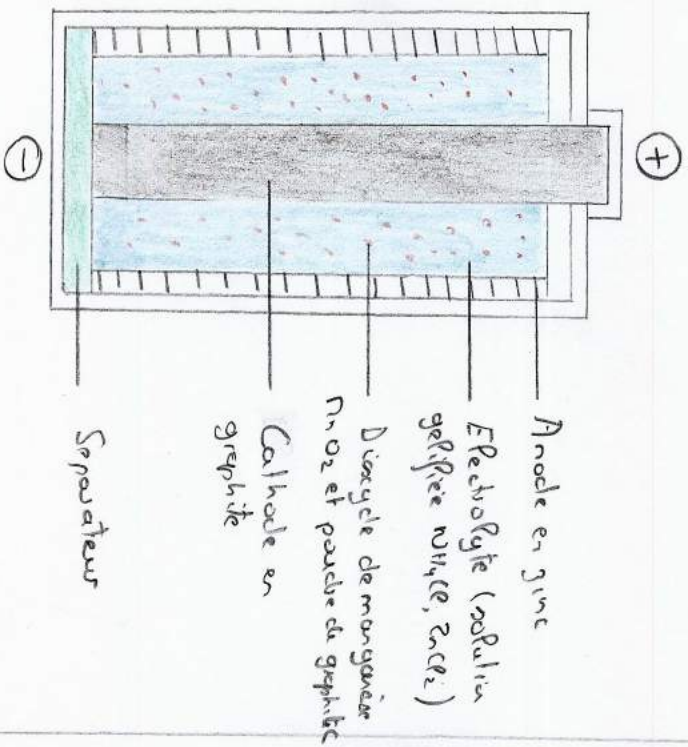
L'énergie nécessaire à cette électrolyse est fournie par un panneau solaire éclairé par une lampe.

Les équats qui ont lieu aux électrodes st :

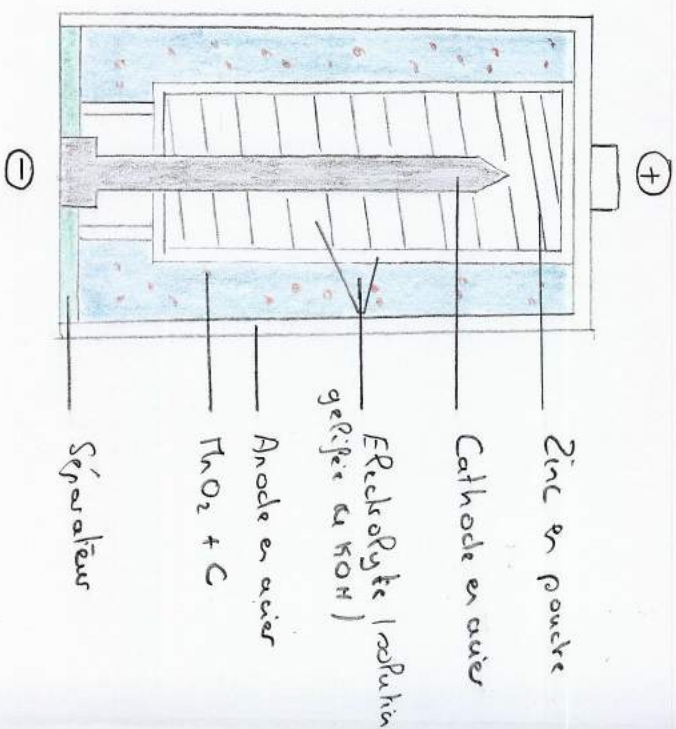


Et puisque cette pile à combustible est chargée, on peut la recharger et faire tourner un ventilateur par ex.

Piles Daniell



Pile à Reactions



Handwritten notes on the left side of the page, possibly describing a process or system.

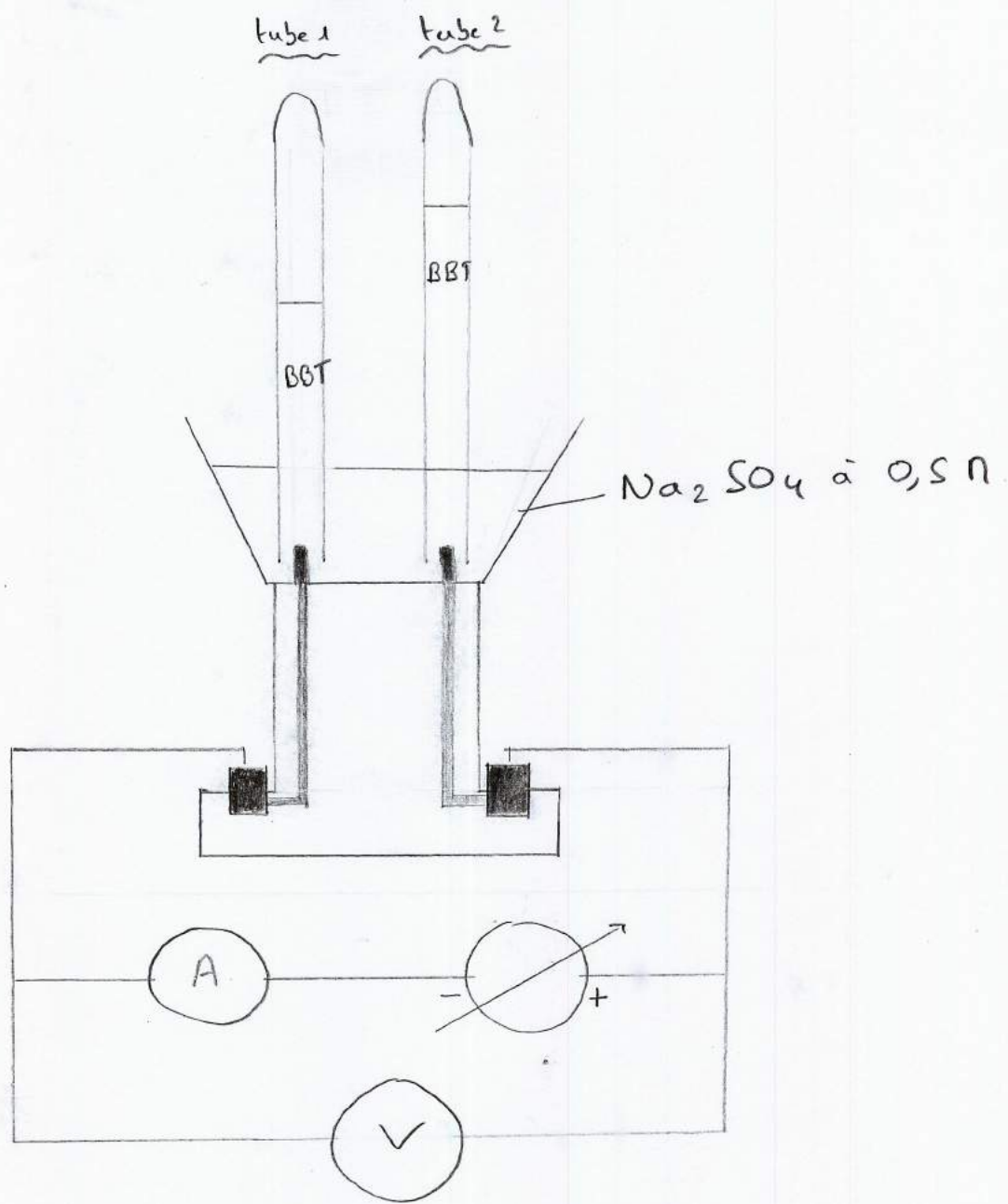
Handwritten notes on the left side of the page, possibly describing a process or system.



