

# Energie chimique

Niveau : Lycée

Pré requis : Réaction d'oxydo

Biblios : P-C Hachette Tle spé  
Naredal La chimie esp 1.  
PC 1<sup>er</sup> ST2D Abgreve  
Hachette  
DUNAS 6<sup>es</sup> chimie

## Intro

Le grand nombre de domaines couverts par les  $\neq$  formes sous lesquelles l'énergie chimique peut être libérée : chaleur et travail par combustion, énergie électrique en électrochimie, énergie rayonnante dans les syst. chimiluminescents

L'énergie chimique fournie par une réaction traduit le bilan énergétique associé aux modifications électroniques subies par les espèces mises en jeu.

## ~~A) La combustion~~

### ~~a) Etts théorique~~

## Conclusion

Rappel de ce que l'on a vu

- NLS elec

- Combustion

- Réaction libère chaleur  $\rightarrow$  applications nucléaires  
perspectives

$\rightarrow$  photosynthèse

$\hookrightarrow$  énergie sans un autre organe

$\rightarrow$  connaissances énergies org

écologie  
métabolisme



## 1) Transp chimique

a) C'est quasi un syst chimique ?

↳ ensemble d'espèces chimiques dans un environnement

Δ il peut évoluer → decrise son état à différentes étapes

↳ T° et pression ?

espèce chimique parent ?

état physique ? s, l, g ?

qtité de matière ?

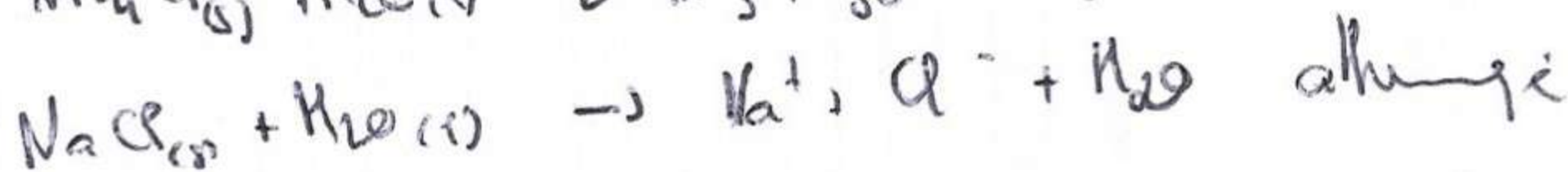
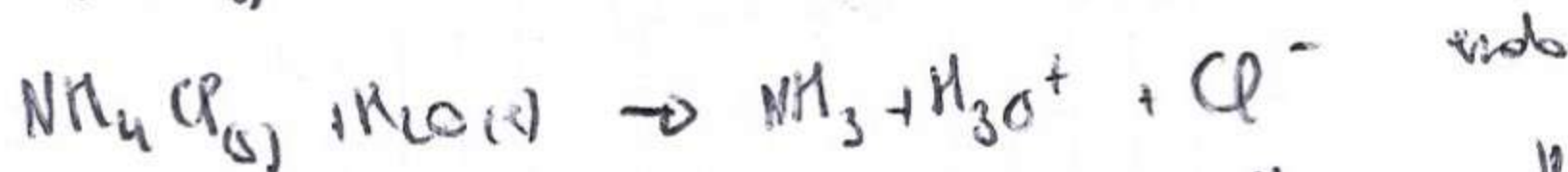
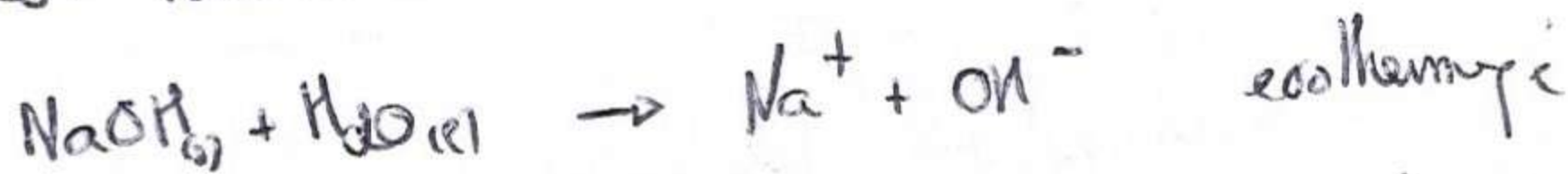
## b) Evolution d'un syst chimi

Si la nature ou qtité des espèces évoluent, alors on parle de temps chimique. Les causes sont temporelles et d'autres sont établies. L'énergie est stockée dans ces causes.

## c) Effets thermiques

TP p62 PC 1<sup>er</sup> ST20 620 gant + lunette !

p57 NaOH 1  
Déjeuner



## 2) La combustion

a) Notion théorique → Notion avec un bûquet

à quel ordre nous travaillons par une combustion

- combustible

- comburant

- énergie d'activation

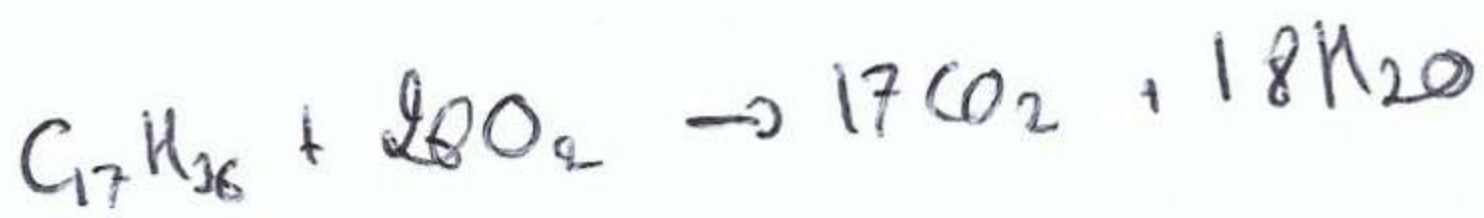
} triangle du feu ⇒

feu auto-entretenu dans ces conditions

b) Énergie libérée par la combustion d'une bougie

TP p. 256 Staveland 1

p. 63 1<sup>er</sup> et 2<sup>ème</sup> K. Machette



$$Q = (m_{CO_2} \times c_{CO_2} + m_{combu} \times c_{combu} + \underbrace{10 \times c_{H_2O}}_{\text{gazéifié}}) (T_f - T_i)$$

$$PCi \rightarrow \frac{Q}{\Delta m_{\text{bougie}}} \rightarrow \text{à comparer}$$



### 3) Les piles

Certains syst permettant la transf. d'énergie stockée en forme de réaction chimique en énergie utilisable en forme de courant électrique.

#### a) Généralités

p138 Tle spé Machette ch20

p191 Navetcheal 1

- react° d'oxyde - réduction

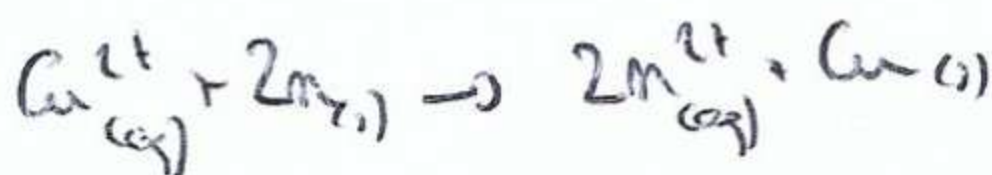
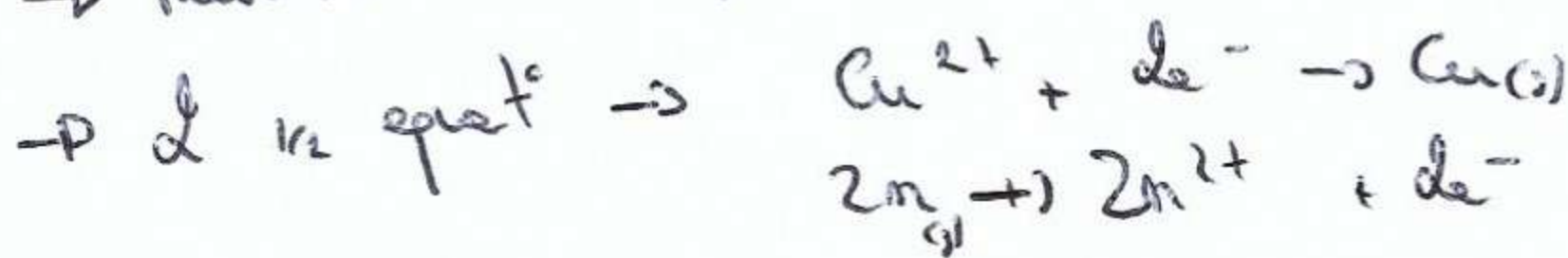
#### b) La pile Daniell

TP p191 Navetcheal 1

TP p135 Tle spé Machette ch20

p334 Exp chimie Durac ch19

→ Présentation de la pile



→ Schéma à compléter

⊖ oxydation anode Zn(s)

⊕ réduction cathode Cu(s)

$e^- \quad \ominus \rightarrow \oplus$

$I \quad \oplus \rightarrow \ominus$

Revue fém →  $U (I=0A)$

Revue de I et U pour ≠ valeur de R

Puiss

$NRS = U \times I \times t$

physique - fém  
 Cours TS → chimie → cours → chap 10



$U = f_{em} - (r) \times I$   
 ↳ résistance interne

Spécie ⇒  $Q_{max} = n(e^-) \times d_A \times m = n \times F \quad Q = I \times t$

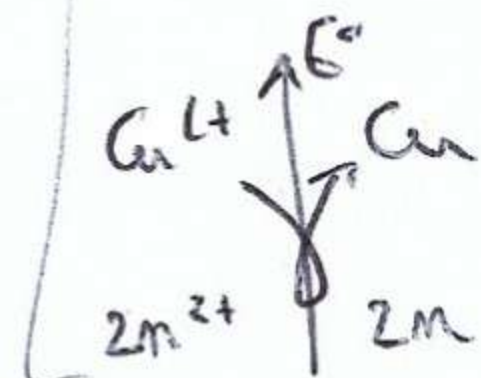
$1A \cdot h = 3600 C$

Énergie emmagasinée →  $W = \underset{\substack{\uparrow \\ f_{em}}}{E} \times q$

bas en programme  
 ox red

$E^0 (Zn^{2+}/Zn) = -0,76V$

$E^0 (Cu^{2+}/Cu) = 0,34V$



Q? → Type d'électrode



$$m-a \quad m-da$$

$$m(G) = \Delta m(\text{Li})$$

reactivity limited

$$m(\text{Li}) = C \times V$$

ex:  $Q_{max} = 96000 \text{ C}$

$$1 \text{ Ah} = 3600 \text{ C}$$

$$\text{Energy} = 1,1 \times 96000 \text{ C} = 105600 \text{ J}$$

↑  
for



CC2 : Structure spatiale des molécules

Noms = Lycée

Biblio = BUP 700  $\Delta$  une peu les  
1<sup>er</sup> S Nchette dol qués  
Bardas

les repus: Leurs  
Etat de la matière  
Groupe de liaison  $\Delta$

Intro

Les hydrocarbures regroupent un grand nombre de composés ~~très~~ utilisés dans l'industrie.

Cependant il existe une large variété d'hydrocarbure. Chaque type d'hydrocarbure possède des structures  $\neq$  et leur confère des propriétés diverses.  
Lien entre structure micro et propriétés?

Hydro  $\rightarrow$  molécule composée de C et H



# 1) Structure microscopique

## a) Origine des hydrocarbures

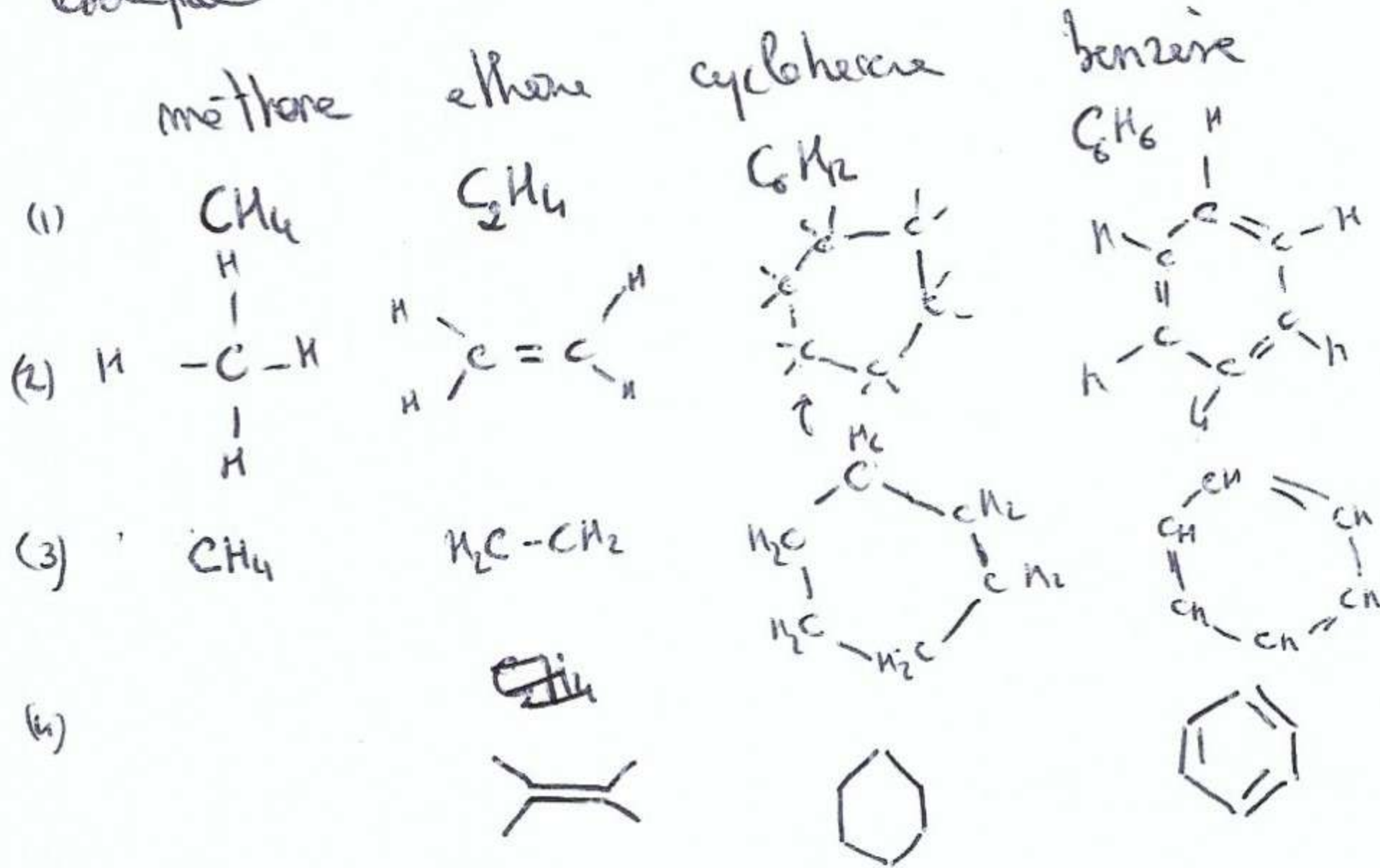
- Définition
  - ↳ hydrocarbures
  - et issus du pétrole

## b) Représentation

On peut utiliser différents formalismes

- (1) - formules brutes
- (2) - développées
- (3) - semi-développées
- (4) - topologie

### Exemple



Plus modèle moléculaire

## c) Classification

↳ site sphérochimique

La chaîne carbonée d'une molécule

- chaîne linéaire
- chaîne ramifiée
- chaîne saturée
- chaîne insaturée
- chaîne cyclique

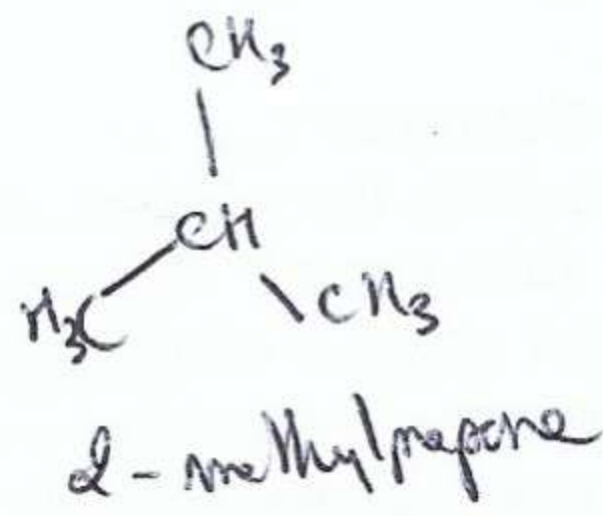
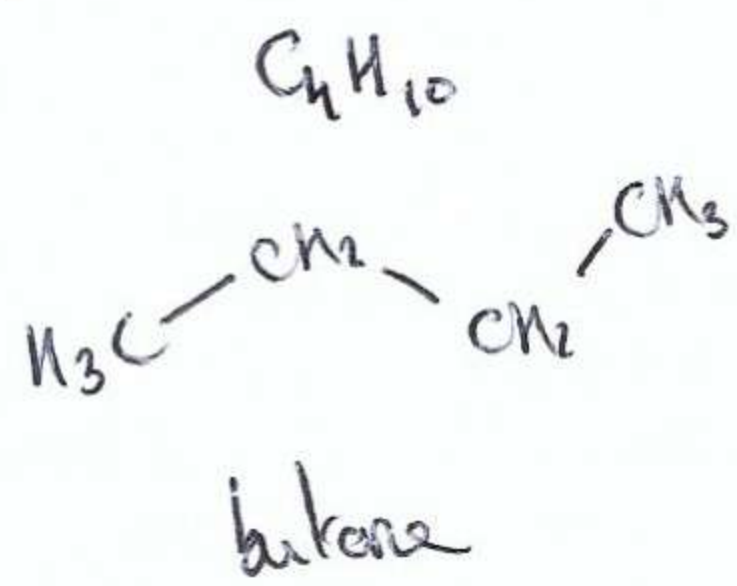
est fonction de la façon dont sont liés entre eux les



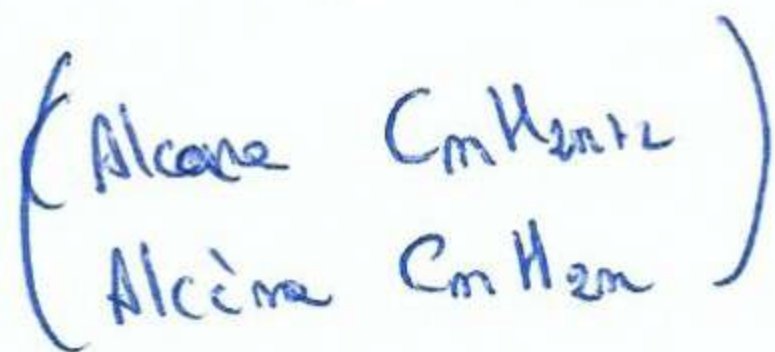
Cependant il y a aussi des éléments hydrocarbonés qui ont la même formule brute

mais  $\neq$  par l'enchaînement de leur atomes

$\rightarrow$  isomère de constitution



$\neq$  isomère  
↳ - isomère de chaîne  $\rightarrow$  enchaînement des atomes de C  $\neq$   
- " de position  $\rightarrow$  position d'un groupe caractéristique  
- " de fonction  $\rightarrow$  pas le m<sup>ê</sup>m groupe caract.