Handwritten text below diagram (1), possibly describing the system's behavior or parameters.



Handwritten text below diagram (2), possibly describing the system's behavior or parameters.



II LES ELECTROLYSES

LC 29: Solubilité^N

LC 29
①

Niveau: 1^{er} année CPGE

Biblio: • Bup 1980, n° 629
• Livre rose de Vincent!

Pré-requis:
• Titrages
• redox
• conductivité
• solvant polaire / apolaire

Plan: I Solubilité

- 1) Def
- 2) Produit de solubilité
- 3) Calculs de précipitation
- 4) Ex: $Ba(IO_3)_2$

II Facteurs influençant la solubilité

- 1) Solvants
- 2) Effet d'ion commun
- 3) La °C.

Intro:

I SOLUBILITE

1) Définition

La solubilité est la quantité massique de soluté que l'on peut dissoudre dans 1 litre de solvant (ici l'eau) à une °C donnée. On la note s et elle s'exprime en g/L ou mol/L

ex: NaCl de l'eau
 $s = 357 \text{ g/L à } 25^\circ\text{C}$
dissoudre 357 g de sel de 1 L d'eau

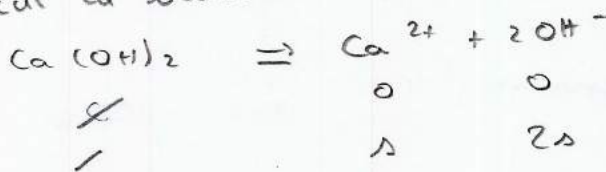
2) Produit de solubilité

On appelle produit de solubilité (K_s), la constante d'éq thermodynamique à la réaction de mise en soluté du solé.

équation de dissolution du solé ionique $A_m B_n$: $A_m B_n(s) = m A^{x+} + n B^{y-}$

$$\Rightarrow K_s = [A^{x+}]^m [B^{y-}]^n$$

ex: Calcul de solubilité à partir de K_s



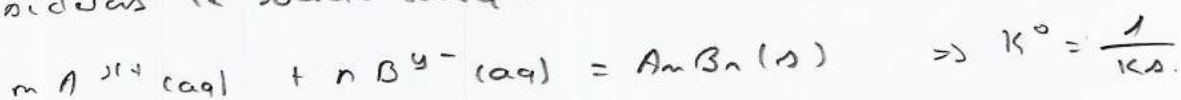
$K_s = 5,3$ pour Ca(OH)_2 à 20°C

$$\Rightarrow K_s = 4s^3$$

$$\Rightarrow s = \sqrt[3]{\frac{K_s}{4}}$$

3) Condition de précipitation

Considérons le solide ionique $A_m B_n(s)$ et la réaction de formation s'écrit:

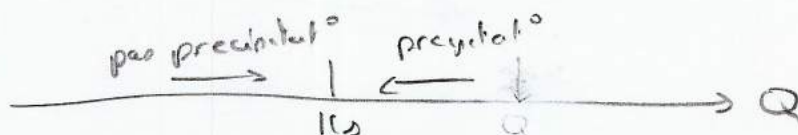


Lorsque les ions A^{x+} et B^{y-} sont mis en contact, le précipité se forme

\Rightarrow le syst évolue ds le sens direct ou est déjà à l'équilibre.

$$\text{D'où } Q_{s,i} \leq K^\circ \Leftrightarrow \frac{1}{[A^{x+}]_0^m [B^{y-}]_0^n} \leq \frac{1}{K_s}$$

$$\Leftrightarrow [A^{x+}]_0^m [B^{y-}]_0^n \geq K_s$$



(grande pas de la ligne...)

4) Exemple : Déterminat° de K_s de $Ba(IO_3)_2$

LC 29
②

a) Présentation

Bul: Détermination de la constante de solubilité de l'iodate de baryum.

Pour cela on va regarder l'équilibre suivant:



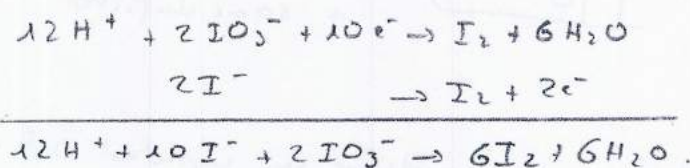
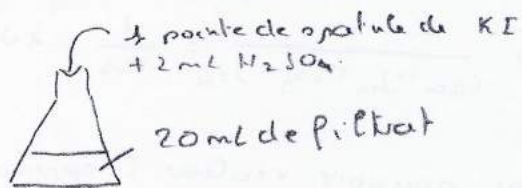
$$K_s = [Ba^{2+}] [IO_3^{2-}]^2$$

Pour voir $Ba(IO_3)_2$ on fait la manip suivante:

- introduire ds un becher de 500 ml, 100 ml d'eau, 100 ml nitrate de baryum (0,1N), 100 ml iodate de potassium (0,1N).
- mélanger avec un agitateur, pour permettre la précipitat° (attente)
- laisser decanter qdt suis
- filtrer le tout.

Ainsi on a créé une solution saturée de (Ba^{2+}, IO_3^-) , donc va analyser le filtrat.
Pour calculer K_s , il va falloir déterminer les $[I]$ en ions Ba^{2+} , IO_3^{2-} .
Pour cela, on va utiliser la méthode des dosages.

b) Détermination de $[IO_3^-]$ par titrage indirect et colorimétrique



C'est cette réaction que l'on va doser avec du thiosulfate de sodium $10^{-2} N$.
Pour effectuer ce dosage il faut savoir si elle est totale ou pas.

A l'eq on a égalité des potentiels d'où

$$E_1^0 + \frac{0,06}{10} \log \frac{[H^+]^{12} [IO_3^-]^2}{[I_2]} = E_2^0 + \frac{0,06}{2} \log \frac{[I_2]}{[I^-]^2}$$

$$\Leftrightarrow -E_1^0 - E_2^0 = -\frac{0,06}{10} \log \frac{[H^+]^{12} [IO_3^-]^2}{[I_2]} + \left(\frac{0,06}{2} \log \frac{[I_2]}{[I^-]^2} \right) \times \frac{5}{5}$$

$$\Leftrightarrow E_1^0 - E_2^0 = \frac{0,06}{10} \log \frac{[I_2]^5 [I_2]}{[I^-]^{10} [H^+]^{12} [IO_3^-]^2} = \frac{0,06}{10} \log K'$$

$$K^0 = 10^{93} \quad \text{avec} \quad E_1^0 = 1,19 \text{ V/ESH} \quad E_2^0 = 0,62 \text{ V/ESH}$$

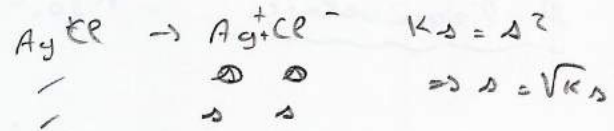
RQ: On peut faire également l'expérience de l'huile + cyclo et l'huile + eau!

2) Effet d'ion commun (si on a le temps).

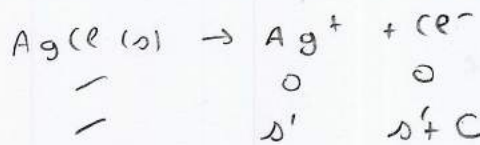
Il s'agit de voir comment évolue la solubilité d'un sel de un solut^o contenant l'un de ses ions constitutifs.

Calculer la solubilité de $AgCl$ de l'eau pure et de NaCl ($C = 10^{-1} M$) ($pK_s = 9.7$)

De l'eau pure: $s = 1,4 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$



De NaCl:



$$\Rightarrow K_s = s'(s'+C)$$

$$\Rightarrow \underline{s' = 2 \cdot 10^{-9} \ll s}$$

\Rightarrow présence de l'ion constitutif, $s \rightarrow$


3) La température


Pour NaCl on a $s = 357 \text{ g/L}$, donc dans 20 mL on peut dissoudre

7,14 g. $\left(\begin{array}{l} 357 \rightarrow 1L \\ ? \rightarrow 20mL \end{array} \right)$

Donc prends $m_{NaCl} = 0,5 \text{ g}$

 0,5 g de
eau glacée

 0,5 g de
eau à
ambiante

 0,5 g de
eau chaude

\Rightarrow dissolut^o \oplus importante
de l'eau chaude!

\Rightarrow la solubilité \uparrow avec la $^{\circ}C$ (except^o: calcium ou CO_2).

RQ: on a aussi 2 facteurs: pH ($Cu^{2+} + OH^- \Rightarrow$ précipité bleu).

FIN

LC 30 Cinétique électrochimique ✓

LC 30
①

Niveau: PA

Lines:
(1) - Tout à un (blanc et rose: Eric et Vincent) PC/PC+ Ribeyre
(2) - Des usages de la famille redox (Tatée Daniele)
(3) - oxydo-reduct° scrogini
• H. Pigeon: chimie (ancien program)
- Tout à un: (new program)

Pré-requis: oxydo-reduct°
• cinétique

Plan: I Prolegomenes (1)

- 1) Réactions électrochimiques
- 2) Courbes intensité-potentiel

II Synthèse de l'eau de Javel: use de react° parcellaire

- 1) Choix des électrodes pour la synthèse
- 2) Synthèse
- 3) rendement

III Nettoyage: use de react° spontanée.

- 1) Action des acides sur les métaux (le mettre à l'usage éventuellement)
- 2) Corrosion humide
- 3) Protection contre la corrosion

Intro:

En 1^{er} année de prepas, les élèves ont abordé une cinétique mais en milieu homogène. Ici on va s'intéresser à une cinétique hétérogène entre une électrode et la solution. Cette leçon sera centrée sur particulièrement sur les applications. Mais avant je vous rappelle que c'est sur la cinétique électrochimique en générale.

Les élèves ont vu au préalable la thermodynamique avec les équations redox, et lorsqu'ils placent une électrode de Pb avec HCl, il ne voit pas de dégagement gazeux. Pourtant, thermodynamiquement c'est possible mais si on place une électrode avec on voit la formation de Sulfure.

⇒ introduire ces nouvelles notions.

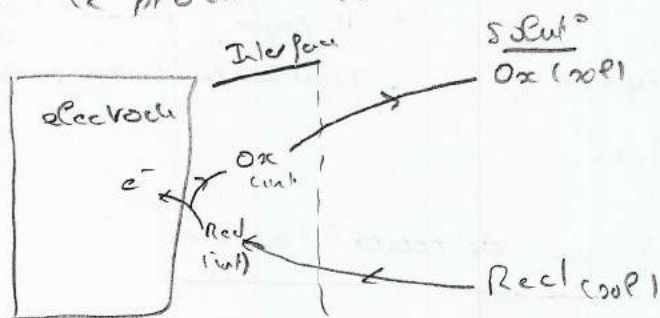
⚠️ Ranger les états pour les équations!

I PROLEGOMENES

1) Reactions electrochimiques

→ Les étapes de la cinétique electrochimique est :

- Le reactif (s'il est en sol) doit atteindre la surface de l'electrode
- Le transfert d' e^- doit se produire
- Le produit (s'il est en sol) doit s'éloigner de la surface de l'electrode



⇒ 2 phenomenes :

→ Transport de matiere (entre sol et electrode)

→ transfert de charge (à l'interface entre electrode et solut°)

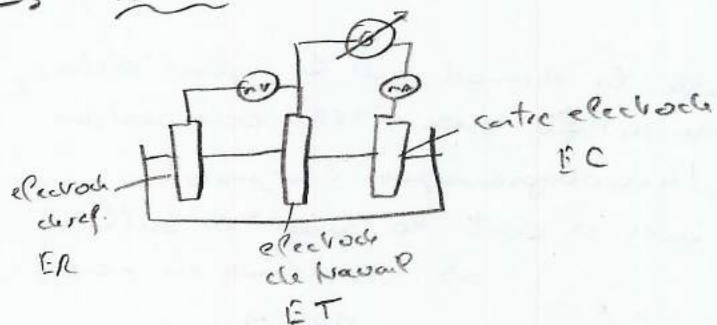
→ Transport de matiere : 3 modes :

- la convection (mvt d'os)
 - la migration (effet d'un champ electrique sur les particules charges)
 - la diffusion (effet d'heterogenite de potentiel chimiq.)
- ↓
facteur limitant.