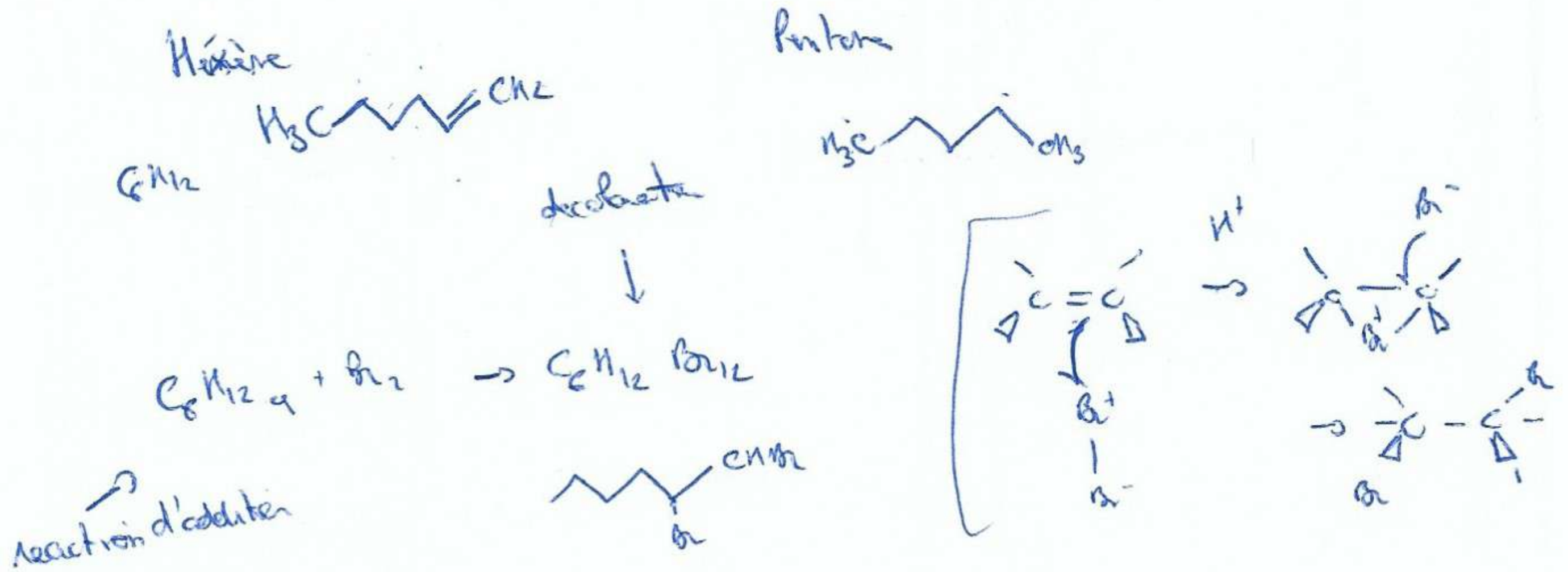


## 2) Propriétés macroscopiques

### a) Réactivité

↳ Manip. des alcènes à l'eau de brome  
 comparaison entre le pentène et l'hexène

Eau de brome  $Br_2$   $Br^+ - Br^-$

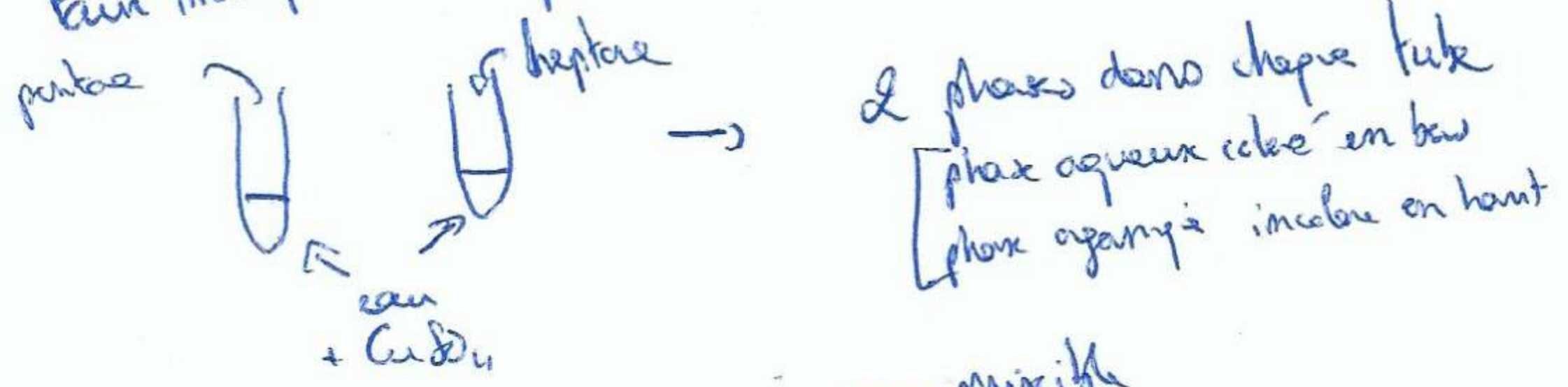


Avec pentane → pas de réaction (il flotte sur l'eau)  
 (→ si on agit →  $Br_2$  + soluble dans le pentane que dans l'eau?)  
 ↳ brome se perd → décoloration

→ Test des alcènes  
 forte densité électronique sur  $C=C$  → bonne réactivité  
 Hydro saturé et stable.

### b) Soluble, soluble

Eau manip avec heptane et pentane



→ liquide organique non miscible  
 Si on mélange les 2 tubes → 2 phases  
 → les 2 composés organiques sont miscibles → mélange homogène



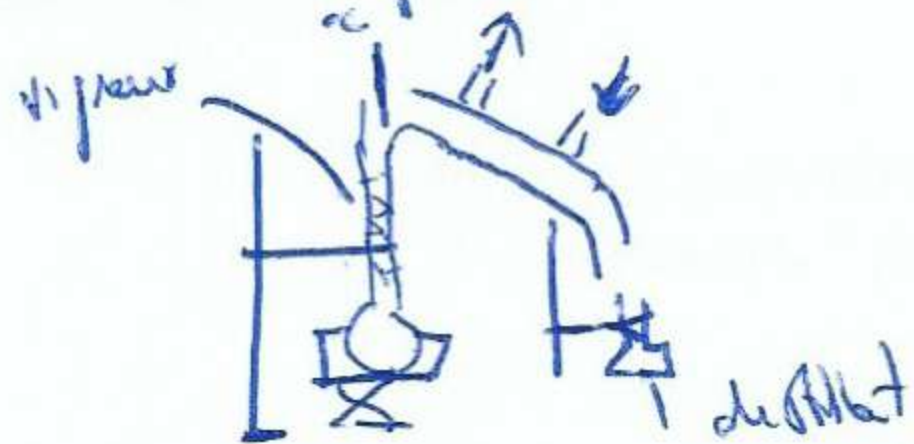
Δ Nomip masse volumique heptane et pentane  
faible poids de soufre et plomb

Plus la chaîne carbonée → plus le densité → pour l'espèce d'une même famille  
(alcane et alcène)

c) Température de chq d'état

Nomip distillation fractionnée de l'heptane et pentane  
( $T_b = 98,42$  et  $36,1^\circ\text{C}$ )

Vérification de la température



Chimi 1<sup>er</sup>S Dumphy 201  
Chim 1<sup>er</sup>S Galilé 201  
Bardas

→ influence de la longueur de la chaîne et des ramifications sur  $T_b$

Interpétche → + ou - d'interactions entre chaînes

3) Applications

a) Traitement du pétrole brut → cette image  
→ Distillate fractionnée

b) Carburant

Essence = moteur : on utilise pas l'octane à cause de l'autoallumage  
(qui peuvent libérer + d'NR5)

On utilise : alcane ramifié et dérivé du benzène. Ils sont phipés par reformage  
catalytique (craquage, cyclisation, deshydrocyclisation, isomérisation)

c) Polymeris

Définition, polyaddition exemple utilisations



# LC 3 : Acides et bases

Uge huncelin - dernier partu

Nvr = Lycée

Biblio = eq famille acid base 2005

Pré requis = React° chimie  
Tableau périodique

Maths Dumphy TS 2012

Nathan TS 2012

Berdes TS 2012

Bo 694 Dumphy

Bernard, Techniques expérimentales en chimie

Aurac, Bases de Chimie 2018  
2019

## Inks

Le concept d'acide est présent dans le vie au quotidien :

- les saveurs reconnus dans les papilles
- les insectes se défendent → fournis acide formique
- le koolhae → blanchiment du linge avec ce ba forte melange au chlore  
→ Oxid



Comment quantifier cette notion? Origine chimique?

Reactions chimiques résultant d'un transfert de proton de l'une des 2 entités vers l'autre

acide → capable de céder ou de plusieurs protons ( $\text{H}^+$ )

base → capable de capter



# I) Solut° acide/basique

## 1) pH d'une solution aqueuse

pH = potentiel hydrogène  
sans dimension

acidité d'1 soluto  $\rightarrow$  
$$\text{pH} = -\log \left( \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}} \right)$$
  
ion equilibrium  
condition standard compé  
chimique par sous p° = 1 bar

Mesure du pH =

- papier pH, BST, phénolphthaleine  $\rightarrow$  indicateur qui change de couleur avec le pH  
précis  $\Delta \text{pH} = 1$

- pH mètre : mesure diff de potentiel électrode de face affère avec le pH  
↳ millivolts auquel on branche d'électrodes  
 $\rightarrow$  1 elec. de référence (calomel)  
1 elec. de mesure  
 $\rightarrow$  nécessité de les étalonner

Δ Neutr.p  $\rightarrow$  mesure de pH du quelcun

- Décocter dans l'eau  $\rightarrow$  chauffe en petit morceau + eau  
 $\rightarrow$  chauffer

- Titre si erreur avec image, logiciel de pH et Desktop de l'unité de x

- Compensation papier pH  
 $\downarrow$

acide  $\text{OH}_3\text{O}^+$   $\rightarrow$  pH  $\rightarrow$  bas  $\text{OH}^-$



Acidité ou basicité d'une solution

exemple de l'eau

↳ il y a les ions  $H_3O^+$  et  $HO^-$

À 25°C on a  $K_e = [H_3O^+][HO^-] = 10^{-14}$

↳ en effet  $K_e \approx 10^{-15}$  à 0°C

$K_e \approx 5 \cdot 10^{-13}$  à 100°C

↳ T° joue un rôle sur le comportement des acides et bases

3 catégories

acide  $pH < 7 \rightarrow [H_3O^+] > [HO^-]$  à 25°C  
base  $pH > 7 \rightarrow [H_3O^+] < [HO^-]$  "  
neutre  $pH = 7 \rightarrow [H_3O^+] = [HO^-]$  "  
↳ demo  $[H_3O^+] > [HO^-]$

$$\Leftrightarrow [H_3O^+]^2 > [HO^-][H_3O^+]$$

$$-2 \log [H_3O^+] < -\log K_e = 14$$

$$2pH < 14 \rightarrow pH < 7$$

## 2) Couples acide/base

D'après Brønsted 1923

acide  $\rightarrow$  espèce cède  $H^+$

base  $\rightarrow$  " capte  $H^+$

En cédant un proton  $H^+$ , un acide forme sa base conjuguée

Ils forment un couple acide-base

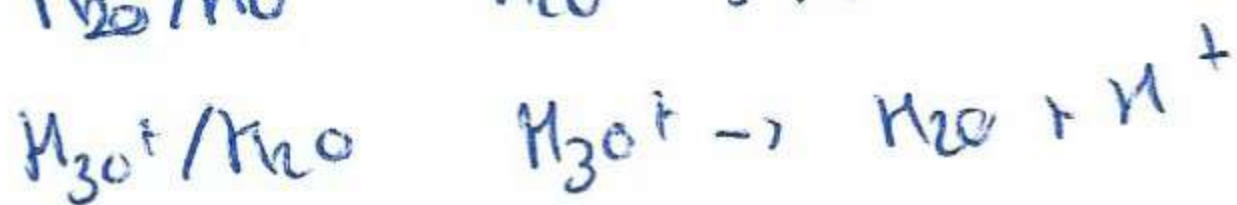
ex acide acétique et ion éthanoate  
 $CH_3COOH / CH_3CO_2^-$

↳ l'écriture des ex de couples





Eau  $\rightarrow$  ces particularités



(autoprotolyse de l'eau  $H_2O + H_2O \rightarrow HO^- + H_3O^+$ )

$\rightarrow$  espèce ampholyte

Comment une solution est acidifiée par l'introduction d'espèces acides?

### 3) Reacte acide et eau

On va considérer les couples



Talben au court  $\rightarrow$  eau



$a_1 \quad a_2$

$a_1 - a_2 \quad a_1 - a_2$

$a_1 \quad a_2$

$a_{max} = c_0$

enoncés mesurés  $\rightarrow pH = -\lg c_0$

$$pH = -\lg(2)$$

$\Delta$  Namip

2 bechers solute (1)  $HNO_3$

(2)  $CH_3COOH$

$10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$

Écrire pH

mesure pH  $\rightarrow$  (1)  $pH \approx 2$

(2)  $pH \approx 3,4$

Remarque

2<sup>e</sup> réaction pas entièrement réalisée

$\rightarrow$  2 catégories : acides forts et acides faibles associés à 2 catégories de réactions

(si acide fort  $\rightarrow$  base faible)



## II) Acides et bases forts dans l'eau

- 1) Définitions
- Def réaction totale
- Def acide fort et base forte



1) Définitions

réact quasi totale  $\approx 2_{\text{mar}} \rightarrow \text{pH} = -\log c_0$  on retrouve la valeur pKa pour  $\text{HNO}_3$

### 2) Réaction

découps = espèce concourant  $\rightarrow$  limite  
just au delà de  $10^{-1} \text{ mol.l}^{-1}$

réaction  $\rightarrow$  équilibre

Dans l'eau acide fort  $\text{H}_3\text{O}^+$  de façon générale  
base forte pour  $\text{HO}^-$

réaction entre acide et base forte  $\rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{HO}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$  très!

⚠️ Manip dosage  $\downarrow$  HCl au par moulage jf-mollet. f

On connaît par trop  $c_0$  on inverse  $\rightarrow$  soluble

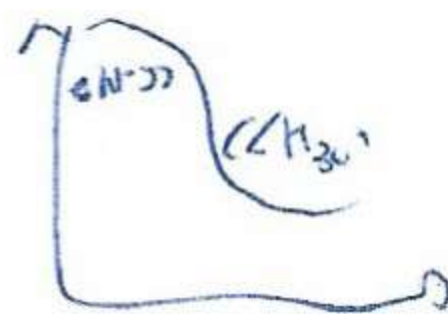
1) Qualitatif chon  $\rightarrow$  mettre du chon bas pKa de l'épauil  $\rightarrow$  décolorer!



$10 \text{ mL HCl } 10^{-1} \text{ mol.l}^{-1}$   
 $20 \text{ mL NaOH } 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$   
 $(\text{NaOH}) = 10^{-1}$

on veut être qualitatif  $\rightarrow$  on mesure le pH  
en fait du volume ajouté

Commentaire 3<sup>er</sup> de la courbe



A l'équivalence  $C_A V_A = C_B V_B$

fait sur de pH  $\rightarrow$  équivalence  
faire le manip rapidement

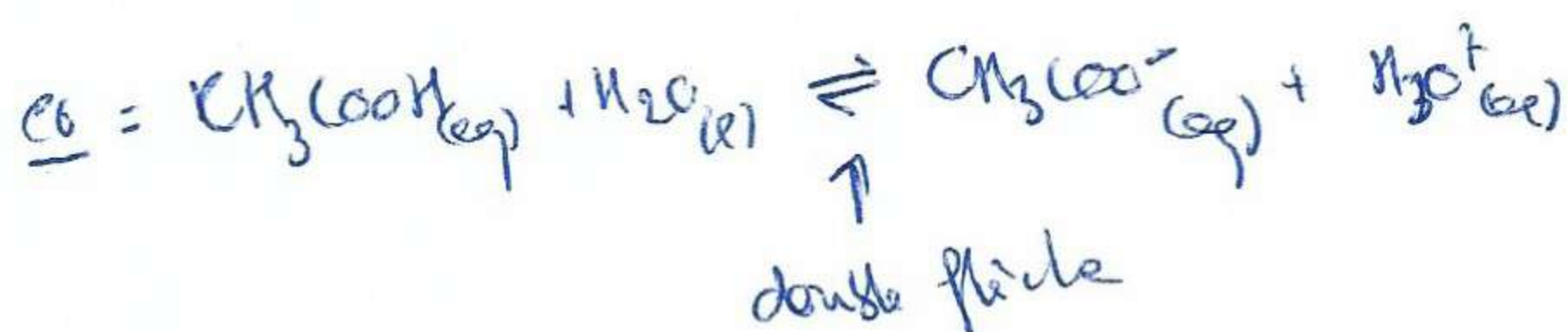


Transit  $\rightarrow$  on a toujours pas équilibré  $\text{pH}(\text{acide échangé}) \neq 2$

### III) Acides et bases faibles dans l'eau

#### 1) Def et exemple

Reaction entre acide et base faible  $\rightarrow$  équilibre chimique  
 $\Rightarrow$  réactif et produit coexistent.



#### 2) Cste d'acidité et diagramme prédominance

Def cste d'acidité  $\rightarrow$  faite avec  $\text{CH}_3\text{COOH}$

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_{eq} [\text{H}_3\text{O}^+]_{eq}}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_{eq}}$$

$$\text{p}K_a = -\lg(K_a)$$

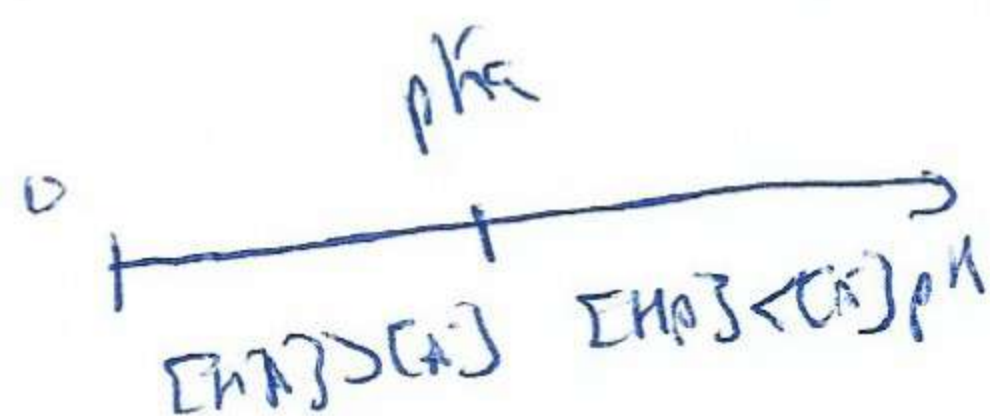
$$\text{pH} = -\lg([\text{H}_3\text{O}^+])$$

$$\text{p}K_a = -\lg\left(\frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_{eq} [\text{H}_3\text{O}^+]_{eq}}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_{eq}}\right)$$

$$\text{p}K_a = -\lg\left(\frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_{eq}}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_{eq}}\right) + \text{pH}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \lg\left(\frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_{eq}}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_{eq}}\right) \Leftrightarrow \text{pH} = \text{p}K_a + \lg\frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]}$$

domaine de prédominance



$\text{pH} = \text{p}K_a \rightarrow [\text{base}] = [\text{acide}]$   
 $\text{pH} < " \rightarrow " < " \text{ acide prédomine}$   
 $\text{pH} > " \rightarrow " > " \text{ base}$



Acide faible dans l'eau

→ tableau arvenmet

$$K_a = \frac{\alpha^2}{(C_0 - \alpha)}$$

Cas de HCl à l'heure  $C_0 = 10^{-2} - \alpha$

$C_0 - \alpha \approx \alpha$

$$K = \frac{\alpha^2}{C_0 - \alpha}$$

$$pH = 2 \log(\alpha)$$

(Taux de dissociation) →  $\alpha = \frac{10^{-pH}}{C_{acide}}$

Loi d'Ostwald

Montre exemple  
acide faible

tableau arvenmet

HCl

Cedi	0,1	0,01	0,001
pH	1,05	1,24	2,9
$\alpha$	0,99	1,1	1,2

CH<sub>3</sub>COOH

	0,1	0,001	0,001
	2,7	3,33	3,44
	0,02	0,05	0,84

### 3) Contrôle de valeur du pH

Def solution tampon

Realité en pratique = mélange acide faible / base conjuguée

Faire le manip



pH 7,5

Des esp famille Acide-Base

tampon A

Solutio tampon à côté non tamponnée = seride dans l'eau jusqu'à avoir pH = 10

Tester efficacité du tampon en ajoutant une quantité donnée d'acide ou base



## Conclusion

Reactor pour échange de potes.

Classe des mélangeurs peu pHa

Dosage  $\rightarrow$  principe du dosage

$\rightarrow$  fonctionne aussi sur d'autres type de réaction  
(réaction oxydo réductive)



# LC 04 Oxydant et reducteur

Nvx = Lycée

Biblio = Exp de chimie DUNAC 2019  
Dunod 2019

Pré requis: réaction chimique  
organique de 1<sup>er</sup> de la matière

Livre 1<sup>er</sup> 371 2019  
5

Flaucheol Tome 1

Flaucheol

TS Hachette 2019

## Intro

Il y a autour de nous des réactions chimiques faisant intervenir des éléments que l'on nomme oxydant et reducteur → réaction oxydo-réduction

→ combustion

formation de rouille

dégradation des métaux

Le but ici va être de montrer le lien entre la chimie et l'électricité.

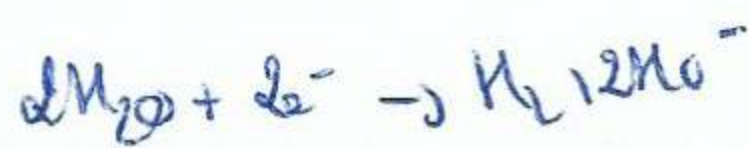
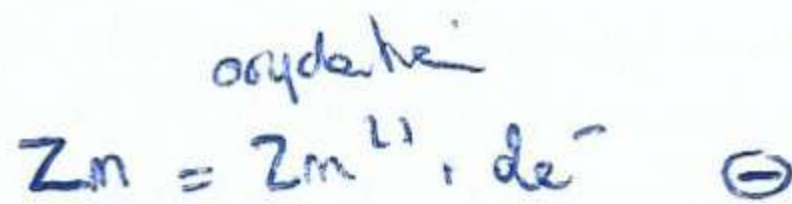
→ 2 domaines qui paraissent distincts.