→ Transport de charge : depend du potentiel applique a l'electrode.

2) Courbes vitesse potentiel

→ Tracer a l'aide d'un montage a 3 electrodes.



ER : potentiel connu

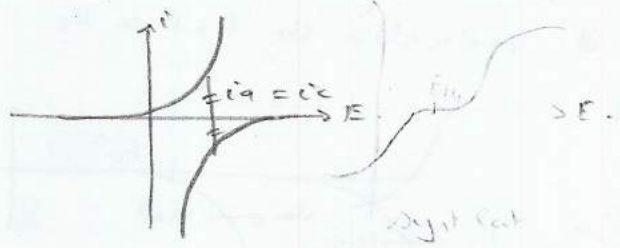
ET dit a mesure la \neq de potentiel avec ER

EE pour fermer le circuit sans que le courant traverse ER.

→ on peut donc tracer des courbes $I = f(E)$ et q .

(2)

- réaction spontanée :



pour la réaction forcée on a des courbes de courant qui sont plus compliquées



on applique des tensions



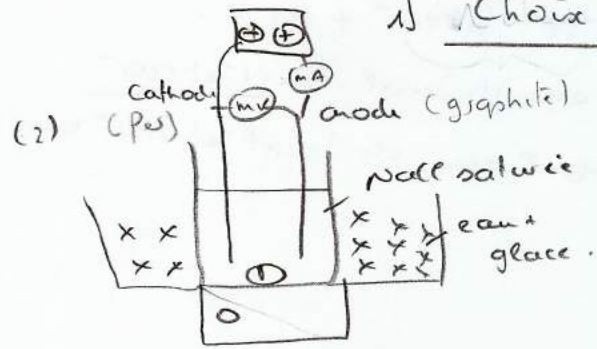
→ T1 limiter → T2 limiter → T3 limiter

Reaction forcée :

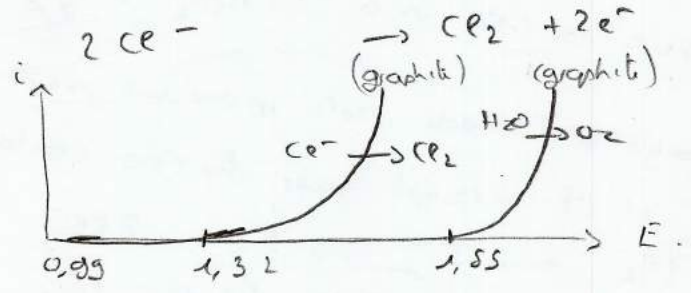
II

SYNTHÈSE DE L'EAU DE JAVE

1) Choix des électrodes pour la synthèse



Anode : électrode de graphite : oxydation de l'eau est le plus petit qui se passe l'oxydation de Cl^- à Cl_2 !



Donc si on applique une tension anodique constante on aura : l'oxydation de H_2O car $2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^-$

Cathode:

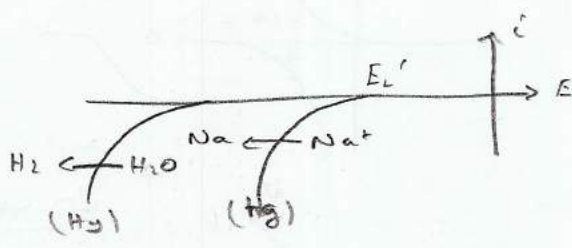
Electrode au mercure

de dégagement gazeux
mais réduction de Na^+ à Na .

\Rightarrow réduction de H_2O à H_2

t_a :

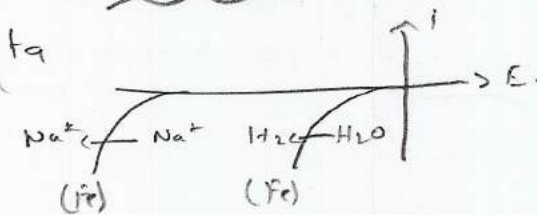
mettre au G₂
graphite



Or l'eau de Javel est cuite (ou dev) aux ions ClO^- c'est pas possible! caractéristique

Electrode de Fer:

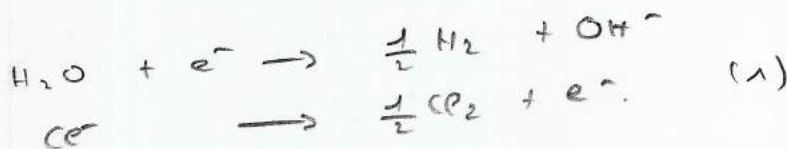
dégagement gazeux \Rightarrow réduction de H_2O à H_2



d'où: $\text{H}_2\text{O} + e^- \rightarrow \text{H}_2 + \text{OH}^-$

\Rightarrow

cathode:
anode



Utiliser des électrodes de fer et de graphite pour la synthèse de l'eau de Javel car les ions hypochlorite formés à la cathode réagissent sur le chlore obtenu à l'anode:



eau de Javel: ions Cl^- et ClO^-

\Rightarrow c'est l'odeur

Et on voit on a bien synthétiser de l'eau de Javel et HO^- avec

- \rightarrow uclig^o (décolorat^o)
- \rightarrow V₂ (colorat^o rose!)

3) calcul

A partir de l'équation (1) on a: $n_{\text{Cl}_2} = \frac{Q}{2F} = \frac{I \cdot \Delta t}{2F}$

Le chlore dégagé à l'anode reste pour une part dans cela relatif anodique et il réagit avec les ions iodures de la

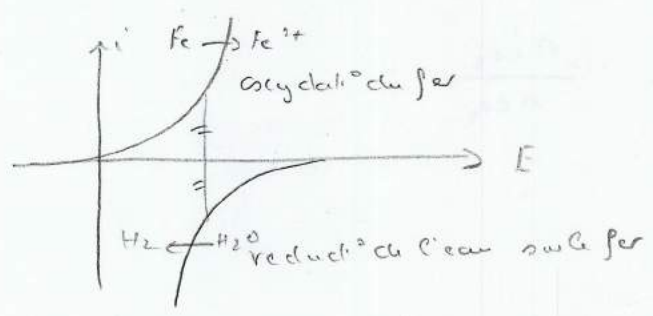
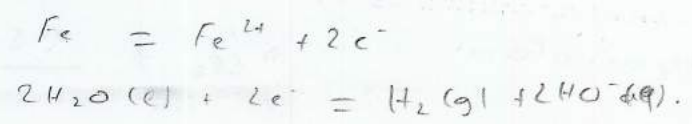


(lorsqu'on verse le KI , c'est une de perdre plus Junges)

que l'ia peut passer avec du thiosulfate t_a :



(1) bleu: oxydat^o du fer
 (bleu de Prusse Fe⁴⁺)
 rose: reduct^o de H₂O.
 (TP basique)



⇒ colorat^o ≠ dues aux colorantes mécaniques = mélange réactionnel ≠

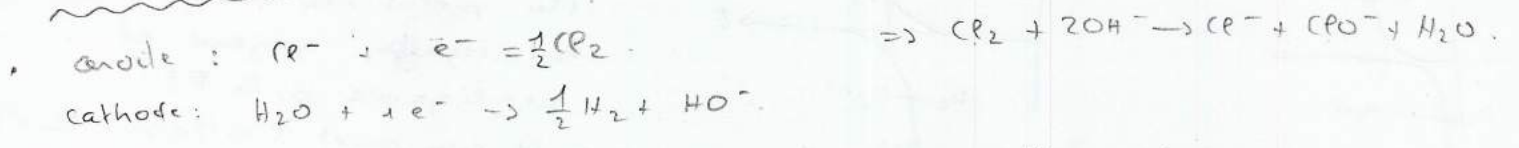
(2) Ici c'est le gradient de [O₂] qui détermine la nature électrochimique des 2 zones de la goutte: la région cathodique est celle où la [O₂] a le plus est donc est la ⊕ partie, la zone anodique est celle où la [O₂] est la ⊖ partie.

3) Protection contre la corrosion.

Protocole et explication de Talix Daniella

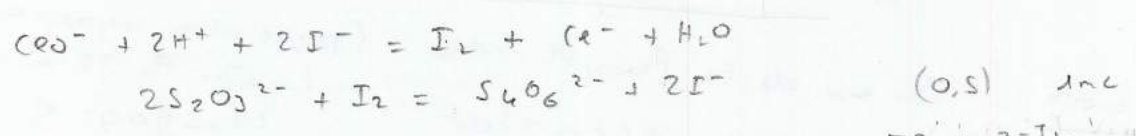
Explication: si le fer est au contact du cuivre, c'est le fer, ⊖ reducteur, qui est oxydé.
 En présence de magnésium, ce dernier est ⊖ reducteur, c'est lui qui est oxydé: le fer est alors protégé!

rendant de l'eau de Javel.



$$n_{ClO^-} = n_{Cl_2} = \frac{n_{e^-}}{2} = \frac{I \cdot \Delta t}{2F} = \frac{0,84 \cdot 15 \times 60}{2 \cdot 96485} = 3,9 \cdot 10^{-3} \text{ mol par } 100 \text{ mL}$$

dosage:



équivalence $n_{I_2} = \frac{n_{S_2O_3^{2-}}}{2} = n_{ClO^-}$ ⇒ $n_{ClO^-} = \frac{[S_2O_3^{2-}] \cdot V_{eq}}{2} = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$

⇒ $n_{ClO^-} \text{ de } 100 \text{ mL} = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

$$\Rightarrow 2 = \frac{n_{ClO_2^-}}{n_{ClO_2^-}} = 64 \text{ g}$$

Pracne [S₂O₃²⁻] = 0,1 N

A l'équivalence:

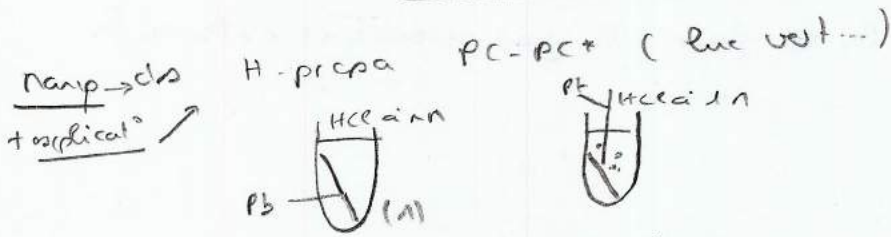
$$n'_{\text{Ce}^{2+}} = \frac{n_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}}{2} = \frac{[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] V_{\text{Ce}}}{2}$$

$$2 = \frac{n'_{\text{Ce}^{2+}}}{n_{\text{Ce}^{2+}}} =$$

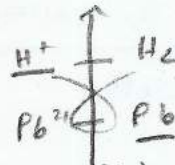
CC 300
④

III LES METAUX (réaction spontanée)

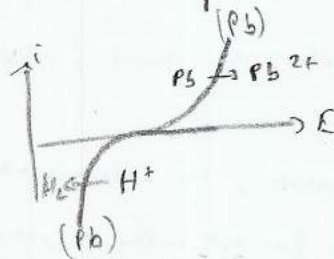
1) Action des acides sur le métal



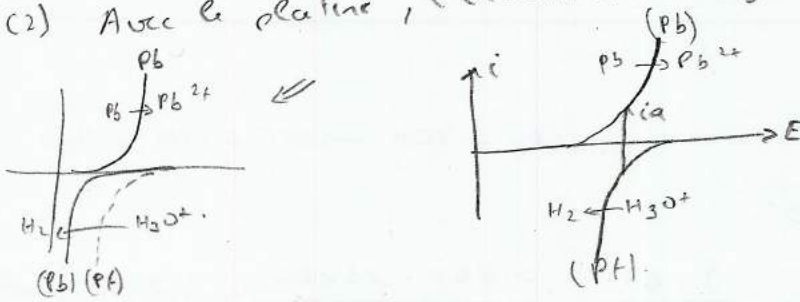
(1) Thermodynamiquement:



\Rightarrow formation de H_2 bulles
 mais ds (1) on n'obs pas de bulles!
 bloqué électrochimiquement



(2) Avec le platine, l'électrode change class de \bar{n} pour la courbe



Cette surtension qui dépend
 du métal sur lequel s'effectue
 le dégagement gazeux et
 négligeable sur le Pt
 ce qui permet l'attaque du Pb

2) Corrosion humide

Protocole:

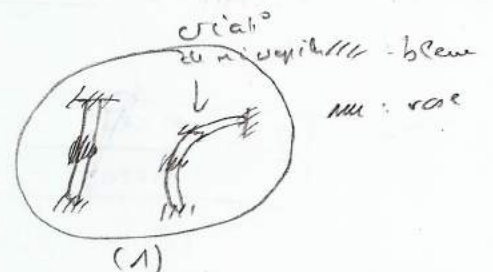
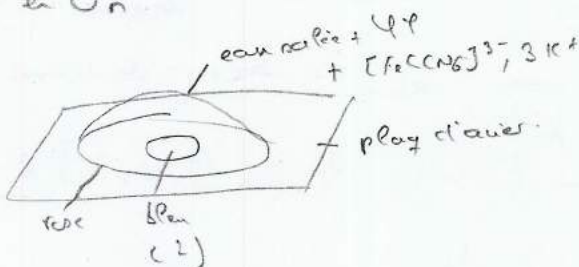
Des an de la pompe redox

explication:

Des H-prépa + chimie tout
en un

(préparation agar-agar).
 (mettre la pp a denser après
 chauffage et doubler le
 (c'est si nécessaire)).