⚠ Namip



Zn

cathode



réduction de l'eau en  $\text{H}_2$  et  $\text{OH}^-$   
cathode de cuivre ne sert que de conducteur

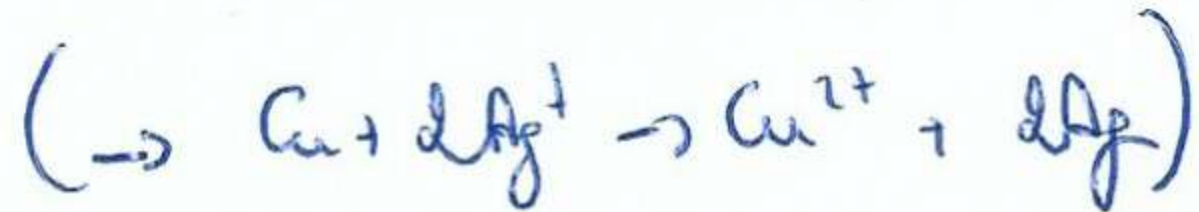


# I) Notion de couple oxydant / réducteur

⚠ Manip

p54 manuel

absence d'argent



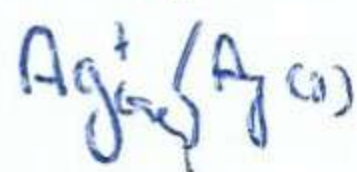
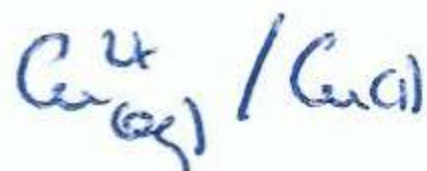
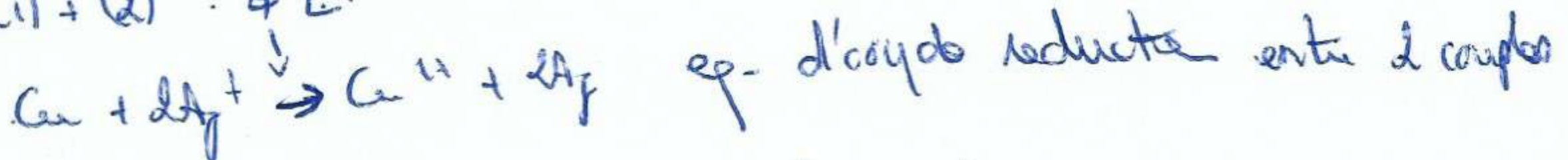
→ demi équation d'oxydo-réduction

D'où vient l' $e^-$ ? → de Cu

Mais Cu devient  $\text{Cu}^{2+}$  (couleur bleue)



Donc si (1) + (2) ⚠



oxydant / réducteur

(2) → oxydant

(1) → réducteur

⚠ On mettra

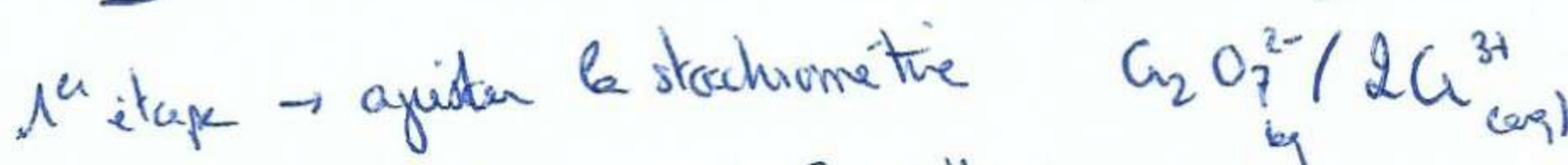
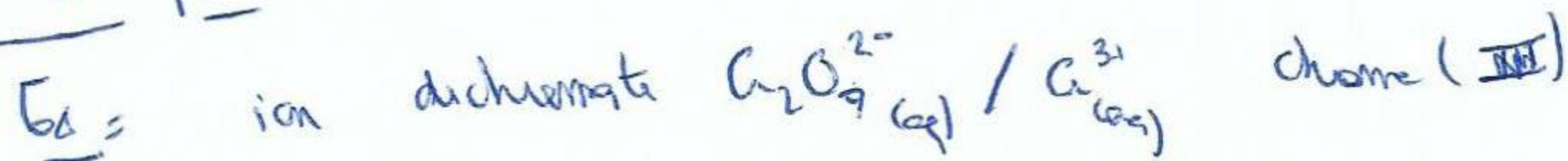
d'autre

au tableau

# II) Équations d'oxydo-réduction

Les équations d'oxydo-red ne sont pas aussi simples que précédemment!

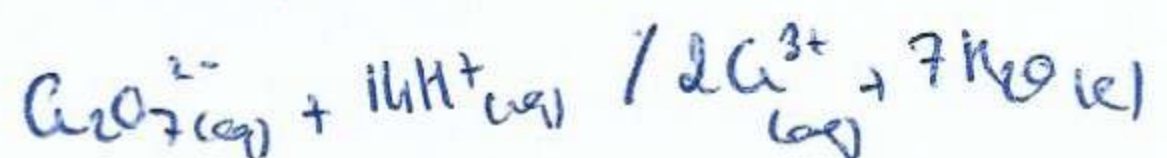
1) Les 1/2 eq.



2<sup>e</sup> " → " " de O par  $\text{H}_2\text{O}(l)$



3<sup>e</sup> " → " " de H par  $\text{H}^+$



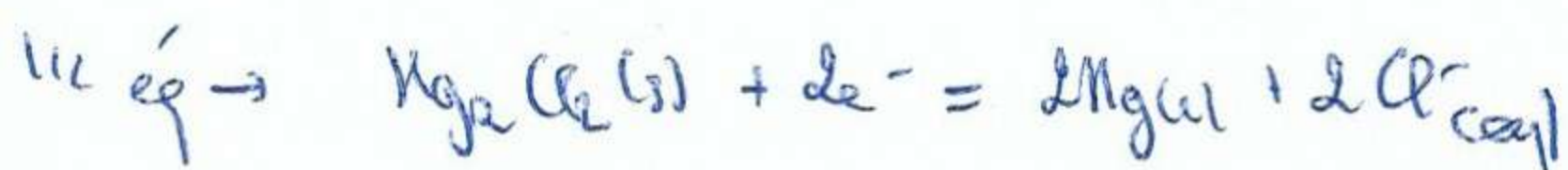
4<sup>e</sup> " → ajuster les  $e^-$





2) Cas particuliers

Electrode au cadmate  $\rightarrow \text{Hg}_2(\text{Cl}_2(\text{s})) / \text{Hg}(\text{l})$



ou  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}(\text{aq}) / \text{Fe}(\text{s})$



Technique  $\rightarrow$  laisser les elements changer dans leur etat d'oxydation

3) Combinaison de 1/2 ep.

Equat° d'oxyde reduc.  $\rightarrow$  combinaison de 2 reactifs

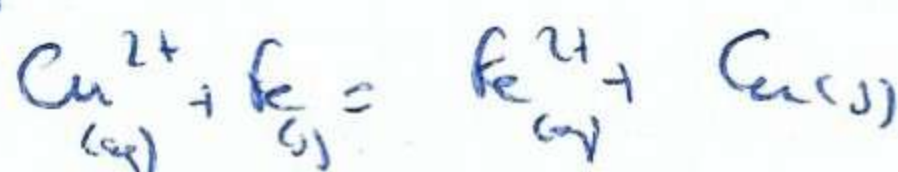
$\Delta$  Nom ip



$\uparrow$   
Cu former  
sur la mesure



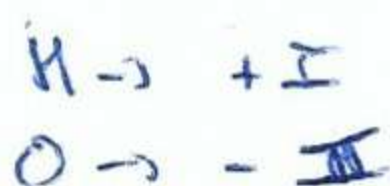
$\rightarrow$  combinaison des leg.



4) Utilisation nbre oxydat°

Def = N.O.  $\rightarrow$  charge electrique d'un ion simple (mesure le X)

Nbre entree en charge atomique



N.O = 0 si corps pur simple







# III Les piles

1) Généralité

L'application la plus remarquable de l'oxydoreducteur est l'étude des piles.

- Histoire de la pile

↳ Volta (1800)

Cu / sulfate / Zn / Cu / sulfate / Zn

- Définition

2) La pile Daniell

△ Nomip

Navarro p 190

TS Hachette 2010

Annex Annac p 334

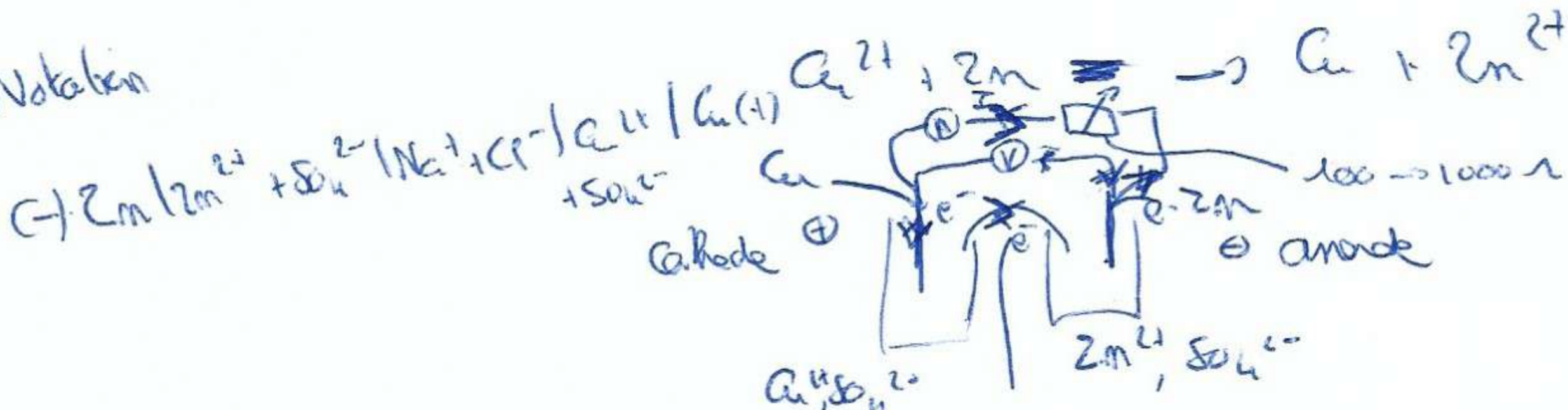
$$E^0(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76\text{V}$$

$$E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34\text{V}$$

Equation

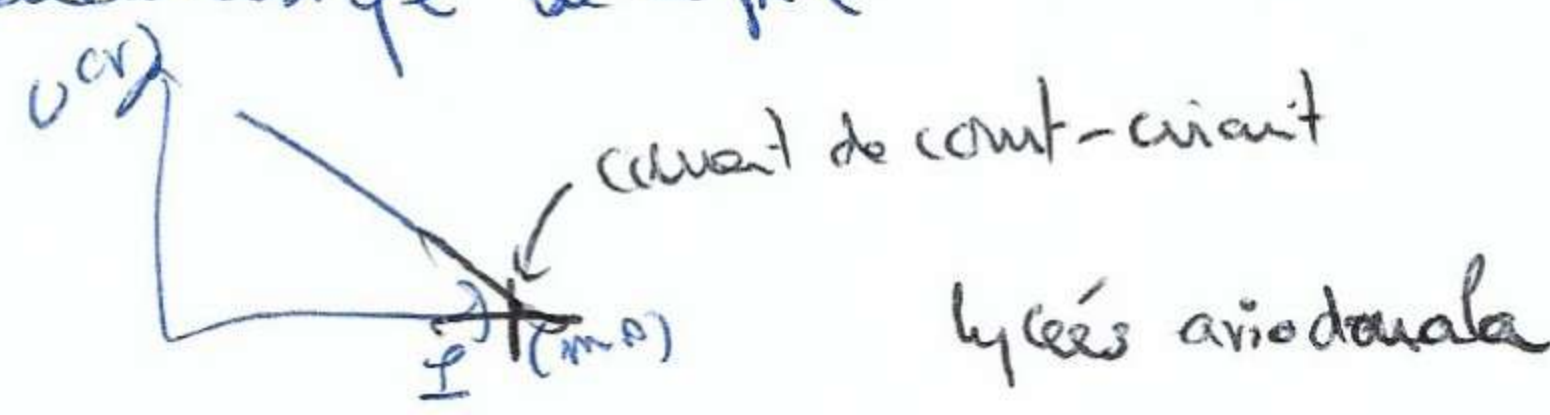


Notation



pot. renv. 100 - 1000 Ω

~~Trace~~ Trace de la caractéristique de la pile



Parties de  $\mathcal{E} - U = E - r I$

$$E = \text{fem}$$

$r = \text{résistance interne}$

$$Q = I \cdot \Delta t$$

$$Q = m(e^-) \times N_A \times e = m(e^-) \times F$$

(voir les autres types de piles △)



# Conclusion

Récap

Importance des piles

parler des la corrosion des métaux et moyen de protection

↳ notamment par

métallique

galvanique



# LC 05 = Chimie analytique quantitative et fiabilité

Nvx : Lycée

Biblio : Ac-ventuelles

Pré requis : Tableau avancement  
Reaction acide (base, pH)  
Spécies  
Dilution

PC Natham Ts del 2

PC Bodas Ts del 2

" Katica Ts del 2

" Kacheta del 2

## Intro

On utilise tous les jours des produits chimiques : médicaments, produits d'entretien, nourriture ...

Or il existe des limites (dose maximale d'utilisation) fixés par des règles.

Il est donc important pour les industriels de pouvoir certifier ces quantités lors d'une synthèse par exemple → contrôle qualité

ex : affaire du talc de Narbonne → produit toxique en trop grande quantité

Comment contrôler ces produits ?

→ Le dosage = permet de mesurer la concentration d'une espèce en solution

ex : kinté bleu patiente (E31)  
et solution rhoumpf

) → composition nouvelle des teintures → comparaison des absorbances  
→ dosage par étalonnage



# I. Dosage par étalonnage

## 1) Principe

Définition à travers la spectrophotométrie

→ consiste à déterminer la concentration d'une espèce en solution en comparant une grandeur physique, caractéristique de la solution, à la même grandeur physique mesurée pour des solutions étalons de concentrations connues

↳ ici grandeur mesurée : absorbance  $A$

Manip : Bleu patente

Calcul molarité  $\Delta$

DJA (dos journalier admissible mg de produit admissible par kg de masse corporelle et par jour) = 2,5



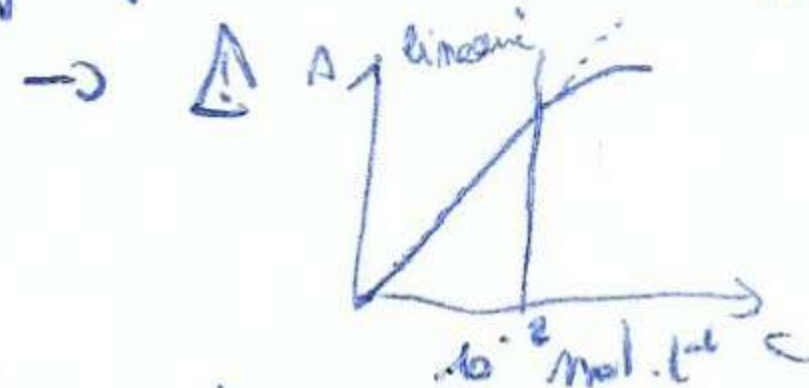
- Couper bouchon (poudre bleue)
- Se nettoie dans bache 100 mL + 10 mL eau → chauffer légèrement en mélangeant
- Après refroidissement → filtrer jusqu'à 50 mL → compléter filtrat de jusque
- Préparer 4 solutions  $10^{-5}$  à  $10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  à l'aide de 2 buchettes graduées (cuvette remplie de la solution mesurée l'autre d'eau distillée)
- Déterminer  $\lambda_{\text{max}}$  avec spectre étalon 2 pages (dans les 10 nm entre 600 et 800)  
 $\Delta$  pas oublier blanc (eau distillée) ( $\lambda_{\text{max}} \approx 640 \text{ nm}$ )
- Mesure l'absorbance à  $\lambda_{\text{max}}$  des 4 solutions
- Par étalonnage trouver  $C_{\text{schwaupf}}$

- Avant j'ajoute comparaison des teintes

- 1 solution + point sur le courbe d'étalonnage pour trouver  $C_{\text{schwaupf}}$

- Régression linéaire et calcul de  $C$

- Comparaison à la DJA



On a bien une courbe d'étalonnage →  $A$  mesurée pour chaque concentration

Donc → loi de Beer-Lambert (pas de symbol comme ça on a qu'une espèce)

Équation

$$A = \epsilon \times P \times C = k \times C$$

coeff d'absorp<sup>n</sup> molaire  $\epsilon$   $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$   $\left. \begin{array}{l} \text{concentration} \\ \text{épaisseur de solution (cm)} \end{array} \right\} C$



Toutes les solutions ne sont pas colorées  $\rightarrow$  comment faire?  
par exemple la concentration en NaCl d'un sérum physiologique?

## 2) Conductivité et étalonnage

Parke - de - bucheri 2e L p 223

⚠ Namip

En solution NaCl  $\rightarrow$   $\text{Na}^+ + \text{Cl}^-$

[ Un conductimètre mesure la conductance  $G$  (ou résistance  $R$ ) d'une portion de solution comprise entre 2 plaques (de surface  $S$ ) de platine parallèles distantes de  $P$  constituant les électrodes.

La résistance du circuit compris entre <sup>les</sup> 2 plaques peut être définie de la même manière que la résistance d'un conducteur métallique

$$R = \frac{\rho \times P}{S} \quad \rho = \text{résistivité du milieu}$$

$$\Omega^{-1} \quad G = \frac{1}{R} = \frac{S}{\rho P} \rightarrow G = k \gamma \quad k = \frac{S}{P} = \text{cte de la cellule} \quad \gamma = \frac{1}{\rho} \quad \text{conductivité} \quad \frac{1}{\Omega \cdot \text{m}}$$

en réalité  $k$  plus complexe à cause des effets de bords

$k$  doit être déterminé expérimentalement (étalonnage au tarage de la cellule) par mesure de la conductance d'une solution de  $\sigma$  connue. ( $\text{K}^+ + \text{Cl}^-$ )

Tension alternative  $\rightarrow$  car permet d'éviter des processus d'accumulation de charges sur les plaques  $\rightarrow$  faussage des mesures  
f. utilisée  $\sim$  1000 Hz

Courant électrique  $\rightarrow$  double migration des anions et des cations en sens inverse

plus la mobilité des ions  $\uparrow \rightarrow R \downarrow \sigma \uparrow$

concentration  $\uparrow \rightarrow \sigma \uparrow$

À concentration égale ce sont les mobilités des ions et la quantité de charge transportées qui déterminent laquelle des solutions est la plus conductrice  $\text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$

Dans la limite des solutions diluées on a  $\sigma = \sum_i d_{ci}' \times C_i \quad \text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$   
 $\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$

Dans une solution plus concentrée il y aura interaction entre les espèces et la conductivité réelle sera inférieure à la conductivité calculée par la somme précédente ]



• Etalonnage avec  $K^+Cl^-$

• Concentration étalonnage  $NaCl$  ( $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ )

↳ fait dilution par:  $0,001 \text{ mol.L}^{-1}$ ;  $0,002 \text{ mol.L}^{-1}$ ;  $0,005 \text{ mol.L}^{-1}$   
 $0,007 \text{ mol.L}^{-1}$

• Mesure par 0; 0,001; 0,002; 0,005; 0,007; 0,01

• Tracer  $G = f(C)$

$\sigma = f(C) \rightarrow$  mesure



linéaire dans un certain domaine

$\sigma = k \times C$  analogue à la loi de Beer-Lambert.

↳ la loi de Kohlrausch

faire  
cela  
avant  
tout

• Mesure du xumm  $\rightarrow$  diluer dix le xumm. pour être dans le domaine linéaire  
 $\rightarrow$  mesure par étalonnage

(xumm 86 ou 0,86 en masse)

$$C_2 = \frac{C_1 \times \pi}{\pi} \left( \begin{array}{l} \text{g.L}^{-1} \text{ mol.L}^{-1} \\ \text{g mol}^{-1} \end{array} \right)$$

$$C_{\%} = \frac{C_1 \times 100}{1000}$$

⚠ Montier schéma conductivité  
et courbe d'étalonnage

Dosage étalonnage  $\rightarrow$  efficace mais lent  
nécessite d'avoir le produit par l'or de la même dose

Autre méthode  $\rightarrow$  titrage



## II Dosage par titrage

### 1) Principe

On va garder le serum pour le titrer par conductimétrie

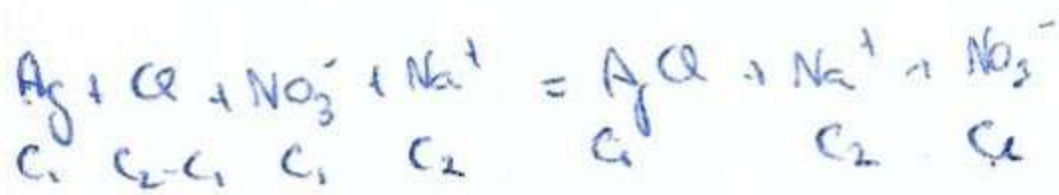
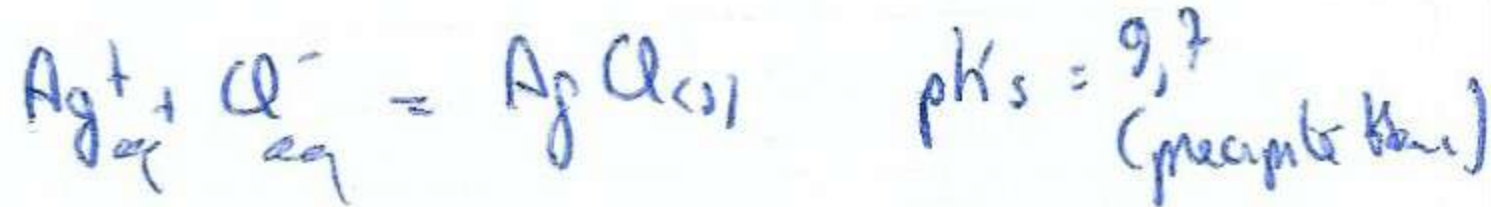
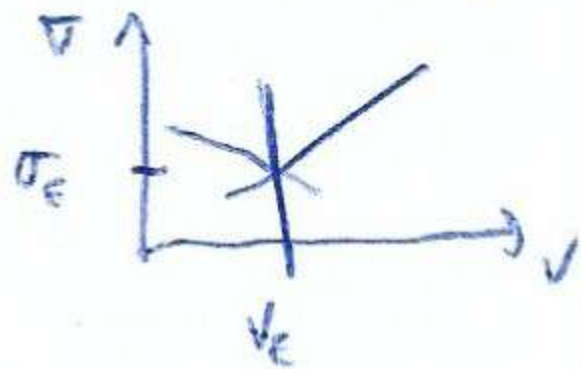
→ Montier le schéma

- Définition : une espèce titrée réagit avec une quantité connue d'une espèce titrante
- Cette réaction doit être rapide, totale et unique → réaction support du titrage
  - ↳ rapide → quasi immédiate
  - ↳ totale → réaction jusqu'à épuisement total d'un des réactifs (réactif limitant)
  - ↳ unique → seule réaction à se dérouler

Planip. Titrage du serum avec nitrate d'argent (Nobien de K)  
optique + conductimétrie

△ (V = 10 mL serum  
V = 10 mL 0,2 mol.L<sup>-1</sup> nitrate d'argent

Tracer le courbe → faire 10 points à monter ensuite au jury



Exclut	Avant V <sub>eq</sub>	Après V <sub>eq</sub>
[Na <sup>+</sup> ]	cte	cte
[NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ]	↑	↑
[Ag <sup>+</sup> ]	0	↑
[Cl <sup>-</sup> ]	↓	0

$$\sigma = \lambda_{\text{Na}^+} [\text{Na}^+] + \lambda_{\text{Ag}^+} [\text{Ag}^+] + \lambda_{\text{Cl}^-} [\text{Cl}^-] + \lambda_{\text{NO}_3^-} [\text{NO}_3^-]$$

Avant eq  $\sigma = (c_2 - c_1) \lambda_{\text{Cl}^-} + \lambda_{\text{NO}_3^-} [\text{NO}_3^-] + \lambda_{\text{Na}^+} [\text{Na}^+]$

Après  $\sigma = (c_1 - c_2) \lambda_{\text{Ag}^+} + \lambda_{\text{NO}_3^-} [\text{NO}_3^-] + \lambda_{\text{Na}^+} [\text{Na}^+]$

équivalence → réactifs impliqués en prop. stœchiométrique

→ Pour un titrage conductimétrique → rupture de pente à l'eq. dû à des ≠ de conductivité ionique molaire → signe de conductivité unique?



## 2) Dosage acide base et indicateur

On peut étudier de la même façon l'évolution du pH  
→ réaction acide-base

[ Représentation du titrage concordante théorique  
Simulation du dosage! ]

⚠ Remarques → physagreg TSP

Solutions préparées avant

Simulation du dosage pour obtenir le SST

Remplissage de la burette et rinçage avec indicateur

Avec titrage ~ 50 fois

acide mitigé =  $10^{-1}$

Porter séparément de réaction!

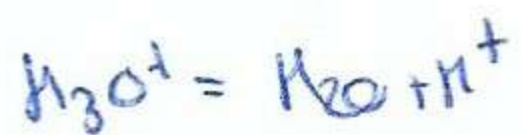
→ Si le tps permet méthode des tangentes



bleu forme basique

être au

point sur cela



Comparer le résultat avec la valeur indiquée



## Conclusion

Montier tableau comparatif entre étalonnage et dosage

→ Technique pour certains, analyse de manière quantitative ~~et~~ des produits

Autre méthode → ~~analyse~~ CCR, Titrimétrie

autres type de dosage

indirect

retour

potentiométrie

suivi cinétique par dosage

⚠ évaluer les incertitudes pour chaque manip

→ logiciel GUMSIC



# LC 06 : Cinétique et catalyse

Niv : Lycée

Pré requis = Tableau avancement  
Eq chimique  
Oxydoréduction  
Loi de Beer-Lambert

Bibliographie TS (2012) Demuyff, Machette

Épreuve orale de chimie 3e

Parcours de Biochimie Annoté

Chimie TS (2002) Neophyte, Forest

Chimie TS (2012) Bataille, Folin

PC TS (2012) Gondas, Nora

1001 questions Lionel Uhl

Neophyte 100 manipchimie Forest 2004

## Introduction

Les réactions chimiques se produisent dans le monde de tous les jours et leur durée est un des aspects importants.

↳ fûge  $\rightarrow$  réaction de dégradation lentes

synthèse indirecte  $\rightarrow$  réaction rapides

Ces vitesses de réaction peuvent être quantifiées et dépendent de  $\neq$  paramètres que l'on va étudier.



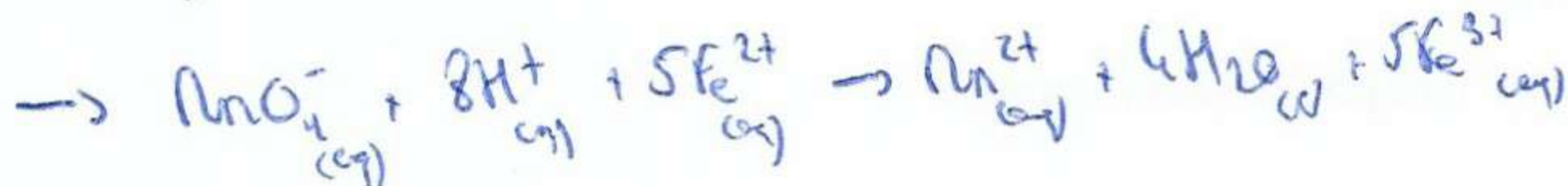
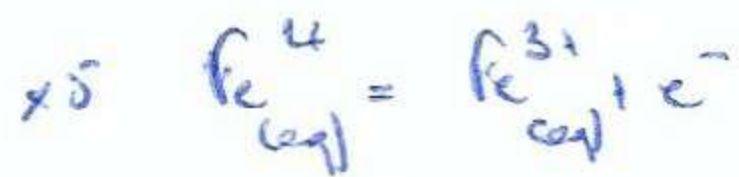
# I) Notion de vitesse de réaction

## i) Définitions

⚠ Planip dans tube à essai p 230 Dumphy et p 26 Neplide

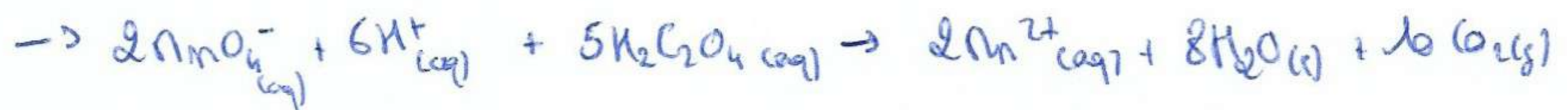
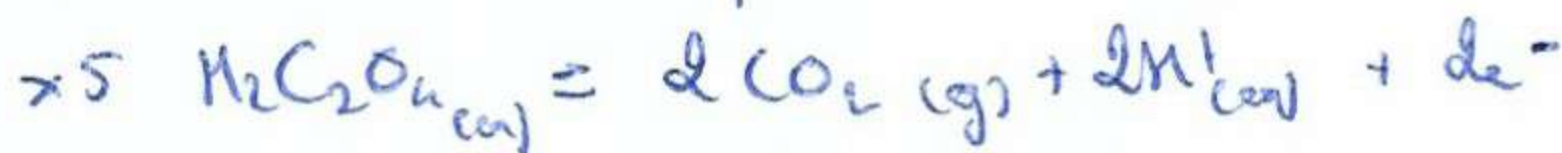
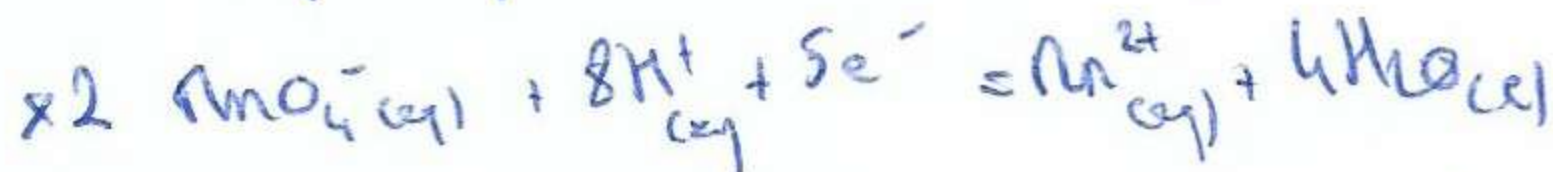
6 mL  $\text{KMnO}_4$   $10^{-3}$  mol/L

• ion permanganate et  $\text{Fe}(\text{II})$  — 10 mL  $10^{-2}$  mol/L



⇒ réaction rapide

• ion permanganate et acide oxalique



⇒ réaction lente

Def = react° rapide: react° achevé dès que les reactifs entrent en contact  
react° lente: react° dure quelques secondes à plusieurs dizaines minutes

## ii) Suivi d'une réaction

- Définition de suivi temporel

→ permet de remonter à la durée de la réaction

- Il faut pour cela connaître les quantités de matière au cours du temps

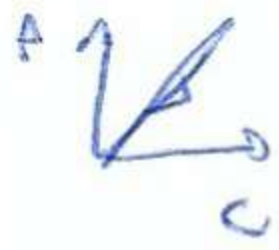
→ mesure de l'absorbance pour des espèces colorées

→ mesure de la pression pour les gaz

$$\rightarrow C = f(t)$$



# ⚠ Remip Neophide (2004)



- Etalonnage du spectre → solut° dilués de diiode à partir de la solut° mais  $10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$  →  $5 \cdot 10^{-5}$ ;  $10^{-4}$ ;  $2 \cdot 10^{-4}$  et  $2,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$
- ↳ facultatif on connait  $\epsilon$  pour  $I_2$  ( $I_3^-$ ) à 415 nm →  $A = \epsilon \cdot l \cdot c [I_2]$

• faire le rétro à 415 nm pour KI à  $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$

• 200 pts pendant 100 min (en H les 100 pendant 15 à la min)

• Dans un becher 15ml de KI à  $1 \text{ mol.l}^{-1}$

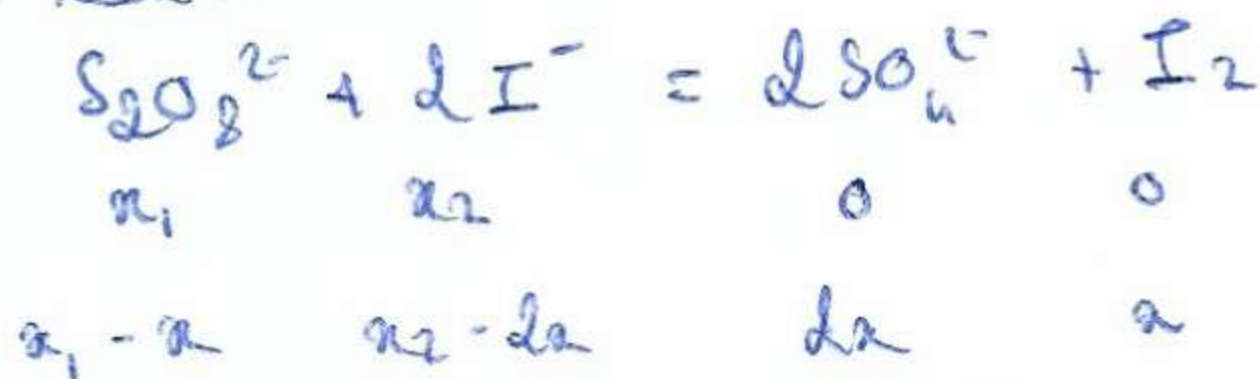
• Ajouter rapidement 5 ml de persodi. à  $10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$

• Nettoie rapidement dans le cure

•  $A(t) = f'(t)$  et  $A(t) = f(t)$

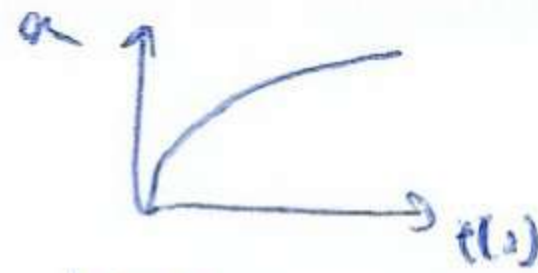
sur le graphe  $A = \frac{A_{max}}{2}$  → temps de demi-réaction Définit°  
→ quantitat° de la réaction

Equat° de réaction



Concentration à la fin de la réaction?  $[I_2] = \frac{A_{max}}{\epsilon}$

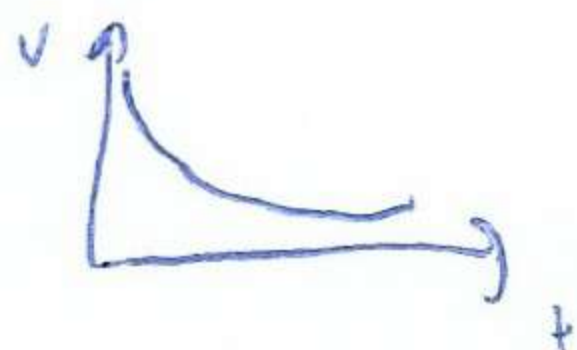
$$n(I_2) = [I_2] \times V_{tot}$$



$$v = \frac{1}{V} \times \frac{dn}{dt} = \frac{1}{V} \times \frac{dV \times [I_2]}{dt} = \frac{d[I_2]}{dt}$$

La vitesse correspond donc à l'ordure de la pente de la courbe  
vitesse grande au début puis ↓

$$v_i = \frac{[I]_{i+1} - [I]_{i-1}}{t_{i+1} - t_{i-1}}$$



On peut aussi tracer des pente de  $S_2O_8^{2-}$



Quels sont les facteurs qui peuvent influencer sur la cinétique ?

## II) Facteurs cinétiques

### 1) Influence de la T°

△ Manip    Perchem de bachelier p26

3 bacheliers    10 mL  $S_2O_8^{2-}$      $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

10 mL  $K^+I^-$      $10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$

↳ 1 à T° ambiante

1 dans un bain marie  $60^\circ\text{C}$

1 dans de l'eau glacée

(la réaction a une énergie d'activation de  $96 \text{ kJ.mol}^{-1}$  donc on s'attend environ à un doublement de vitesse tous les  $10^\circ\text{C}$ ).

→ la T° de façon générale ↑ la cinétique

### 2) La concentration

△ Manip spectre

↳ faire le m<sup>ême</sup> manip que I) sauf qu'on prendra

$KI$   $2 \text{ mol.L}^{-1}$  (x 2)

spectre pour trouver  $t_{1/2}$  →  $t_{1/2}$  doit être divisé par 2

ou alors  $[S_2O_8^{2-}] \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

$[I^-] \rightarrow 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$

$5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

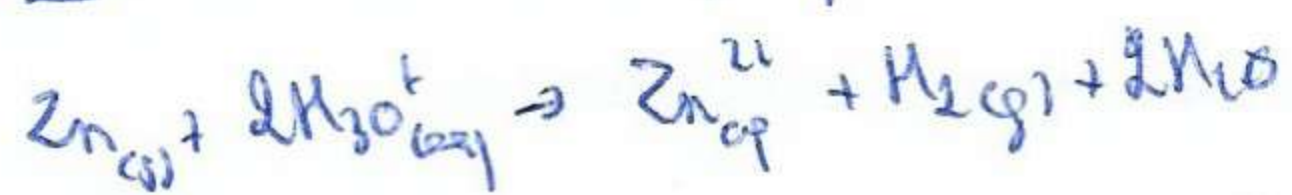
→ à la concentration ↑ la cinétique ↑

(interprétation en terme de proba de choc → mes cours)



### 3) Autre facteurs

- de surface de contact (ex: acide chlorhydrique sur le zinc p32 Nesplide)



déplacement de  $\text{H}_2 \nearrow$  si le nombre d'atome de zinc  $\nearrow$   
 car "plus de contact"

- Solvant
- Eclairement
- ~~loto~~

Sans modifier les conditions physiques de la réaction peut-on améliorer la cinétique?

### III) Nobles de catalyseur

#### 1) Catalyse homogène

Nom: ~~sur~~ <sup>784</sup> Gauthier et Fischer

Catalyseur  $\hat{=}$  ~~à~~ état physique que les réactifs

3 bechers de 25 mL  $\text{K}^+ + \text{I}^- \cdot 10^{-1} \text{ mol/L}$   
 10 mL  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$

- (a) 1 ajout de sel de nobles <sup>jaune!</sup> qlq gouttes  
 (b) 1 ajout solide de chlorure ferrique qlq gouttes  
 (c) 1 rien!

Sel de nobles  $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2(\text{NH}_4)_2$   
 $\text{FeCl}_3$

Observer le ntense d'appar<sup>o</sup> du diode ferreux

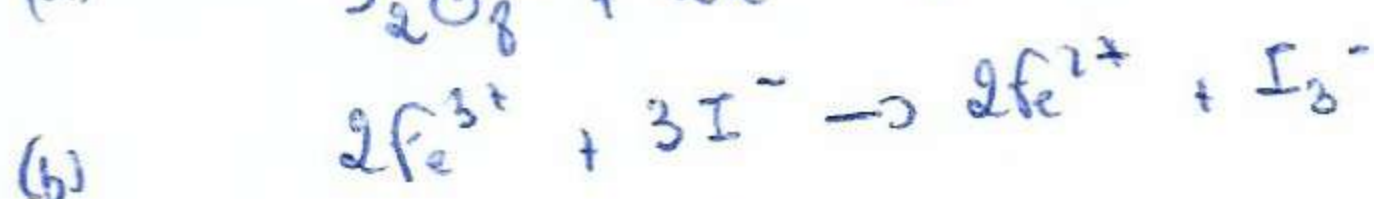
jaune  $\rightarrow \text{I}_2$   $\rightarrow$  avancement de la réaction  
 puis brune  $\text{I}_3^-$

$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  est le réactif en défaut à chaque fois  
 $[\text{I}_3^-]_f = [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_0 = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

$$E^\circ(\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{SO}_4^{2-}) = 2,01 \text{ V}$$

$$E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$$

$$E^\circ(\text{I}_2/\text{I}^-) = 0,54 \text{ V}$$



$\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$  st des catalyseurs

Concentration des catalyseurs  $\nearrow$  ntense  $\nearrow$

ions ferreux régénéré en fin de réaction

ntense  $\rightarrow$  rate ~~sur~~



## 2) Catalyse hétérogène

⚠️ Namip Neopride 100 manip p 212 voir aussi physique

Dismutation de  $H_2O_2$  fil platine ou argent platine marche même bien que  
morceau de platine → effet surface de contact! argent

peser le fil avant et après → pas de changement



Catalyseur dans un état physique ≠ des réactifs

## 3) Autre type de catalyse

Enzymatique → phys aggr

↳ 2 espèces

↳ 1 type de réaction

↳ 1 type de réactif

( $H_2O_2$  si 2 volumes → sels de Pléhr

$H_2O_2$  si le " → morceau de sac laché

↳ dépôt gazeux

applicatif au sein des plaies

Sélective → déf / explosion



## Conclusion

Récap sur un tableau des types de catalyse

Exemple industriel  $\rightarrow$  phylagreg. fa

(Ouvrez sur les bas de classe pour être plus qualitatif et de mettre en avant d'autres comportements)

---

Loi d'Arrhenius  $v = k \pi [A_i]^x$

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

barrière d'énergie à franchir pour passer des réactifs aux produits

$v \rightarrow f([C])$

$f(T)$

$f(E_a) \rightarrow$  surface, catalyseur

interprétation micro

p26 Porten de Buchère

ordre de réaction

p130

Gravard

De Boeck

chimie inorganique et générale



# LC07 : Séparations, purification, contrôle de pureté

Nvx : Lycée  
(1<sup>er</sup> SPL)

Pré requis : montage à reflux  
CST

Caractéristiques physiques : densité,  $T_f$ , solubilité

## Bibli

Belin PC 1<sup>er</sup> S  
Bernard Technique expérimentale  
en chimie, Dunod (2018)  
TS et de 1<sup>er</sup> S  
Dumphy PC <sup>↓</sup> Kachetta 2012  
Nora PC TS Bordas 2012  
Asplide 100 manips de chimie  
Lionel Uhl

## Imko

Les  $\neq$  constituants de la matière et pour la plupart du temps mélangés entre eux  $\rightarrow$  matière  
~~ou introduit~~ par synthèse

On peut avoir besoin de les séparer pour les analyser ou bien pour les utiliser et auquel cas il va falloir les purifier.

Pour tout cela l'homme a développé des techniques de ~~séparation~~ séparation d'extraction et d'analyse pour contrôler la pureté du produit obtenu.  
identifiés

A l'issue de ce processus on peut éventuellement calculer un rendement

⚠️ Remip à faire  $\rightarrow$  synthèse acide benzoïque  
à utiliser dans l'alimentaire  
voir fiche annexée



# I) Separations

## 1) Separation liquide - liquide

△ Remip • 30 mL une de la synthèse dans ampoule à décanter 250 mL

• Ajouter 10 mL (éprouvette graduée) de soude  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

• Enlever ampoule du support, boucher et retourner  
cuvier robot

remuer, ouvrir vers le mur, remuer...

• laisser décanter sur le support

Le phase aqueuse est repérée en ajoutant de l'eau

→ si le phase organique est au dessus l'eau traverse la phase organique  
pour rejoindre la phase aqueuse.

$d(\text{phase org}) < d(\text{eau})$  sauf pour les solvants halogénés

• On récupère la phase aqueuse dans erlenmeyer 250 mL

• Acidifier chaque phase aqueuse en versant qlq goutte acide chlorhydrique  
à  $5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  mesuré à la pipette graduée

→ apparaît cristaux blancs

↳ verser l'acide tant que du précipité blanc apparaît (2 mL à 10 mL acide  
~ 3 " à 15 mL " )

• Verser au papier pH (tripe de verre + 1 cm de papier)

$\text{pH} < 2$

→ Def extraction liquide - liquide

→ mention schéma

cela marche car ≠ de densité et de solubilité

→ pourquoi? → voir part 10 année TP synthèse acide benzoïque page 7



## 2) La filtration

↳ Pierre Henry suit.

△ Namip.

- Placer papier Whatman du 6 Buchner (imbiber avec de l'eau)
- Verser le contenu, ouvrir au max le temps à eau pour crever le rde mar.
- Verser le restes des erlenmeyer
- Recueillir avec un minimum d'eau les cristaux restés au fond des erlenmeyer (pas trop d'eau car  $\eta \downarrow$  Armon)
- Tamponner les cristaux avec papier filtre
- Ajuster temps à eau
- Transvaser les cristaux dans erlenmeyer 100 ml pour recristallisation en gardant pour tester le furon!

Cours → Filtration sous pression définitive  
monter schéma

(si le produit d'intérêt est un liquide, soluble dans le phase organique  
→ lavage phase organique puis évaporation du solvant)

(précipité → permet de séparer un produit de son solvant en le rendant solide)

On peut laver les cristaux sur le filtre, en versant un peu de solvant (riche coupe) puis en rétablissant le vide

On a désormais un produit → est-il ce que l'on pense?  
est-il pur?