Schéma:



Cinetique electrochimique

(1)

Pre requis : Oscydo
Cinetique homogene
dosage.

Intro : Les eleves ont vu en 1^{er} annee de CP, la cinetique homogene ds une solution.

Mais ici, on va s'intéresser à une cinetique heterogène ~~à l'interface~~, c'est à dire qu'on va regarder comment une electrode solide reagit en solution.

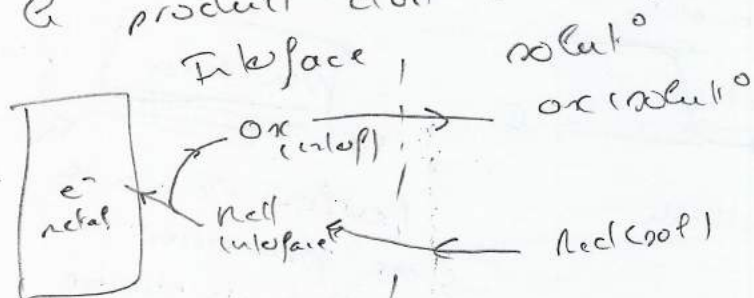
Les eleves avaient déjà vu (pre-requis) et le cours d'avant, les eleves avaient déjà vu les courbes cathodiques polarisées, que je vais rappeler avant puis regarder ⑦ en detail et applicati^o.

I Prelegances

1) Reacti^o electrochimique.

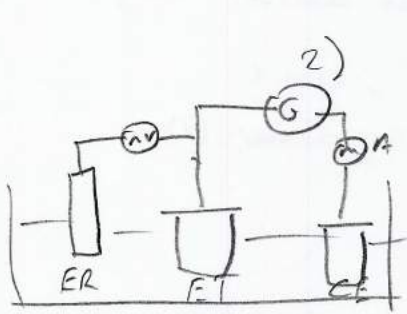
~~Cinetique electrochimique~~, voila les etapes qui regissent les reacti^o electrochimiq^{ue}.

- le reactif doit atteindre la surface de l'electrode
- le transfert d'e⁻ doit se produire
- le produit doit s'eloigner de la surface de l'electrode



- ⇒ de il \exists 2 phénomènes
- transport de matière (avec la sol et l'électrode)
 - transfert de charge (à l'interface entre l'électrode et la solution).

- Transport de matière est assuré par 3 modes :
 - la convection
 - la migration
 - la diffusion (facteur limitant)
- Transfert de charge présente sa propre cinétique qui dépend du potentiel appliqué à l'électrode!

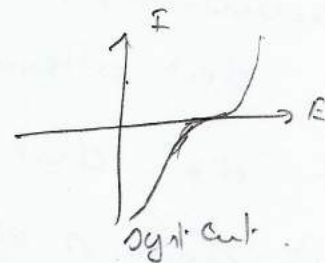
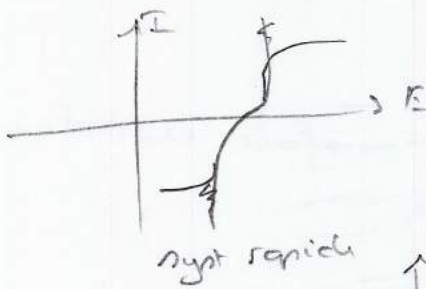


Course $I = f(E)$

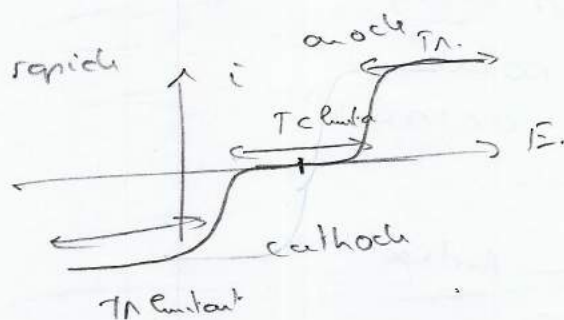
Tracées à l'aide d'un montage à 3 électrode :

- électrode de référence (potentiel connu)
- électrode de travail (c'est à mesurer la \pm du potentiel avec ER)
- une CE qui permet de fermer le circuit pour le courant passe circuler, sans passer par ER

On trace des courbes :



potentiel \neq du potentiel d'éq



pulsarsia

Parfois il y a des
transfert de charge
il faudra un autre
voltage \oplus

II Eau de Javel

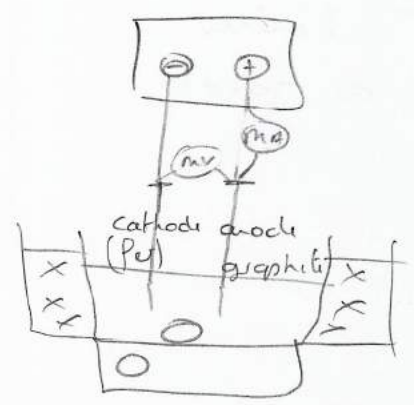
(2)

1) Choix des électrodes

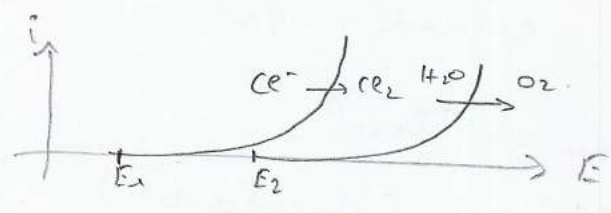
On va s'intéresser à la synthèse de l'eau de Javel.

Ici on a utilisé une électrode fer et graphite.

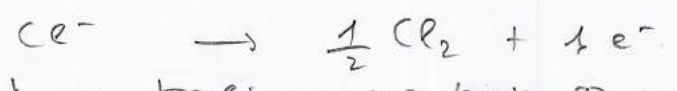
Les réactions aux électrodes dépendent de la nature des électrodes.



Anode:
fer
eau
graphite

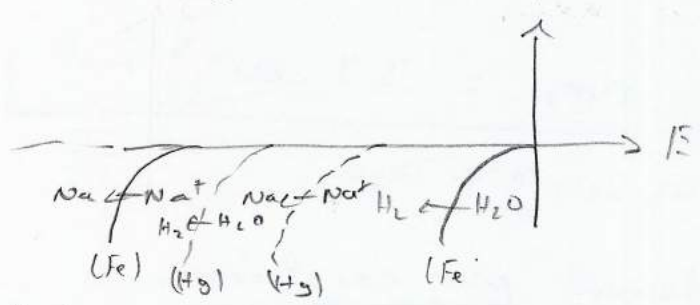


Le matériau constituant l'anode est tel qu'à sa surface l'oxydat° de l'eau est plus élevée que celle des chlorures est répétée. d'où la react° à l'anode.