## II) Identifier et contrôle de pureté

### 1) Technique universelle

#### ⚠ Manip CCN

CCN mettre un schéma en donné en pénequis

• Dans un becher 100 mL

• 20 mL d'éluant acéton/cyclohexane 10/10

• Sur le page → benzaldéhyde  
styrène non purifié  
acide benzoïque commercial

• elution jusqu'à 15 mm du haut

• Rechercher aux UV

→ Ranger directement le schéma au tableau sans refaire le manip

↳ CCN pas vraiment contrôle de pureté mais elle implique le nécessité de réaliser au moins un contrôle de pureté en permettant de voir s'il reste des réactifs

### 2) Technique spécifique <sup>quatre CCN sur colonne!</sup> <sub>analyse de la CCN</sub>

#### ⚠ Manip borne Koffler

Ranger la borne Koffler → T<sub>f</sub> entre 50° et 150°C

⚠ enlever les joints l'allumer avant!

Il faut s'établir avec des substances connues puis nettoyer avec coton imbibé d'alcool

↳ pas en mettre trop!  
↳ des basses T° vers les hautes

en mesure → pas forcément pur → on veut améliorer cela

Handbook = 122,4°C

Mais avant parler des autres techniques pour les liquides indice de réfraction <sup>Question</sup>

analyse spectrale →  $\frac{UV}{IR}$   $\left. \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \right\}$  préparer def et question → pierre henry suit



### III) Purifications

~~1) Cas des solides~~ 1) Cas des solides Tabacur  $\rightarrow$  schéma recristallisation

⚠️ faire chauffer de ml d'eau distillée dans un bécot

- préparer mélange eau + glace
- placer la pipette dans ce mélange
- dans erlenmeyer 100 ml introduire acide benzoïque obtenu et ajouter 5 ml d'eau distillée (mesuré à la pipette graduée 10 ml)
- Tenir cet erlenmeyer avec pince en bois et mettre au plaque chauffante
- Agiter légèrement.
- Quand l'eau est en ébullition, s'il reste des cristaux d'acide benzoïque non dissout, verser (avec pipette graduée au goutte à goutte) un min d'eau à ébullition
- Quand tout est dissous (solution presque limpide)  $\rightarrow$  refroidir dans le mélange eau + glace  $\rightarrow$  cristallisation

$\rightarrow$  Filtrer au Buchner

On a fait une recristallisation  $\rightarrow$  Définition

↳ fondé sur la  $\neq$  de solubilité à chaud et à froid du produit et des impuretés

Attention on perd un peu de produit  $\rightarrow$  voir pourquoi utiliser minimum de solvant.

$\rightarrow$  Ne pas de Tf de nouveau!

2) Cas des liquides

$\rightarrow$  Distillation fractionnée  $\rightarrow$  schéma

Def distillation / simple  
et fractionnée

$\neq$  de  $T_{eb}$

distillato si presión reducida  $\rightarrow$   $T_{eb}$  plus basse pour éviter les dégradations thermiques.  
↳ ph suet



## Conclusion

Schema de source de haut !

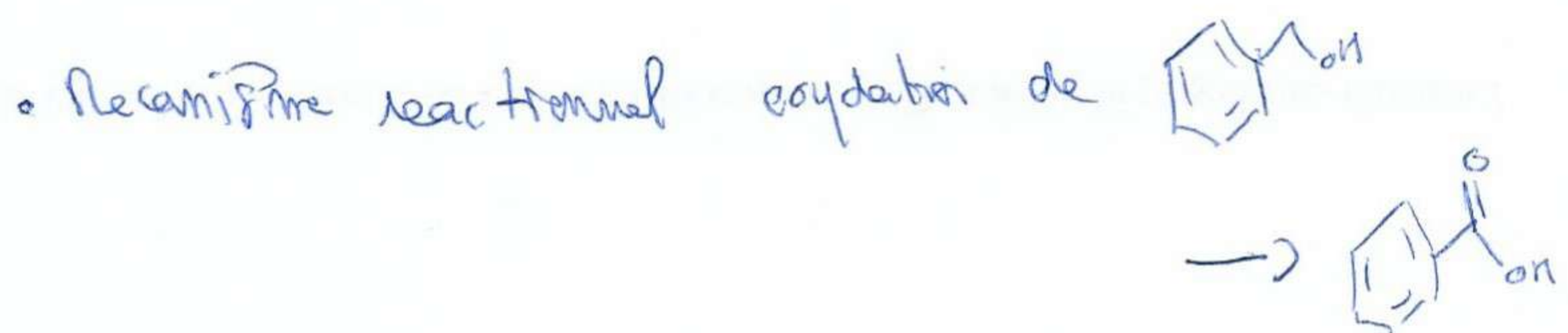
Rappel technique spectroscopie  $\rightarrow$  plus poussée

separate d'espere possédant les m<sup>es</sup> propriétés physiques

$\triangle$  . question sur le rendement

$$\eta = \frac{m_i}{m_c} \begin{matrix} \text{masse obtenue} \\ \text{masse obtenue théorique} \end{matrix}$$

« coeff de partage de comptage »





# LC 08 : Stratégie de synthèse

Nvx : Lycée

Livre  :  $\textcircled{1}$  BUP 776  $\rightarrow$  synthèse  
839  $\rightarrow$  test concet.  
CCN

Pré requis :  $\textcircled{1}$  Transformat en chimie org  
Technique exp en synthè org

$\textcircled{2}$  PC TS Madete 212  
PC TS Bender 212  
Chimie Selin 212  
Matiè  
Matiè

$\textcircled{3}$  Anlyze SAUNARIG

## Introduction

On a étudié jusque là de façon très soignée les réactions chimiques.  
D'un pt de vue industriel, on va utiliser différents procédés chimie pour le  
fabricat de produit mais l'objectif est de faire un produit de qualité avec  
un rendement maximal

$\rightarrow$  Quel est le meilleur protocole ? Le montage à réaliser ?

$\rightarrow$  On s'occupe en place d'une stratégie de synthèse !

Application à l'aspirine  $\rightarrow$  20 milliards de comprimés produit

le medic le + vendu et le + consommé du monde

Avant on utilisait le saule (présence de la salicyline)  
propriété curative  
 $\rightarrow$  principe actif

$\rightarrow$  aujourd'hui l'acide acétylsalicylique

$\rightarrow$  vient de Hoffman société Bayer 1899  $\rightarrow$  mise sur le marché

$\triangle$  faire en parallèle la synthèse  $\rightarrow$  voir TP site ou florilège p 53

pour la leçon avoir le but réactionnel qui se fait

lancer au début le CCN éluent 60 ml acétate d'éthyle; 60 ml cyclohexane  
10 ml acide éthanoïque  
avoir aussi du produit recristallisé, acide salicylique et aspirine commerciale

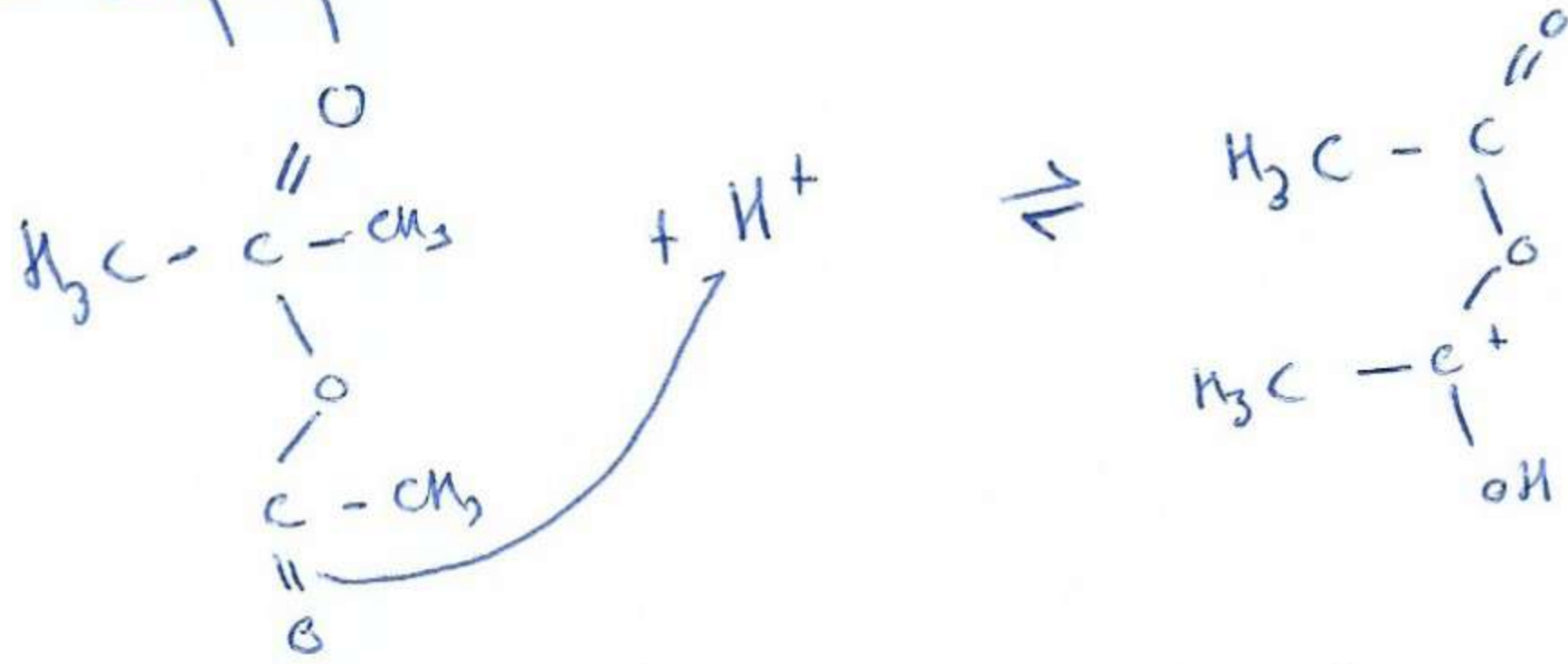


# Plémiq synthèsi

Quantité: 100g BUP 776

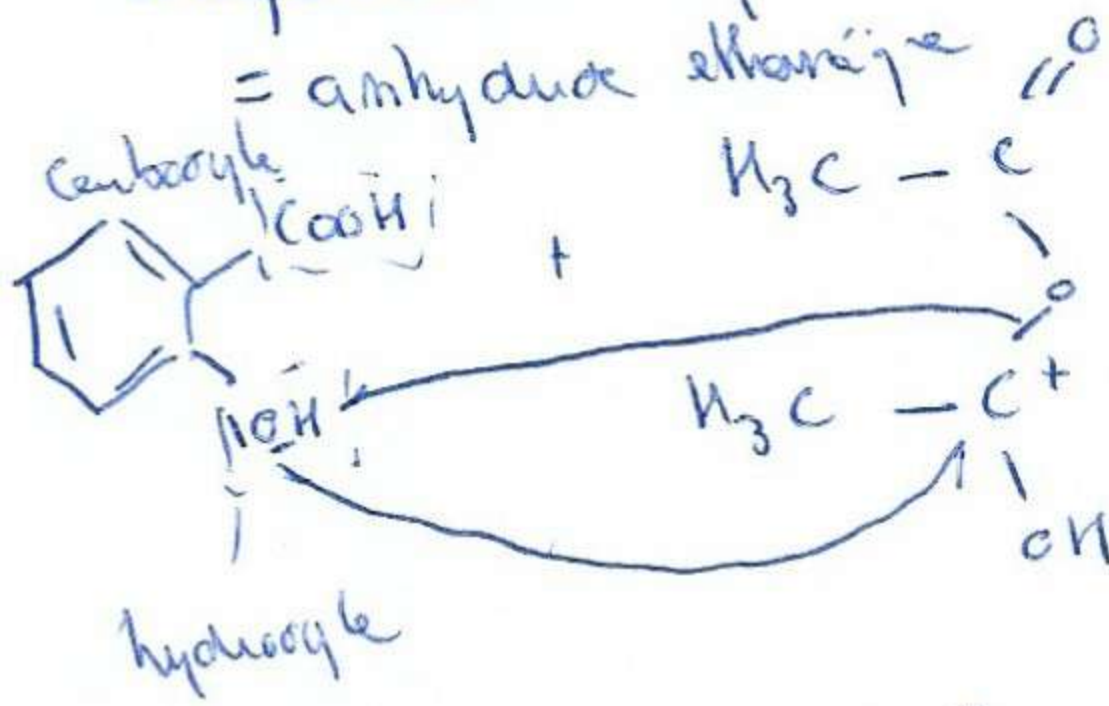
↳ dans un bain marie

acide sulfurique 98% → catalyseur



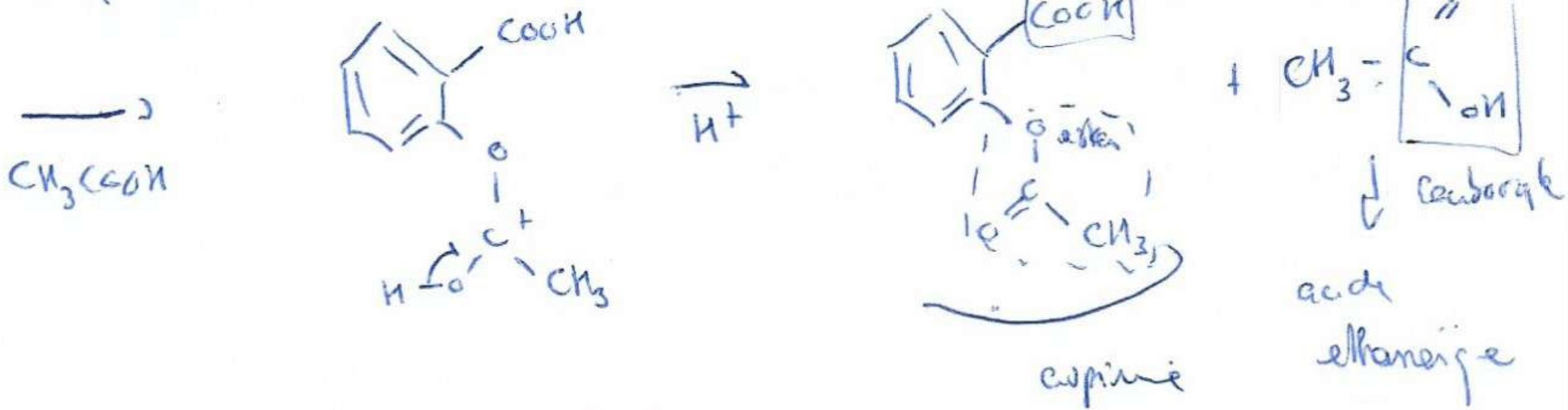
anhydride acétique

= anhydride éthanoïque

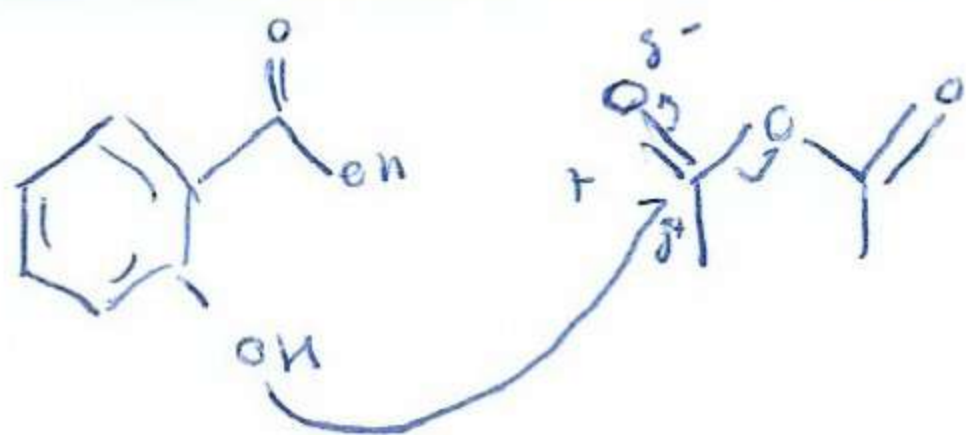
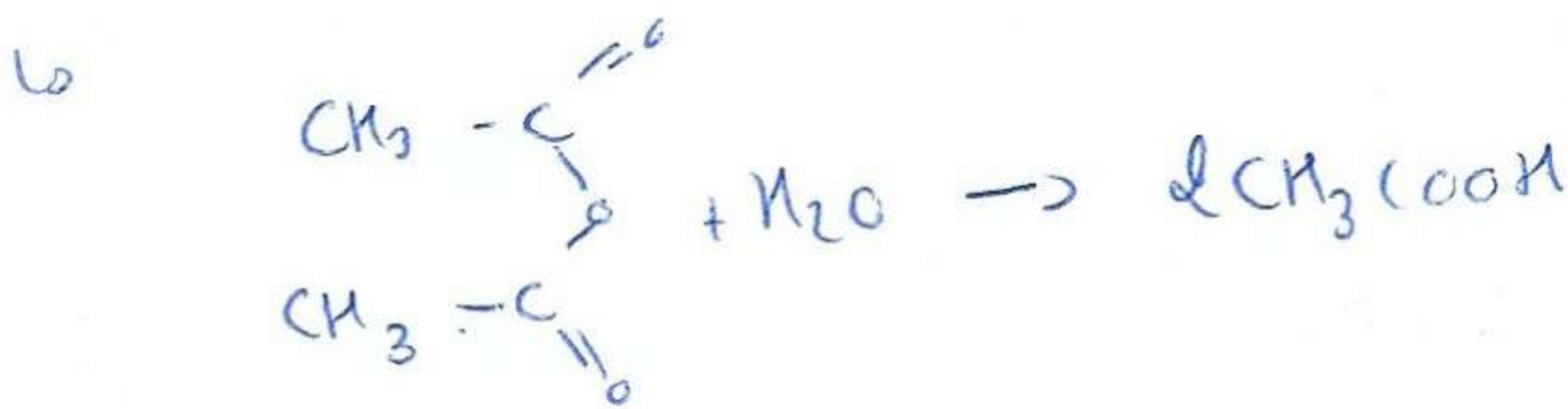


acide salicylique

Réaction de substitution



réaction anhydride éthanoïque restant et eau





## I) Conception et optimisation d'un procédé chimique

### i) Choix du protocole

Il est primordial de choisir

- les réactifs appropriés ainsi que leurs quantités  
le plus souvent l'un est implémenté en excès : souvent le réactif le moins cher
- un solvant adapté qui doit permettre de solubiliser les réactifs et de contrôler la  $T^\circ$  dans le milieu réactionnel
- un catalyseur afin d'accélérer la réaction
- les paramètres expérimentaux  $T^\circ$ , durée de réaction
- le montage adapté
- respecter au mieux l'environnement

⚠ Point à retenir la comparaison de 2 protocoles

PC Recherche TS  
p 498

- Densité

- Coût

- Réactif limitant (acide salicylique le + cher des réactifs)

- Catalyseur

voir pdf tableau comparatif



## 2) Traitement et analyse des produits

### Isolément

⚠ Remip pour isoler l'aspirine synthétisée

⚠ faire  
cela en  
preparat<sup>o</sup>

- Ajout 30 mL d'eau et agiter → appaît<sup>o</sup> curdour
- Ajout 30 mL eau glacé et placer dans mélangeur eau + glace 10 min
- faire devant le jury : essai le solide sur buchner

↳ filtrat<sup>o</sup> rapide et pression réduite

Isolément def = séparation du produit d'intérêt et des sous-produits, ainsi que des réactifs n'ayant pas réagit

Pourquoi eau froide ?

↳ Solubilité des composants dans l'eau

	Aspirine	acide éthanoïque très soluble
20°C	2 g/L	dans l'eau froide
25°C	3,3 g/L	
37°C	10 g/L	
60°C	70 g/L	

Pour un mélange liquide-liquide → extraction liquide-liquide

- ↳ transfert d'espèces d'un solvant vers un autre, non miscible au 1<sup>er</sup>
- voir autre technique p498 Machette

### Caractérisation

CCN → pas un contrôle de pureté mais une méthode permettant de vérifier si l'on a le bon produit

Pour la pureté →  $T_{\text{fusion}}$  ou indice optique (spectrométrie)

⚠ Remip = (CCN dans un ~~aromatique~~ bécher 100 mL) voir flash leje  
fait avant échant 6 mL

Revoir le CCN devant le jury

Donner aussi  $T_{\text{fusion}}$  fait auparavant avec aspirine non neutralisée



→ nécessaire de purifier le produit pour enlever les impuretés

⇒ recristallisation

↳ méthode fondée sur la différence de solubilité du produit et des impuretés dans un solvant en fct° de la T°

faire  
cela  
avant

⚠ Placer dans erlenmeyer 50 mL mélange cristaux dans 10 mL

d'un mélange eau/acide éthanoïque (50/50)

Chauffer le mélange sur une plaque jusqu'à la disparition des cristaux.

Ajouter 15 mL d'eau permutée

laisser refroidir à l'air (5 min) puis dans un bain eau-glace (5 min)

Essayer au bichromé en le versant à l'eau glacée

mettre les cristaux à l'étuve

Montier au jury = refaire les gestes de la recristallisation

mesurer température de fusion

On a enfin le produit recherché ! Quel est le rendement ?