⚠ Si on met au ~~quelque~~ quelque une lesia ⊕ un matériau à avec oxydat° de H2O ! ⊕ de transport de charge

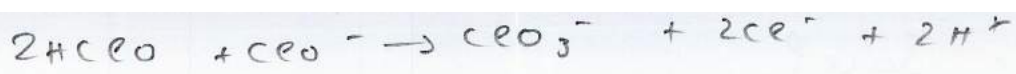
Cathode
(Fe)



⇒ La ⚡ d'électrolyse ne apporte que un compartiment et que la solut° est agitée; les ions hydroxyde formés à la cathode réagissent avec le chlore obtenu à l'anode.

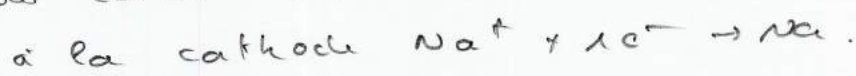


bonne OC car sinon. dimutat° de l'acide hypochloreux.



mais si on chargeait les électrodes par ex mettre à l'eau la cathode une électrode de mercure avant :

On a pour certains l'arsia ou avant :



→ ϕ de caract° de ClO^- (odeur caractéristique de l'eau de javel).

2) Synthèse :

Ici synthèse avec anode : graphite
cathode : fer

milieu de l'eau de javel

avec indigo (décolorant)

I_2 (colorant rose).

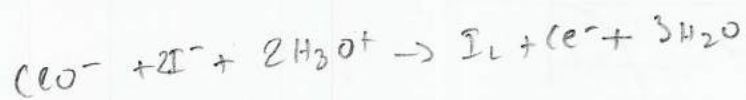
$$\Rightarrow Q = I \cdot \Delta t = n e \cdot F$$

$$\Rightarrow n \text{Cl}_2 = \frac{Q}{2F} = \frac{I \cdot \Delta t}{2F}$$

$$I = 0,8 \text{ A}$$

$$\Delta t = 15 \text{ min}$$

$$n \text{Cl}_2 = 3,9 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$



3) Rendement pour ces électrodes

Le chlore dégagé à l'anode réagit pour une part d'abord
de la solut° amonique. Il réagit avec les ions iodures.



on dose I_2 avec des thiosulfate de sodium



(3)

à l'équivalence : $n_{I_2} = \frac{n_{S_2O_3^{2-}}}{2} = n_{ce_2}$

$$\Rightarrow n_{ce_2}' = \frac{\Sigma S_2O_3^{2-} \cdot J_{veq}}{2} = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.}$$

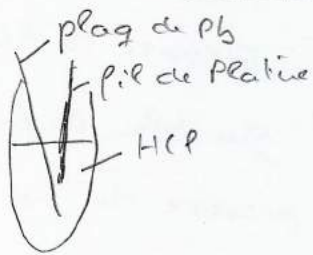
$$\Rightarrow Z = \frac{n_{ce_2}'}{n_{ce_2}} = 12,8 \text{ g} \dots$$

Δn_{ce_2}

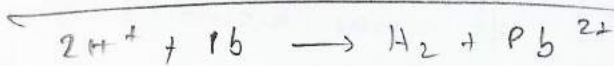
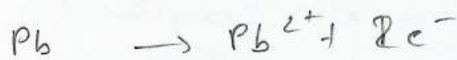
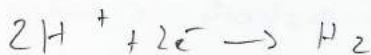
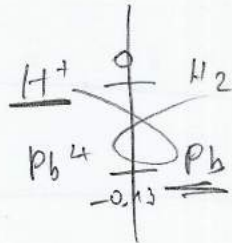
II Retards

1) Attaque des acides sur Co métallique

exp :

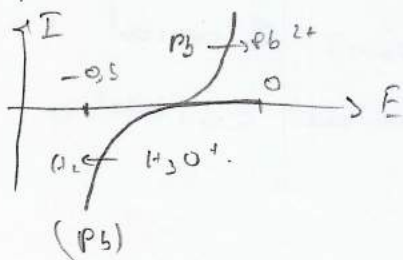


thermodynamiquement :



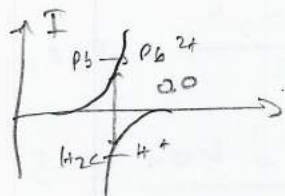
Or qd a fait la réaction : or ne voit pas de dégagement gazeux.

Cinétique : la courbe $i = f(E)$ est :



\Rightarrow le blocage cinétique de l'attaque du pb par les ions H_3O^+ provient de la surtension cathodique du couple H_3O^+/H_2 sur une surface de Pb.

Or si on met un bout de platine, on voit un dégagement gazeux en effet, c'est la réaction suivante :



$$E^{\circ}(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) = -0,13\text{V}$$

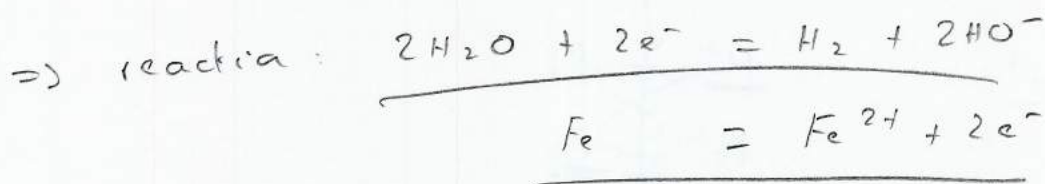
cette réaction, qui se passe sur le métal sur lequel s'effectue le dégagement gazeux est négligeable sur le Pt, ce qui permet l'attaque du pb.

2) Corrosion humide

Dans une boîte de pétri, un clou recourbé est recouvert d'une solution chaude de NaCl à laquelle on a ajouté qq gouttes de FeCl_3 , le hexacyanoferrate III de potassium et de l'agar-agar.

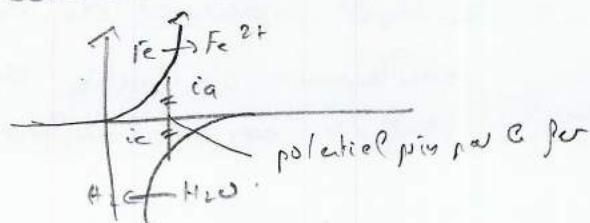
→ coloration rose due à la Fe^{2+} : présence de H_2O^-

→ coloration bleue due à la Fe^{3+} : formation du bleu de Prusse
 ⇒ présence de Fe^{2+}



⇒ électrode métallique se comporte par endroits comme anode (là où le métal a été fragilisé) et par endroits comme cathode (oxydat° du métal). et par endroits H_2 (réduct° de l'eau, de Fe^{3+} de OH^- de Fe^{2+} de colorat° rose).

Tous les e^- mis hors de l'oxydat° se compensent par la réduct° du solvant : ainsi le courant i_a est égal à valeur absolue au courant cathodique.



Do le cas du clou de la tube à enaie,

(4)

on a un gradient de $[O_2]$ qui determine la nature electrochimique des zones du clou : la zone cathodique est celle où la $[O_2]$ est plus élevée et la zone anodique celle où elle est plus faible ! $\frac{1}{2} O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow 2HO^-$

3) Protection contre la corrosion.

But : protéger le fer

$E^\circ_{Mg^{2+}/Mg} = -2,37V$ $E^\circ_{(Fe^{2+}/Fe)} = -0,44V$
 $E^\circ_{Cu^{2+}/Cu} = +0,34V$

Fer + cuivre : le fer est l'agent réducteur \Rightarrow se fera oxyder
 à l'absence de magnésium : le fer est protégé de l'oxydation.

But : on cherche à protéger le fer donc à ce qu'il n'y ait pas de ~~corrosion~~ oxydation du fer.

exp : si on met un clou en fer entouré d'un fil de cuivre : \Rightarrow fer attaqué (bleu)
(1)
entouré de magnésium : \Rightarrow fer protégé (rouille).

(1) Le fer a été oxydé alors que le cuivre est protégé de la corrosion.

(2) Le clou ne s'oxyde pas ! L'aspect est un léger voile blanchâtre et on dégageait gazeux colorés du vase du H_2 , témoignage de sa oxydation.
 \Rightarrow anode sacrificielle.

1) The first part of the question is about the definition of a function. A function is a set of ordered pairs (x, y) such that for every x there is exactly one y. This is often written as $f: X \rightarrow Y$.

2) The second part of the question is about the composition of functions. If $f: X \rightarrow Y$ and $g: Y \rightarrow Z$, then the composition $g \circ f: X \rightarrow Z$ is defined by $(g \circ f)(x) = g(f(x))$.

3) The third part of the question is about the inverse of a function. A function $f: X \rightarrow Y$ is invertible if and only if it is bijective. In this case, the inverse function $f^{-1}: Y \rightarrow X$ is defined by $f^{-1}(y) = x$ where $f(x) = y$.

4) The fourth part of the question is about the image and pre-image of a set under a function. If $f: X \rightarrow Y$ and $A \subseteq Y$, then the pre-image of A is $f^{-1}(A) = \{x \in X \mid f(x) \in A\}$.

→ transformation, savoir ce qui a eu excès

→



$$C = \frac{Q}{V}$$

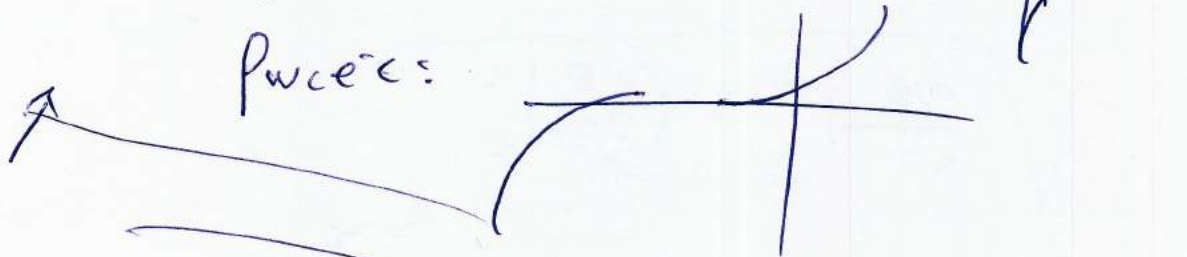
→

→ quantité d'e⁻, a saut pas ce que.
 peut e⁻ ⇒ e⁻ peut faire des choses, et a saut pas c⁺
 ⇒ un peu des.

→ • syst étudié par sur Pb.

• syst étudié - - - - -

→ react° spontanée i_a = i_c.

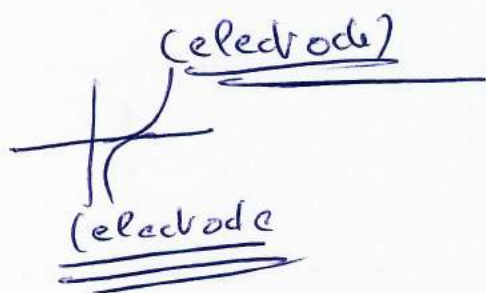


→ • syst rapide : cinétique = thermo.

oxydation du Pb sur Pb }
 reduct° de H₃O⁺ sur Pb }

react° spontanée : courant visible.
 force :

→ Choix des électrodes pour la synthèse



Calcul d'incertitude

$$u_{eq} = 1,3 \cdot L$$

$$\frac{\Delta n_{ce1}}{n_{ce1}} = \sqrt{\left(\frac{\Delta \sqrt{203}}{\sqrt{203}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta u_{eq}}{u_{eq}}\right)^2} = \frac{\Delta u_{eq}}{u_{eq}}$$

$$\Delta u_{eq} = \sqrt{\Delta u_1^2 + \Delta u_2^2} = \sqrt{2} \Delta u_{barré} = \frac{\sqrt{2} \text{ graduat}^{\circ}}{2\sqrt{3}} = \frac{\text{graduat}^{\circ}}{\sqrt{6}}$$

$$\Delta u_{eq} = \frac{0,1}{\sqrt{6}} = 0,04$$

$$\Rightarrow \frac{\Delta n_{ce1}}{n_{ce1}} = 3,3 \quad \text{d'erreur.} \Rightarrow \Delta n_{ce1}$$

$$\frac{\Delta n_{ce2}}{n_{ce2}} = \sqrt{\left(\frac{\Delta I}{I}\right)^2 + \left(\frac{\Delta t}{t}\right)^2}$$

$$= \sqrt{\left(\frac{0,06}{0,84}\right)^2 + \left(\frac{10}{900}\right)^2}$$

$$\approx 7,1 \%$$

$$\Rightarrow \Delta n_{ce2} = 3,9 \cdot 10^{-3} \pm 2,7 \cdot 10^{-4} \text{ mol.}$$
$$= 39 \cdot 10^{-4} \pm 3 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

$$\Rightarrow \frac{\Delta z}{z} = \sqrt{\frac{\Delta n_{ce1}}{n_{ce1}}}$$