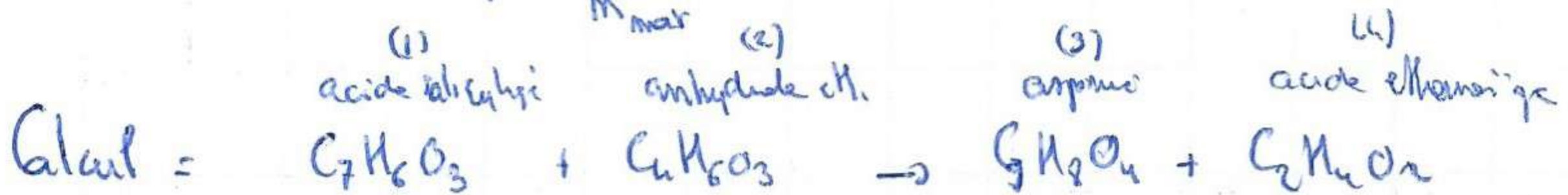
↳ c'est la question la plus importante pour un industriel

↳ question  
méthode spectre  
RMN, IR

### 3) Paramètres de synthèse et rendement

Def: Le rendement  $\eta$  de la synthèse est le quotient de la quantité du produit obtenue  $m_{aspire}$  par la qte maximale attendue  $m_{mar}$

$$\eta = \frac{m_{asp}}{m_{mar}}$$



$M_{(1)}^o$

$M_{(2)}^o$

0

0

$M_{(1)}^o \cdot \alpha_{mar}$

$M_{(2)}^o \cdot \alpha_{mar}$

$\alpha_{mar}$

$\alpha_{mar}$

réactif limitant →  $M_{(1)}^o$

$M_{(2)}^o$  en excès

→  $\alpha_{mar} = M_{(1)}^o = M_{aspire}^{max}$

$\alpha_{mar}$

$m_{aspire}$

$m_{référence}$

$\hat{n}_{asp} \rightarrow 180 \text{ g mol}^{-1}$

$$\eta = \frac{m_{asp}}{m_{mar}} = \dots$$

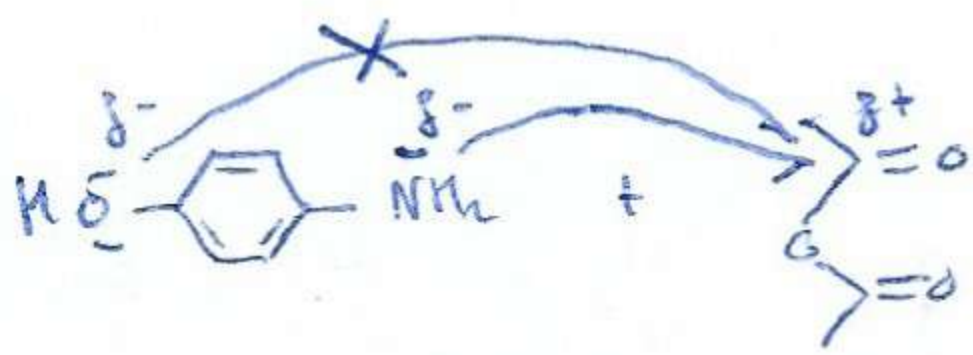
$$M_{(1)}^o = \frac{m}{\hat{n}} = 138 \text{ g mol}^{-1} \cdot \frac{1 \text{ g mL}^{-1}}{1 \text{ mL}}$$

$$M_{(2)}^o = \frac{m}{\hat{n}} = \frac{102 \text{ g}}{102 \text{ g mol}^{-1}} = 1 \text{ g mol}^{-1}$$









On utilise anhydride acétique et pas acide acétique car le proton de l'acide acétique est moins réactif

Car l'atome d'azote est meilleur donneur de doublet d'électrons que O

Donner le spectre IR du paracétamol et réactif

→ c'est bien le groupement amine qui a réagi!

Def réactif chimiosélectif  
réaction électro

2 pic N-H → 1 pic simple

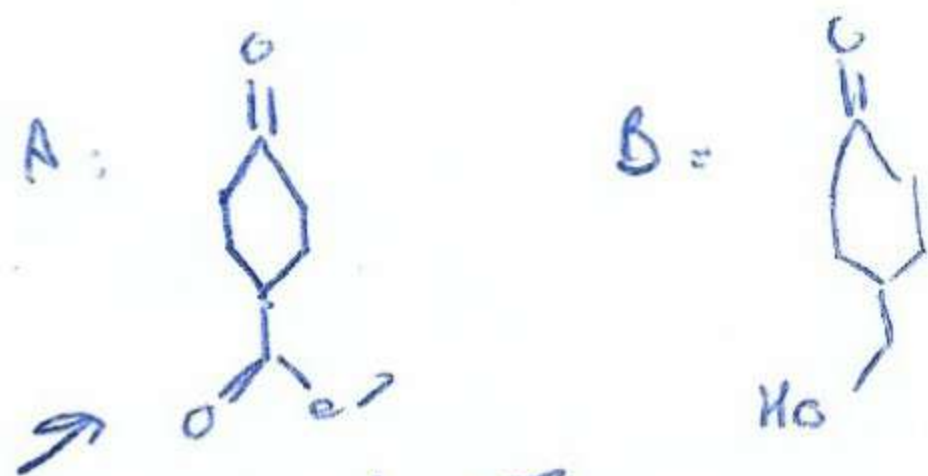
- Très important : si l'anhydride n'était pas sélectif, le rendement serait bien plus bas car on aurait un composé indésirable

Comment faire si on ne trouve pas de réactif chimiosélectif adapté à la synthèse?

### 2) Protection de fonction

voir p. 501 Recherche PC

On veut B en partant de A



Il y a possibilité  $N_2$   $BH_3$   $\rightarrow$  Quelque mécanisme réactionnel  $\rightarrow$  se marche pas, ils déduisent le mauvais lien  $C=O$  sur les deux

On réalise une protection par acétalisation

Groupe protecteur → réagit de manière sélective, reste stable, peut être enlevé facilement

Deprotect° → Il y a rajout de des étapes intermédiaires → impact le rendement

### 3) Application synthèse peptidique

exemple de 2 acides aminés : alanine (Ala) et glycine (Gly)

sans act° → ~~Ala~~-Gly Gly-~~Ala~~ ~~Ala~~-~~Ala~~ Gly-Gly

avec protection → Leu-Gly blocage de NH<sub>2</sub> dans leu  
COH dans Gly

Donner le nom de l'écou



Def dipeptide → molécule constituée de 2 résidus d'acide aminés liés par un lien peptidique  
Def acide aminé  
acide α aminé

question

question



## Conclusions

beaucoup de paramètres sont en jeu → rendement, coût, santé, écologie

Autre type de sélectivité →  
sélectivité B

Autre protecteur/déprotecteur → synthèses enzymatiques hautement sélectives



# LC 9 = Molécules d'intérêt biologique

Nvx : Lycée

Bibli = note diaphanisée

olical - free - fr

TP glucide

Pré requis = séparation de Fischer

groupe caractéristique

Disaccharide

Constatant de la matière

de 51 25 sachette

T 51 25 sachette

## Intie

Parler des molécules qui nous entourent

→ leur intérêt dans notre fonctionnement

→ les différences en famille (groupe)

→ qu'on dans le corps humain



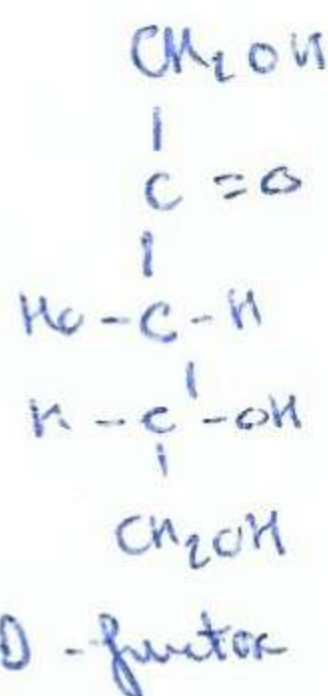
# I.) Structure des molécules

## 1) Les glucides

Les sucres (appelés glucide) ont leur nom qui se termine par "ose"

Les glucides constituent une vaste famille de molécules possédant un groupe carbonyle (C=O) et au moins deux groupes hydroxyle (OH)

Ex: le glucose



D-glucose

D-galactose

C=O les glucides appartiennent donc à la famille des aldéhydes ou cétones  
OH " " " " " " " des alcools

On peut les distinguer (cas naturels) en 3 groupes  
monosaccharides; disaccharides et polysaccharides

Rg = représentatif c'est le groupe carbonyle qui est en haut (C le + oxydé)

Pour caractériser les sucres on s'intéresse à la configuration des C le + bas de la chaîne carbonée

→ si -OH à gauche L  
→ si -OH à droite D

Il s'agit de énantiomères

Tous les glucides naturels sont stéréoisomères D

Les oses dit sucres simples

les glucides simples

Formule  $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_n$

Il s'agit des isomères

Non hydrolysables

Ex: ...

Les oses dit sucres liés

glucides complexes ...

Formule  $(\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_n)_n$

Hydrolysable

Ex: ...

ordre axe  $n=2 \rightarrow$  dimères

$n \gg 1 \rightarrow$  polymères



1) Namip reactif de Ebling et DNAM?  
↳ voir TP1 TP 2

## 2) Les lipides

Les lipides sont constitués de triglycérides

Un triglycéride est un ester formé à partir d'une molécule de glycérol

( $\text{CH}_2\text{OH} - \text{CHOH} - \text{CH}_2\text{OH}$ ) et de 3 molécules d'acide gras

↳ acide carboxylique

1) es = l'ensemble des

est d'un acide gras ( $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2$ )

acide gras insaturé (double liaison)

1) Série d'acide gras écan.

## 3) Les protéines

Les protéines est un ensemble d'acide aminé

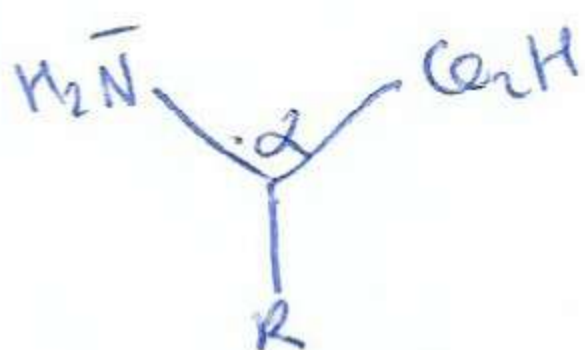
↳ ce sont des molécules formant des protéine grâce à leur assemblage par des liaisons que l'on appelle peptidiques

Chaque acide aminé confère à la protéine des propriétés chimiques spécifiques, et de l'ordre d'assemblage lui donne une 1<sup>ère</sup> bien précise

Es = alanine, asparagine, glutamine

Leur nom provient du fait qu'ils possèdent un groupement amine (primaire) et un groupement acide carboxylique

Ces 2 groupements sont portés par le même atome de C appelé carbone  $\alpha$  (carbone asymétrique)



acide  $\alpha$ -aminé

quand représenté de Fischer pour  $\alpha$  amine  
↳ le groupement COOH



→ Les protéines dans l'épave van des 5 des site

## II) Les glucides dans le corps humain

### 1) Solubilité des glucides en phase aqueuse

Le corps humain est essentiellement composé d'eau. Lorsqu'en ingère des glucides, ils passent par l'estomac et sont assimilés dans le sang.

Le solvant du sang étant l'eau il est important de connaître le comportement des glucides dans l'eau.

### ⚠️ Remip van TP glucides

Nethe a l'essai est reportat° de Fischer

+ Test liquer de Fehling pour le fct° aldéhyde

→ Calcul (théorétique) de la solubilité de chaque glucide dans l'eau  
Comparer avec handbooks!

### a) Définit°

Def solubilité  $D = \frac{m_{\text{max}}}{V_{\text{solvent}}}$  a une T° donnée

si  $m > m_{\text{max}}$  solute ~~seu~~ saturé → appant° d'un précipité

Ex de solubilité saccharose, glucose ...

Rq au le carbonate de calcium

Interpretat° des valeurs : • NaCl solide cupé se dissous facilement

• Glucose amide ent de glymit, OH, le glucose est une plus petite molécule

•  $\text{CaCO}_3$  m'a pas d'H



## b) Explicite de cette solubilité

△ l'ampiprotite → former une règle et approcher filet d'eau

Pq? lors du formement de la règle des  $e^-$  ont été arrachés. La règle est chargée ⊕  
les molécules d'eau et neutres, donc l'eau aussi. Il ne devrait pas être dérivé

⊙ Dans une liaison covalente O-H les  $e^-$  d'attraction vers l'oxygène cherche des  $e^-$  pour se stabiliser.  
Il y a donc une petite charge élect. négative notée  $\delta^-$  sur O et  $\delta^+$  sur H

→ on dit que la liaison est polaire. L'eau est un solvant polaire.

↳ quest → non LC solvant

→ donc le filet d'eau est dérivé car O chargé  $\delta^-$

Le glucose et l'amidon possèdent des groupes OH qui rendent ces molécules polaires.

→ L'eau dissout une molécule ~~si~~ si elle est polaire.  
même

## ⊙ Liens hydrogène

Les liens H et des interactions électrostatique entre un H ( $\delta^+$ ) et un atome O ( $\delta^-, \text{ou } \text{N}^-, \text{ou } \text{F}^-$ )  
d'une autre molécule.

↳ donner + d'explicite

Les glucides possèdent les liens O-H = O des glucides et H de l'eau  
s'attirent car charges opposées

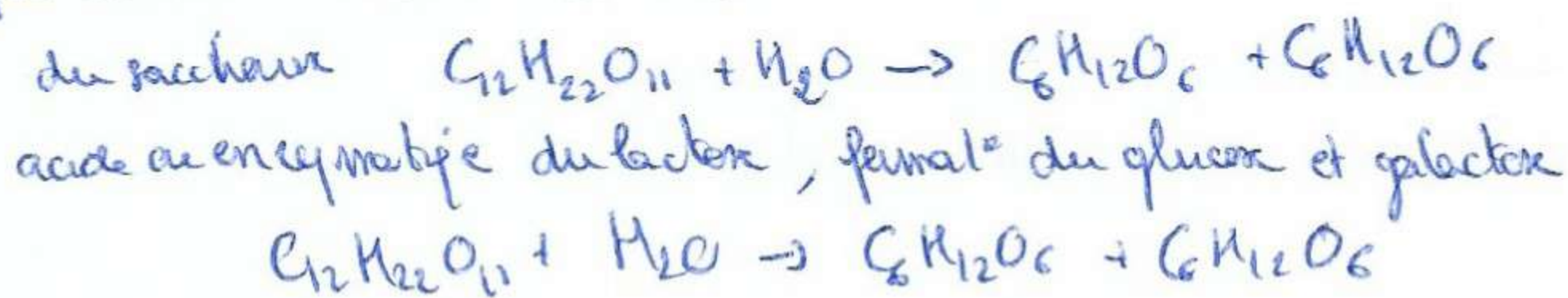
Plus un composé est capable de faire des liens hydrogène plus il est soluble  
dans l'eau. C'est le cas des glucides

Espèce soluble dans l'eau → hydrophile ≠ hydrophobe



## d) React° des glucides en milieu acide.

L'estomac est un milieu aqueux et acide à cause de la présence de suc gastriques.  
Les glucides subissent une react° d'hydrolyse acide.



L'estomac transforme les oses en oses assimilables par le sang.

## 3) Les oses = une source d'énergie

Une fois dans le sang, les organes vont utiliser les oses en les faisant respirer avec  $O_2$  prélevé dans l'air.

C'est cette react° qui libère l'énergie nécessaire au bon fonctionnement du corps.



→ c'est une dégradat° aérobie : transfé chimique avec  $O_2$  en reactif  
permet format° de  $CO_2$  et  $H_2O$

Ex = NRJ libéré par la dégradat° aérobie 13,8 J de glucose

$$n = \frac{13,8}{18} = 7,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

$E_{\text{reactif}} = \text{Energie de desoccat°}$

$$E = n \times E_r = 2,25 \cdot 10^5 \text{ J}$$

- Energie de format°

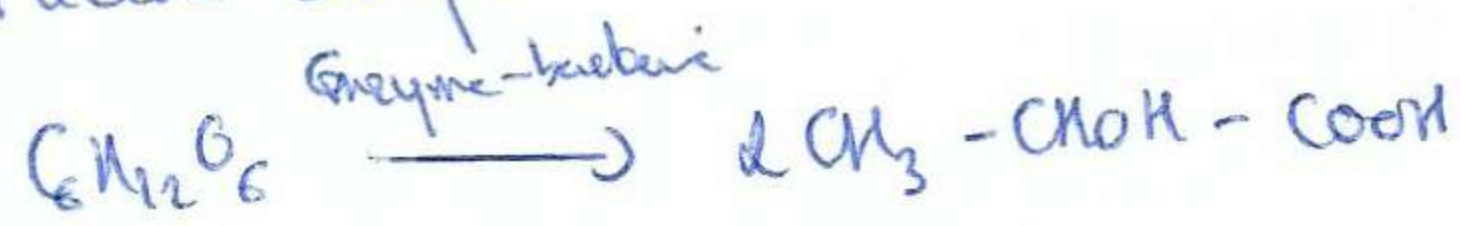
$$\uparrow$$
$$3 \text{ rJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

⇒ libérat° de la chaleur et une grande quantité d'NRJ qui sera utilisée pour réaliser d'autres transfé, celles qui utilisent de l'énergie.  
Un humain retire qu'une faible énergie na les sucres → la majeure partie  
cela vient des lipides, protéines, amidon qui subissent la m<sup>ême</sup> chose  
si pas de  $O_2$  → glucose transformé de manière anaérobie



## 4) Transp anaérobie = mal aux muscles?

La fermentation lactique ou lacto-fermentat° est un mode de fermentat° (product° d'énergie sans  $O_2$ ) qui en présence de glucides et de bactéries spécifiques (ferments lactiques), induit la form° d'acide lactique



seal° & déroulent dans le muscle au cours d'un effort intense pendant lequel l'apport en  $O_2$  et trop lent par rapport à la demande en énergie.

L'énergie libérée est moins importante car le glucose est dégradé avant d'être utilisé.

L'acide lactique se trouve sous forme d'ions lactates responsables des courbatures et douleurs musculaires après un effort.

## III) La fermentation lactique dans l'alimentat°

↳ voir dernière partie III sur glucose

Conclusion

Recep



# LC 10 = Solvants

Nrs : CPGE

Pré requis : Interactions moléculaires  
Polarité des molécules  
Conductimétrie  
Cinétique chimique (etc de mémoire)

Biblio : BUP 777 (1995)

Abuleya Hermann (2002)

Annuaire PCSi Chimie 5<sup>ed</sup>

Dumytilov N. Anjača Chimie 1<sup>er</sup> année

Handbook

Bernard Technique exp en chimie Annuaire (2018)

Annuaire chimie Tout en un

PCSi-PCSi 2004

Pierre Henry (2001)

## Intérêt

Définition : Un solvant est une espèce capable de dissoudre, extraire ou séparer plusieurs substances sans se modifier lui-même

↳ il en existe des centaines (500 répertoriés dans le Handbook) ↳ mettre à l'écran des ex

Def solubilité : capacité d'un solide à se dissoudre dans un solvant donné

△ Nonip → NaCl dans l'eau et cyclohexane → capacité des solvants à solubiliser des composés

On voit que tous les solvants ne solubilisent pas de la même façon tous les composés

Idee : classer les solvants en fonction de la solubilité des solides dans ceux-ci



# I) Caractéristiques des solvants et dissolutés

On va étudier le processus de dissolution des espèces (pratiquement sempre), comme HCl.

## 1) Moment dipolaire et ionisant

Comment expliquer la  $\neq$  de solubilité?  $\rightarrow$  on regarde la répartition des charges dans les molécules.

L'eau est polaire de moment dipolaire  $\mu = 1,85 \text{ D}$

$$\mu = \sum_i q_i \cdot r_i$$

voir wikipedia  $\rightarrow$  potentiel gazeux

$1 \text{ D} = 3,33 \cdot 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$   
voir dans la de Carbons wiki potentiel électrique

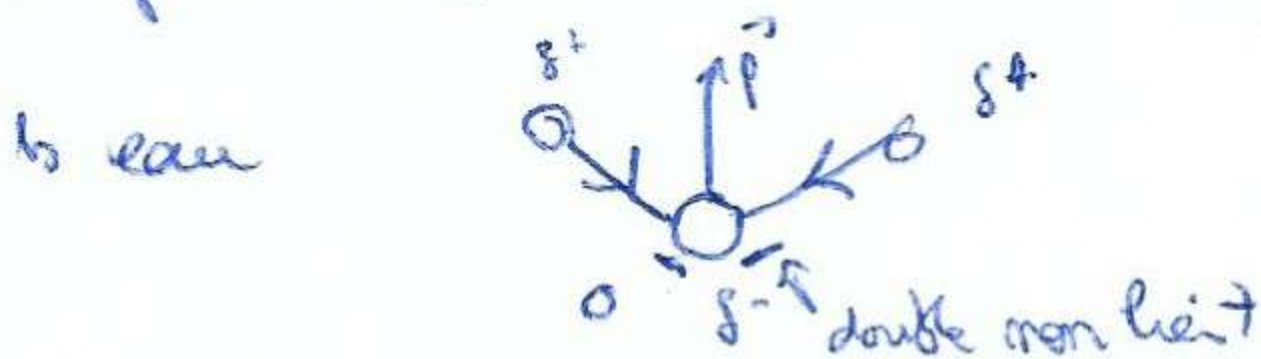
$$V(r) = \sum_i \frac{q_i}{4\pi\epsilon_0} \times \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}_i|} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{d \cdot \vec{r}}{r^3}$$

$\rightarrow$  ainsi l'eau aura des interactions favorables avec les molécules polaires

champ elec

$$\vec{E}(r) = -\vec{\nabla} V = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left( 3\vec{r} \frac{d \cdot \vec{r}}{r^5} - \frac{\vec{d}}{r^3} \right)$$

On classe donc les solvants en 2 catégories : solvants polaires et apolaires  
solvant polaire : c'est un solvant constitué de molécules possédant un moment dipolaire



$$\chi(O) > \chi(H)$$

solvant apolaire : solvant  $\rightarrow \mu$  est nul

Eau : donner adde de grandeur de moment dipolaire p379 Dunod PC8i Chimie

Un solvant avec une polarité importante sera capable de créer un champ électrique suffisant en son voisinage pour ioniser les molécules polarisables comme HCl : on aura formation d'une paire d'ions ( $\text{H}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ).

$\Rightarrow$  Il s'agit de la phase d'ionisation.

$\Delta$  Cette phase n'a pas lieu pour les composés ioniques (NaCl par ex)

Une fois les ions formés il y aura une interaction Coulombienne entre eux.

Voilà l'effet du solvant sur cette interaction.



## d) Permittivité relative et dissociation

Énergie d'interaction entre 2 ions en fonction de leurs charges ( $z_1 e$  et  $z_2 e$ ) et de la permittivité relative  $\epsilon_r$  du solvant.

$$U = \frac{z_1 z_2 e^2}{4\pi \epsilon \epsilon_r r}$$

Un solvant dissociant pour séparer une paire d'ions

→ prix de dissociation



Def : Solvant dissociant

p378  
Dunod  
PCSI

Les solvants dans lesquels existent des paires d'ions non séparés sont dits non dissociants, les solvants pour lesquels les ions ont gagné leur autonomie compte tenu de la faible interaction d'attraction mutuelle sont dits dissociants.

- En général  $\epsilon_r$  varie entre 1 et 80

dissocient  $> 40$

peu dissociant  $< 40$

↳ Remarque à l'écrit les  $\neq$  valeurs de  $\epsilon_r$

ordre de grandeur pour l'électrolyte

PCSI Dunod p378

KCl 0,1 mol/L

$\epsilon_r = 5,2 \dots$

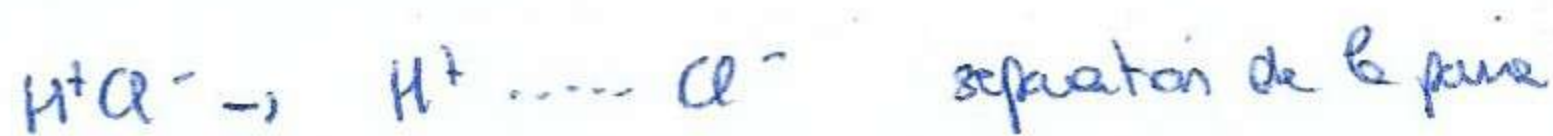
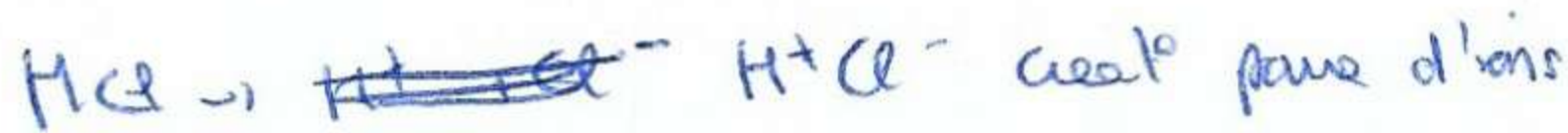
→ dû à la permittivité

caractère souvent corrélé avec le moment dipolaire

Dernière étape de la dissolution → la solvation

↳ Def : création d'interactions interactives entre le solvant et les ions

△ Restera cycle complet



→ p381



### 3) Solvatation

Durood p 381

Processus de solvat<sup>n</sup> → importance du moment dipolaire

Les liaisons hydrogène constituent aussi des interactions favorables : cela nous amène à une nette caractérisation des solvants

↳ Les solvants protiques = c'est un solvant constitué par des molécules potentiellement donneuses de proton  $H^+$  (possèdent un atome d'hydrogène lié polairement).

Un solvant aprotique (ou apotogène) ne possède pas cette propriété

ex = alcools, acides carboxyliques, eau

⚠ Remonter au tableau le processus de solvatation

## II Solvants et affinités entre espèces chimiques

### 1) Classification des solvants

Retour sur la solubilité pour les composés non polairement ioniques

→ pas d'étapes d'ionisation et de dissociation  
↳ non électrolyte fort/faible

Cas des solvants non aqueux : au moins la solvatation

↳ les autres étapes dépendent de  $\rho$  et  $\epsilon_r$  du solvant

⚠ Namip SUP 777 (1995) et Durood p 408

Comparaison de la solubilité des acides maléiques et fumarique dans l'eau et le cyclohexane (pour voir si le même principe se dissout mieux)

Ne pas parler de l'effet des liaisons hydrogène

↳ voir liaisons hydrogène

force de Van der Waals (Keesom, Debye, London)

Attention les liaisons hydrogène et le moment dipolaire vont dans des sens  $\neq$



Un solide qui forme des liaisons hydrogène intermoléculaires aura tendance à avoir une grande cohésion et à se solubiliser difficilement.

→ Montrez que l'acide fumarique est apolaire tandis que l'acide maléique est polaire.  
Expliquez l'observation expérimentale

On a vu plein de propriétés : on peut en fait classer les solvants en 2 catégories, polaire / apolaire et polaire / apolaire

Un solvant polaire polaire solubilise bien les composés polaires et réceveurs de liaisons hydrogène, etc... On se fait plus de distinction entre les composés particulièrement ioniques ou non !

△ Montrez à l'écran la classification complète des solvants

Rq = Les solvants apolaires polaire existent mais ne sont pas très utiles, car ils ne solubilisent bien que les composés apolaires réceveurs de liaisons hydrogène, qui sont très rares.

### e) Miscibilité entre solvants

△ Remip = Mélange éthanol-eau, cyclohexane + eau

Def mélange homogène : constitué de 2 liquides miscibles

" hétérogène : constitué de 2 liquides non miscibles. On distingue nettement 2 phases et une interface.

→ 2 solvants miscibles possèdent des caractéristiques similaires. En fait c'est exactement comme la solubilité d'un composé solide. → Durand p 383

Les des manips en labo, le choix du solvant est important : on doit avoir un solvant qui solubilise bien les réactifs, tout en rendant facile l'obtention des produits d'intérêt (il faut donc avoir une  $\neq$  de solubilité entre le produit d'intérêt et les autres, dans un sens ou dans l'autre). Le solvant a aussi une grande importance pour de nombreuses autres étapes des react chimiques.



### III Choix du solvant en laboratoire

#### 1) Extraction liquide-liquide

L'idée = utiliser un solvant dans lequel un composé est très soluble afin d'extraire le dit composé. C'est le principe de l'extraction liquide-liquide

Def = principe de l'extraction liquide-liquide

→ voir coeff de partage

⚠ Remonter à l'écran = schéma explicatif extract° liquide-liquide

Importance du solvant lors d'une react° chimique ?

#### 2) Influence de l'électrolyte sur la cinétique

⚠ Nomip hydrolyse de tertibutyle p71 du flash 102

Ajouter un électrolyte à un mélange (A et B)

avoir une courbe en proportion (A) et une autre pendant le leçon (B)

⚠ Afin d'être sûr d'avoir tous les pts (pour avoir 100) lancer l'expérience au début de la leçon

Explications possibles au changement de cinétique : l'acétate plus faible, donc il est plus dur de séparer le carbocation et le  $\text{Br}^-$ . On peut aussi parler de la stabilisation du carbocation par le solvant. (expliquez dans programme → question !  
la stabilité du carbocat°

- Effet du solvant : peut changer la cinétique de la react°

- Important dans l'industrie : on recherche des react° rapides

Une fois la react° terminée, comment le choix du solvant rentre-t-il en jeu dans l'identification des produits ?



### 3) Choix d'un éluant pour une CCM

↳ à manip de tps → NOW

⚠ Manip : Comparaison de l'éluant pour l'efficacité d'une CCM

Dépôts : alcool benzylique et benzaldéhyde

Éluants : 3  
① acétate d'éthyle (100%) + cyclohexane (0%)  
② " (0%) + " (100%)  
③ " (50%) + " (50%)

Normes reports facteurs

$$R = \frac{h}{H}$$



Tester en préparant le tps que prend le manip

données	Benzaldéhyde	$R = 17,85$	$p = 3,0 \text{ D}$
	Alcool benzylique	11,916	$p = 1,71 \text{ D}$
	acétate d'éthyle	2,0243	0 D
	Cyclohexane	6,0814	1,78 D

Principe de la CCM

Phase stationnaire qui recouvre la plaque, phase mobile qui monte

3 interactions → éluant avec mélange  
" avec phase stationnaire  
mélange avec phase stationnaire

Si le dépôt a beaucoup d'interactions avec la phase stationnaire, il migre haut

Plaque usuelles :  $\text{SiO}_2$  ou  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , donc les dépôts apolaires migrent haut et les dépôts polaires migrent peu.

Afin de contourner cet effet, on utilise un éluant <sup>+</sup> polaire : si les espèces migrent trop on prend un éluant polaire qui interagit avec la plaque, limitant les interactions des espèces.

Interpréter les résultats : le benzaldéhyde migre peu sur la plaque et il migre plus dans un éluant très polaire (acétate d'éthyle).

On a vu que les éluants jouent un rôle majeur en chimie. Comment choisir un éluant respectueux des principes de la chimie verte?



## 4) Solvant et chimie verte

Manque de tps → en faire une conclusion

• Critères de choix d'un solvant : sécurité, toxicité pour l'Homme, toxicité pour l'environnement

• Le choix d'un solvant dépend de l'utilisation que l'on veut en faire : pour l'extraction liquide-liquide, on recherche un solvant volatil, tandis que pour une réaction on ne veut pas qu'il se soit trop car on veut pouvoir chauffer.

• <sup>question</sup> Nur solvants : fluides supercritiques, notamment  $\text{CO}_2$  supercritique ( $\text{CO}_2$  au delà des 31°C et 74 bar). Celui-ci est intéressant car il est naturellement abondant, non dangereux et non toxique. Il est polaire et aprotique.

Le  $\text{CO}_2$  supercritique est utile pour extraire la caféine du café à la place du dichlorométhane.

### Conclusion

Solvants = pièces principales de la chimie industrielle et en labo

Orientation sur l'importance du solvant en spectroscopie (desorb les séries, en ajoutant) ou en catalyse (possibilité de faire de la catalyse par transfert de phase, ayant bien à l'interface entre 2 solvants)



LC II = Corps purs et mélange binaire

Tout en chimie (bas), les mixtures (CP, PT)

Bibli: site agreg - remigereau.e-monst.a

Nvs = CPGE (PSI)

Dunod Esp de Chimie ANAL le marchand SB

Pré requis = Principe 1 et 2 Therm  
Potentiel Thermo.

BOU no 573

doc 1 et 2

Chimie de l'air CP H papa PT Dunphy

Bottin Ballet Cours de Chimie Tome 1 Annal 1988

" " " le annal Dunod 1991

Intro

Manipuler aucun phénomène causent: le zèle des vents.

On prend un bain de glace à  $0^{\circ}\text{C}$ , on mesure le  $T^{\circ}$ , on ajoute du sel, on mélange, on reprend le  $T^{\circ}$ : l'eau liquide est à une  $T^{\circ} < 0^{\circ}\text{C}$

On a donc abaissé le pt de fusion de l'eau!

En premier lieu nous discuterons des changements d'état du corps pur. Puis on s'appuiera sur cette démarche pour étudier les mélanges à l'état liquide binaires

Hypothèse au cours de la leçon

- équilibre (pas de réaction)

- équilibre interne (P varia pur, P par d'influence sur les phases condensées).

⚠ Manip à faire au début → mélange binaire



# I) Changement d'état d'un corps pur

- Def corps pur = une seule espèce chimique (solide, liquide ou gazeux)  
Ne pas confondre avec une seule phase!

## 1) Potentiel chimique et conduite d'équilibre

On a déjà vu  $\mu = \left. \frac{\partial G}{\partial n_i} \right|_{T, P, n_j}$

$\mu \rightarrow$  variation d'énergie molaire due à la variation de la quantité de cette espèce.

	$dU = -p dV + T dS + \sum_{i=1}^N \mu_i dn_i$	NRS molaire	) pour les quest
$F = U - TS$	$dF = -p dV - S dT + \sum \mu_i dn_i$	NRS libre	
$H = U + pV$	$dH = V dp + T dS + \sum \mu_i dn_i$	Enthalpie	
$G = H - TS$	$dG = V dp - S dT + \sum \mu_i dn_i$	enthalpie libre	

$\mu_i = \left. \frac{\partial U}{\partial n_i} \right|_{V, S, n_{j \neq i}} = \left. \frac{\partial F}{\partial n_i} \right|_{V, T, n_{j \neq i}} = \left. \frac{\partial H}{\partial n_i} \right|_{p, S, n_{j \neq i}} = \left. \frac{\partial G}{\partial n_i} \right|_{p, T, n_{j \neq i}}$

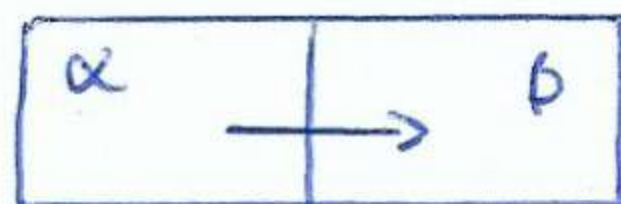
On peut (relat° d'Euler) :  $G = \sum n_i \mu_i$  avec  $\mu_i = \mu(T, P)$

- Syst. monophasé : 1 seule espèce B et 1 seule phase :  $G = n_B \mu_B$

- Syst. diphasé : 2 phases  $\alpha$  et  $\beta$ . G s'écrit donc :

$$G = n_\alpha \mu_\alpha + n_\beta \mu_\beta$$

On se place à l'éq chimique. T et P cste



On considère le syst. fermé, la conservation de la matière donne  $dn_\alpha = -dn_\beta$   
Ainsi

$$dG = \mu_\alpha dn_\alpha + \mu_\beta dn_\beta$$



On pose l'égalité sur les  $dn$  et on voit qu'à l'éq.  $dG=0$  on a abus la condit° d'éq :

$$p_x = p_y \quad \text{car } dn_x = -dn_y$$

→ Lorsqu'un corps pur est présent dans plusieurs phases, le potentiel chimique est le même quel que soit la phase envisagée.

question :  $G = \sum m_i \mu_i$  permet de déterminer l'enthalpie libre d'un mélange à partir de sa composition et des potentiels chimiques de ses constituants.

• pour un GP  $\mu(T, P) = \mu^0(T) + RT \ln(P/P^0)$

↳ démo : corps pur  $dG = VdP - SdT \rightarrow dp = dG_m = V_m dP - S_m dT$

alors  $\left. \frac{\partial \mu}{\partial P} \right|_T = V_m = \frac{V}{n} = \frac{RT}{P} \Rightarrow \mu(T, P) = \mu(T) + RT \ln(P)$

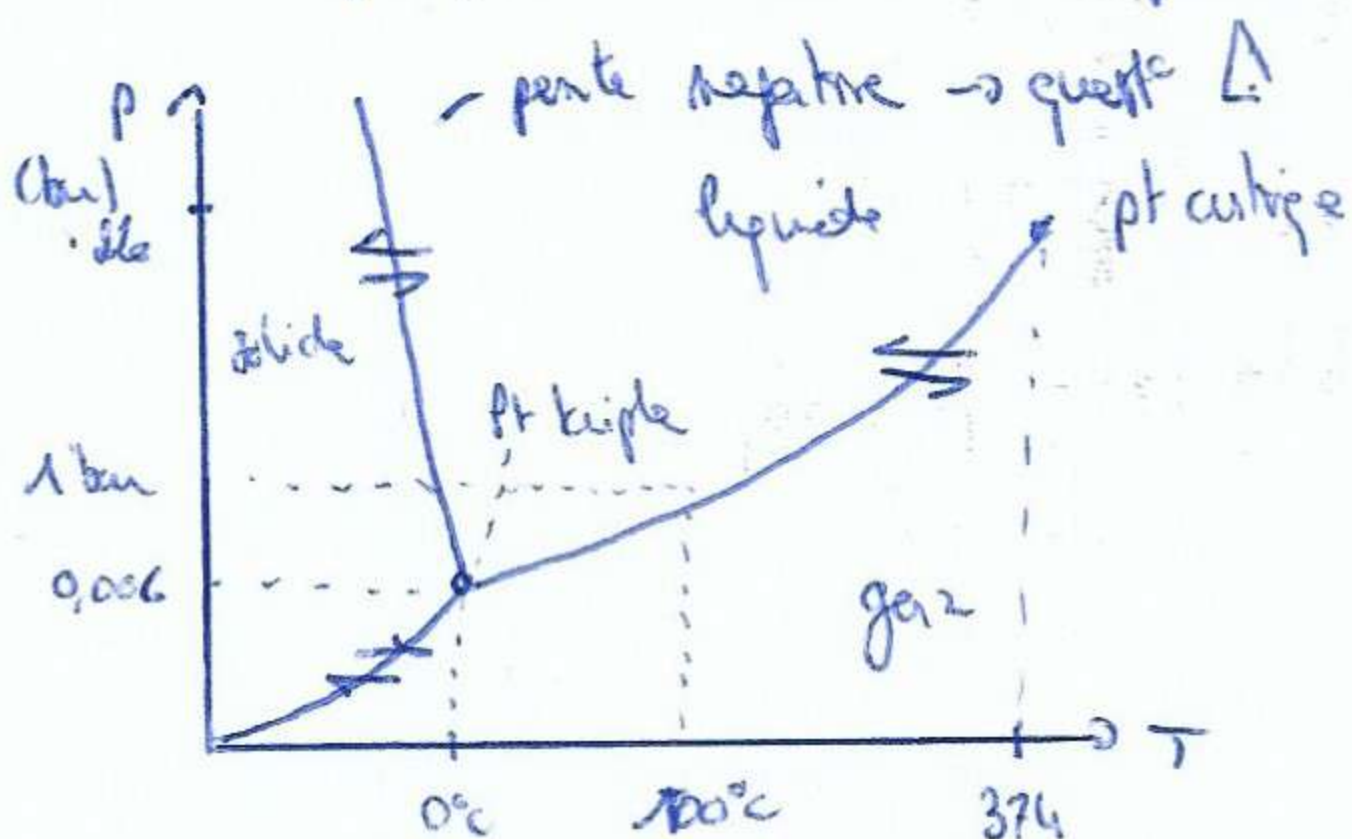
$\mu(T, P^0) = \mu^0$

• voir pour les mélanges

## 2) Représentation des équilibres

Le corps pur se présente sous une ou plusieurs de ses phases solides, liquide et gazeuse, en fonction des conditions de press° et de T°. Si on rassemble sur un même graphique toutes les valeurs de P et T associées à la phase du corps pur on obtient le diagramme de phase.

Pour l'eau :



en réalité celui de l'eau est plus complexe que cela !

- chacune des zones correspond à la présence d'une seule phase. Les frontières (courbes) correspondent à la coexistence de plusieurs phases.

- pt triples = coexistence des 3 phases ( $\mu_s = \mu_l = \mu_g$ )

- pt critique : plus de distinction entre phase liquide et gaz → potentiel chimique unique

L'eau est le seul élément tel que la frontière liquide-solide <sup>est</sup> décroissante en fonction de la T°. Cela est dû au fait que le moindre volume de l'eau solide est inférieur à celle de l'eau liquide → voir doc.



Comment caractériser notre équilibre à trois le nbre de paramètres intensifs indépendants?

Relat° de Gibbs valable :  $v = m + k - r - \varphi$

$m$  = nbre de constituants physico-chimie

$k$  = nbre de paramètres que l'on peut fixer max  $k = 2$  ( $P$  et  $T$ )

$r$  = eq physicochimiques linéairement indépendantes

$\varphi$  = nbre de phases

Ex sur le diagramme : phase solide  $v = 1 + 2 - 0 - 1 \rightarrow v = 2$

pt triple  $v = 1 + 2 - 0 - 3 = 0$

sur une courbe  $v = 1$

↳ valable indique le nbre de paramètres que l'on peut faire varier sans rompre cet équilibre

→ explicat° principe de la coexistence minime avec le diagramme de l'eau (eau qui bout à une  $T^\circ$  plus élevée  $\sim 120^\circ\text{C}$ ). En effet si on modifie 1 des paramètres intensifs ( $P, T$ ) l'autre reste constant, on a une rupture d'équilibre pour un syst. diphasé et donc disparition d'une phase  $\rightarrow$  voir p. 100

△ quaternaire = connaître les chgt de phase

↳ donner et expliquer courbe de refroidissement liquide - solide :

pendant le refroidissement  $v = 2$

plateau (appart au 1<sup>er</sup> cristal plus du dernier)  $v = 1$

→ l'existence du plateau implique l'existence de chaleur latente

### 3) Chaleur latente

Prendre un chgt de phase : vaporisat° de l'eau

Cela se fait à une  $T^\circ$  donnée pour une press donnée  $T = 100^\circ\text{C}$  à  $p = 1 \text{ bar}$

Neanmoins il faut continuer de fournir de l'énergie à notre eau liquide à  $100^\circ\text{C}$  pour qu'elle passe totalement à l'état gazeux : cette énergie est la chaleur latente

↳ Def : énergie à fournir à 1 kg de matière pour effectuer le chgt d'état

$L = \Delta H_{\text{vap}}$  △ voir dans wiki + formule de Clapeyron



L'enthalpie étant une fonction d'état, on peut imaginer une transformation réversible pour effectuer le chgt d'état. On obtient donc que à press° conste ( $dp=0$ ):

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T_v} \rightarrow \text{donna wiki}$$

## II) Diagramme binaire

Def: Alliage binaire: 2 composants dans un syst. fermé, pas de réact° chimiques autre que des chgt d'états

Nous on s'intéresse ici uniquement à la caract° solide-liquide, alors voyons le not° de miscibilité en phase solide

On le récite = P est ici

### 1) 2 Composants miscible en phase solide

Ex: solut° solide de substitut° / miscibles  
solut° " d'insert°

Par défaut, la miscibilité en phase solide est la capacité à former des cristaux homogènes de composés intermédiaires entre les 2 corps purs. S'obtient par cristallité, et dépend du rayon atomique. On a des solut° solides de substitut° si les rayons atomiques sont proches, et des solut° solides d'insert° si non (atomes dans les sites interstitiels).

Ex = Ag/Au, Cu/Ni

#### a) Courbes d'analyse thermique

Rechercher diagramme binaire Cu-Ni (legon = diagramme tous azote)

Expliquer comment on fabrique le diagramme binaire à partir des courbes d'analyse thermique pour ≠ fractions massiques / molaires.

Expliquer apparition des cristaux, liquides, solides

Expliquer not° de fraction molaire / massique



• Pendant le refroidissement :  $v=3$  4 paramètres intensifs  $P, T, w_B(L), w_A(L)$   
 (ou solide) lié à la relation  $w_B(L) + w_A(L) = 1$

• Entre les 2 refroidissements (appart° du 1<sup>er</sup> cristal puis du dernier)

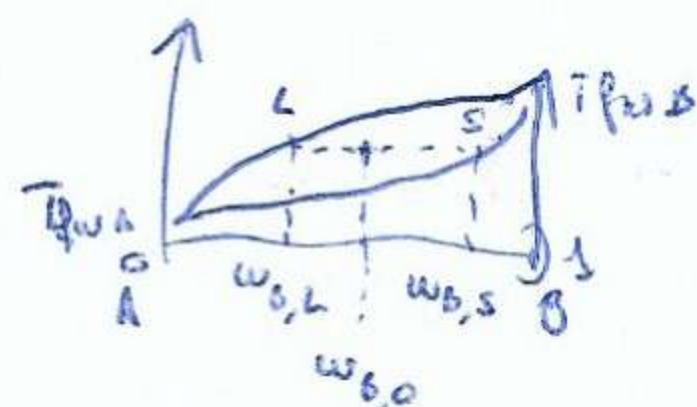
$v=2$  (6 paramètres intensifs  $P, T, w_B(L), w_B(S), w_A(L), w_A(S)$ )

lié rel<sup>°</sup>  $p_A(L) = p_A(S)$   $p_B(L) = p_B(S)$   $w_A(L) + w_B(L) = 1$   $w_A(S) + w_B(S) = 1$

### b) Théorème des moments chimiques

Penser à l'écouler le diagramme

↳ expliquer absence fact<sup>°</sup> marquée etc...



On part d'un mélange monophasé (partir du liquide) dont on connaît les proportions initiales de chaque composant. On diminue la  $T^{\circ}$  en suivant la verticale (isobtie)

On arrive sur le liquide : 1<sup>er</sup> cristal  $\rightarrow$  syst. diphasé.

Prendons un pt M du système diphasé. On trace la droite horizontale, et les intercepts nous donnent les fact<sup>°</sup> marquées du compos<sup>°</sup> B dans chaque phase.

On en déduit pour A  $\rightarrow 1 - w_B$

$\rightarrow$  On a les imp sur le rapport (marquée) de chaque élément dans chaque phase. Néanmoins on ne sait pas les proportions marquées des phases elle-même

$\rightarrow$  Théorème du moment chimique que l'on démontre

On part du pt M. On avait initialement  $w_{B,0}$  en fact<sup>°</sup> marquée en élém<sup>°</sup> B, pour une masse totale  $m_0$ . On connaît pour M  $w_B^L$  et  $w_B^S$

$$m_{\text{tot}} = m^L + m^S \quad (\text{conservat<sup>°</sup> masse}) \quad m_0 = m_B^L + m_B^S$$

$$w_{B,0} m_{\text{tot}} = w_B^L m_B^L + w_B^S m_B^S$$

$$\rightarrow w_{B,0} (m^L + m^S) = w_B^L m^L + w_B^S m^S$$

$$\rightarrow \frac{m^S}{m^L} = \frac{w_{B,0} - w_B^L}{w_B^S - w_{B,0}} \approx \frac{L}{S}$$

on sait que  $m_0 = m^L + m^S$

$\rightarrow$  faire application numérique avec ce qui est donné.



## c) Diagramme binaire présentant un pt. indifférent

△ Partir à l'éca diagramme binaire de fusées ( $Cu/Au$ )

Les diagrammes ne se font pas forcément en fusées et peuvent présenter un eutectum (2 fusées)  $\rightarrow$  point indifférent  $\pm$

$\rightarrow$  pour ce point le chpt d'état se fait à  $T^0$  cste.

Le comport<sup>e</sup> du mélange en solide et en liquide est le m<sup>^</sup> au pt  $\pm$   
 $\rightarrow$  les phases coexistent

Cependant sa compo varie avec la pression permettant de le distinguer d'un corps pur!

## 2) 2 composants non miscibles en phase solide

Le non miscibilité à l'état solide est une situation très courante :  $Au/Cu$

△ Partir à l'éca au début  $\rightarrow$  pour éca un pt

$\rightarrow$  p 469 Annexe 2019  
le manuel

On a tracé des courbes de refroidissement (dont une en direct) pour  $\neq$  fact<sup>e</sup> mélangé et on construit un diagramme binaire

Courbe pas parfaite car système pas homogène

Présentation d'un refroidissement obtenu  $\rightarrow$  éca

$\rightarrow$  Explicite lecture du diagramme et les courbes de refroidissement

(On constate que pour une compo quelconque on observe plus le palier qui est caractéristique d'un corps pur).

Le coexistence des 3 phases (2 solides non miscibles + liquide) a conduit pour l'existence du pt E  $\rightarrow$  pt eutectique

Un mélange eutectique "fond facilement", c'est un mélange de 2 ou plusieurs phases qui fondent ou se solidifient à  $T = cste$  et de manière uniforme, se comporte comme un corps pur du pt de vue de la fusion.

Lorsque les 3 phases sont présentes, on peut calculer la variance : le paramètre intensif décrivant le syst. ( $P, T$  et 2 fact<sup>e</sup> massiques de la phase liquide) et 3 relations lient ces paramètres (somme des fact<sup>e</sup> massiques = 1,  $p_A^{(s)} = p_A^{(l)}$  et idem pour B)  $\rightarrow v = 1$

Le diagramme étant isobare,  $P = cste$ . On ne peut plus choisir d'autre paramètre intensif donc  $T$  et fact<sup>e</sup> mélange sont imposés à celles de E.



Si on a le temps  $\rightarrow$  composé ~~à~~ défini  $\rightarrow$  de d

Conclus<sup>o</sup> = Retour sur l'équation d'interface (eau/sel)

Eau  $\rightarrow$  mélange binaire eau  $\text{NaCl}_s$

$\rightarrow$  Explique le selage des routes = l'eau et le sel forment un eutectique et permet ainsi d'éviter la formation de glace. Eutectique liquide à des  $T^\circ$  négatives modestes (pas en dessous de  $-21^\circ\text{C}$ ).

$R_g$  = Dans le patron de diagramme que l'on mentionne, l'eau et le sel sont totalement miscibles en phase liquide (plus vrai pour des concentrations plus élevées pour des raisons de solubilité)

Pour conclure il est très important d'étudier les binaires solide-liquide puisque par exemple les alliages métalliques que l'on trouve partout sont des solut<sup>o</sup> binaires. Il est donc important d'en connaître les propriétés

Il nous reste à voir diagramme à composé défini, miscibilité partielle et liquide vapeur.

une question au site biblio

Demo Clapeyron

$$\mu_L(T, P) = \mu_V(T, P)$$

$$V_L dP - S_L dT = V_V dP - S_V dT$$

$$(V_L - V_V) dP = (S_L - S_V) dT$$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{1}{T_{\text{vap}}} \frac{\Delta H}{\Delta V}$$



LC 1d = Application du 1<sup>er</sup> principe de la thermo à la react chimie

Nvr = CPGE

Prerequis : 1<sup>er</sup> principe  
Calorimetrie  
React acide base

Bibli : Duplehy Chimie Khep APSI 2003

Alcalge Hermann 2002

Site 1 du site

Quand du site

Imbu

$\Delta$  Namip : caractériser exothermique react acide/base  $H_3O^+_{(aq)} + HO^-_{(aq)} \rightarrow H_2O(l)$

Becher isotherm contenant 50 ml acide chlorhydrique  $1 \text{ mol L}^{-1}$  avec mesure de  $T^\circ$

On verse 50 ml de base  $1 \text{ mol L}^{-1} \rightarrow T \uparrow$

Faire pareil avec des solut<sup>o</sup> dilués  $\times 10$

On obtient des effets thermiques dus à la react chimie

$\rightarrow$  ici un "deplacement de chaleur" lié aux quantités de matière mises en jeu

Il faut donc caractériser thermodynamiquement la react chimie

On s'intéresse plus particulièrement à l'enthalpie associée aux react<sup>o</sup> monobases.

$\rightarrow$  quelle relation Kirchhoff wikipedia  
Van't Hoff



# I) Descript° thermodynamique d'une react° chimique

## i) Grandeurs de react°

On considère un syst. physico-chimique = ensemble de constituants chimiques dans des états physiques donnés, susceptibles d'évoluer par des react° chimiques.

Le syst est régi d'une react° chimique, qui relie les qités de matière par l'avancement  $\xi$ . La donnée de  $\xi$  est donc suffisante pour décrire les qités de matière si on connaît les qités initiales. Dans de la react°, on a donc  $H(T, P, \xi)$  et on peut écrire:

$$dH = \left. \frac{\partial H}{\partial T} \right|_{P, \xi} dT + \left. \frac{\partial H}{\partial P} \right|_{T, \xi} dP + \left. \frac{\partial H}{\partial \xi} \right|_{P, T} d\xi$$

enthalpie de la react°  $\Delta_r H = \left. \frac{\partial H}{\partial \xi} \right|_{P, T}$

Rq = on peut justifier le passage  $\xi$  en écrivant  $H(T, P, n_i)$  puis  $dn_i = \nu_i d\xi$

→ Ces grandeurs dépendent de la react° et aussi des condit° physiques. Afin d'avoir des valeurs tabulées, on va définir des états particuliers, et on étudiera l'évolut° d'un syst. par comparaison avec le syst. fictif associé dans cet état particulier dit "état standard".

## 2) Etat standard et enthalpie standard de react°

Les voir p190 des Olympiades

- Def de l'état standard = p standard  $p^\circ = 1 \text{ bar}$   
dépendent de la  $T^\circ$

- Exemple de l'eau  $\Rightarrow$  3 phases (p190)  $50^\circ\text{C}$  et  $1 \text{ bar}$

- On associe au syst. réel un syst. standard, avec les  $m$  constituants  $p$  mais sous leur état standard

- On a donc une enthalpie standard de react°  $\Delta_r H^\circ(T)$  ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) = elle ne dépend que de  $T$  car on fixe  $p = p^\circ$  et les composés sont tous dans leur état standard. On a de  $m$  une capacité thermique standard à pression constante  $c_p(T)$

- On admet que pour les constituants étudiés ici (gaz parfait, phases condensées), on a

$\Delta_r H \approx \Delta_r H^\circ(T)$  p190 Olympe site



Rq: La dépendance en  $T^\circ$  uniquement de  $\Delta H^\circ$  est subtile. En effet,  $\Delta H^\circ$  dépend de  $T$ ,  $p$  et  $\varphi$  donc  $H^\circ$  dépend de  $T$  et  $\varphi$ . En fait de dépendance linéaire, on

$$H^\circ(T, m_i) = \sum_i m_i H_{m,i}^\circ(T) \quad \text{où} \quad m_i = m_i^{(e)} + \varphi v_i$$

On a donc bien  $\Delta H^\circ$  indépendant de  $\varphi$

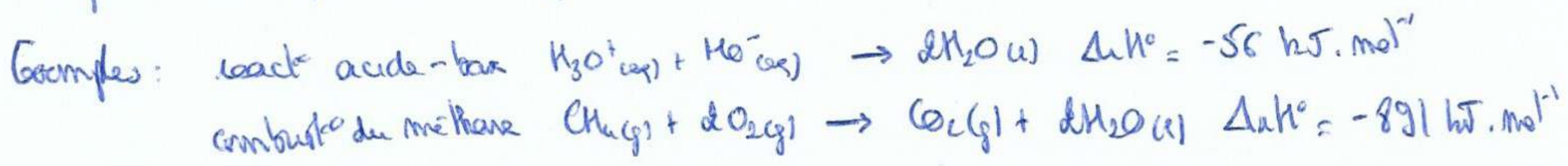
→ Comment décrire quantitativement les effets thermiques associés aux react° chimiques ?

## II) Effets thermiques par une transp° isochore

### 1) Transp° en reacteur isobare et isotherme

Pour une transp° isobare on a  $dH = \delta Q$  puis  $Q = \varphi \Delta H^\circ$

Transp° endothermique et exothermique



Comment mesurer les enthalpies de react° ? On tire profit des effets thermiques.

### 2) Détermination d'une enthalpie standard de react° par calorimétrie

Δ Comip Des expériences de la famille Acide-Base (605) p129 + art 1

Déterminat° d'une enthalpie standard de react°

Attention  $\Delta H^\circ$  est défini à l'équilibre

Déterminer la valeur en eau du calorimètre en préparat°, montrer qu'elle est bien négligeable

Pour cela voir Flouffe p98

Comip = 50 ml d'eau et 50 ml de HCl à 2 mol.L<sup>-1</sup> puis 50 ml HO<sup>-</sup> à 2 mol.L<sup>-1</sup>

Pour le dosage de la base, l'acide oxalique réagit avec 2 équivalences de HO<sup>-</sup>.

L'enthalpie est une fct° d'état : on peut choisir un chemin fictif pour calculer sa variat°.

Noter le petit schéma de décomposit° en 2 étapes p 627 Gumphey

On se place en calorimètre de façon à avoir une évolut° adiabatique :  $\Delta H = 0$

→ Comment faire pour les manipulats° que l'on ne peut pas réaliser dans un calorimètre ?



### III) Calcul d'enthalpie de react° de react° et $\Delta_i$ de Hess

#### 1) Enthalpie standard de format°

- Etat standard de reference: état standard du corps simple, dans l'état physique le plus stable, à cette  $T^\circ$ . Cas particuliers  $O_2, H_2, Fe, Al, N_2$  et  $C_{(gr)}$   $\rightarrow$  voir annuphy
- React° de format° d'une espèce à  $T^\circ$  donnée dans un état physique donné.
- Enthalpie standard de format° = enthalpie de la react° de format°
- $\Delta_i$  de la format° de  $H_2O$ :  $H_2(g) + \frac{1}{2} O_2(g) = H_2O(l)$   
préciser que les enthalpies de formation des composés dans leur E.S.R sont nulles  
 $\Delta_f H^\circ(O_2(g)) = 0 \text{ kJ mol}^{-1}$

$\Delta_i$  de Hess introduite sur la react° acide base déjà vue  $H^+(aq) + HO^-(aq) = H_2O(l)$

sachant  $\Delta_f H^\circ(H^+(aq)) = 0 \text{ kJ mol}^{-1}$   $\Delta_f H^\circ(HO^-(aq)) = -230 \text{ kJ mol}^{-1}$

et  $\Delta_f H^\circ(H_2O(l)) = -285,8 \text{ kJ mol}^{-1}$   $\rightarrow$  cf Handbook

p 133 sous le titre

⚠ Exon: exemples d'état standard de reference et cas particuliers

#### 2) Déterminat° de $\Delta_i H^\circ$ par $\Delta_i$ de Hess

⚠ Nomip p 97 floréje

Déterminat° de l'enthalpie d'hydrat° du carbonate de sodium

- Utiliser un petit calorimètre (comme il faut plus de solide et dissout plus long)
- Faire calcul incertitude
- En préparat° mesurer  $\Delta_i H^\circ$  via l'équilibre linéaire

$$\Delta T = \frac{-\Delta_i H^\circ}{n_s} \times \frac{m_s}{\sum m_i c_{p,i}}$$

- Durant le jeu perdre un pt au cas de doute de dissolut° du sel dehydrat°  $Na_2CO_3 \cdot nH_2O$   
Ce choix est plus intéressant car il permet d'observer une react° endothermique
- Obtenir l'enthalpie standard d'hydrat° par  $\Delta_{hydrat} H^\circ = \Delta_i H^\circ - \Delta_f H^\circ$



On peut réaliser le cycle de Hess généralisé pour n'importe quelle suite de réaction futures.

Exemple de l'enthalpie de dissociation de l'eau.

↳ Définir

et calcul dans le cas de l'ammoniac ou autre p136 Dumas sur le site

⚠ (pas faire à moins de temps)

## Conclusion

On a seulement fait des bilans d'énergie = pour aller plus loin et voir quel est le sens spontané d'évolution d'une réaction chimique, et faut appliquer le 2<sup>nd</sup> principe

Cela nous amène à définir les entropies standard de react° et à étudier l'objet central en thermochimie = l'enthalpie libre standard

R<sub>g</sub> = être très soigneux sur les notations au tableau

questions voir site 1 → 2<sup>nd</sup> principe  
la de Kirchhoff



## LC13 : Déterminat° de cste d'équilibre

Niv : CPGE

Réquis = Thermochimie  
Acide/Base  
Redox  
spectroscopie  
UV-visible

Biblio : Le maréchal Chimie générale 1  
site remigereau

Ph. Suet

Des expériences de la famille Redox (2007)

TP1, TP2

Dumas Armand 2019 Des exp. de chimie  
Le maréchal

### Intro

On a vu en classe que la cste d'équilibre d'une réaction, souvent notée  $K$ , traduit à quel pt une réaction est déplacée vers la droite, et nous permet de calculer l'état final d'un syst. si on connaît les propert° initiales de réactifs. Il est donc très utile de connaître ces constantes pour pouvoir caractériser notre syst. à l'équilibre. Il ne faut bien sûr pas oublier que ces dernières dépendent de la  $T^\circ$ . Les mesures que l'on fera permettront donc de déterminer le  $K^\circ$  à la  $T^\circ$  de la cste, normalement proche de 300K. Après quelques rappels sur les cste d'éq., nous verrons ≠ méthodes pour déterminer ces dernières, au travers de ≠ types de react° (redox, acide-base, dissolut°)

⚠ Rappel à faire au début!



## I) Rappel sur la constante d'équilibre

1) En fonction des concentrations = quotient réactionnel

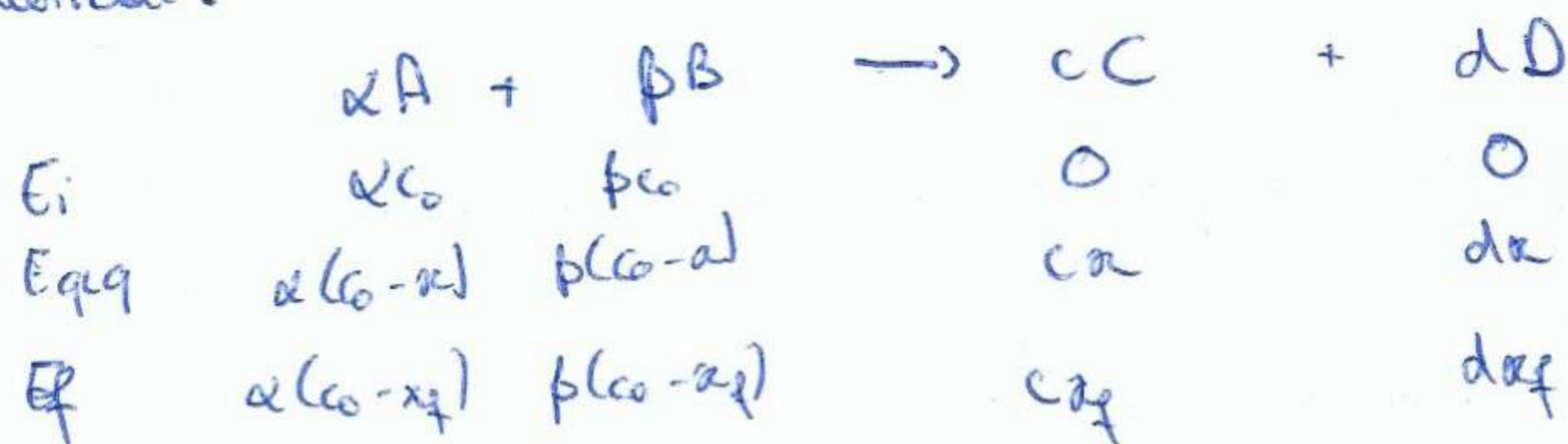
↳ On s'oppose au des moles mes en une année

Faire un tableau d'avancement très générale pour une réaction en solution

↳ Dans la leçon on étudiera que des réaction à l'état liquide

On se place dans les conditions stoechiométrique pour simplifier les futurs calculs

En concentration:



quotient de réaction pour l'état quelconque  $Q = \frac{a(C)^c + a(D)^d}{a(A)^\alpha + a(B)^\beta}$

$$a(C) = \frac{[C]}{c_0} = [C]_{eq}, \text{ solute suffisamment dilués}$$

$c_0 = 1 \text{ mol/L}$

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

À l'équilibre, les concentrations ne varient plus  $\rightarrow Q_e = K^\circ$ , la constante qui nous intéresse.

Armer en ayant accès aux concentrations à l'éq on peut déterminer  $K^\circ$

$$K^\circ_{eq} = \frac{[C]_{eq}^c [D]_{eq}^d}{[A]_{eq}^\alpha [B]_{eq}^\beta} \text{ en rais. } K^\circ \times \frac{c^c \times c^d}{c_0^c \times c_0^d}$$

Avec accès à une seule des concentrations nous donne  $x_j$ , qui est la seule inconnue dans notre expression

2) En fonction des grandeurs thermodynamiques

Def thermodynamique de la constante d'équilibre =

$$\Delta G = \sum \nu_i \mu_i$$

$$\mu_i = \mu_i^\circ(T) + RT \ln(a_i)$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln(K^\circ) \quad \Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln(Q_r)$$

$$= RT \ln\left(\frac{Q_r}{K^\circ}\right)$$

$$K(T) = \exp\left(-\frac{\Delta G^\circ}{RT}\right) \quad K \text{ est fonction de } T$$

si on détermine expérimentalement  $\Delta G^\circ \rightarrow$  on a  $K^\circ$



On sait de plus que  $\Delta G^\circ(T) = \Delta H^\circ(T) - T \Delta S^\circ(T)$

Les valeurs de  $\Delta H^\circ(298K)$  et  $\Delta S^\circ(298K)$  sont connues et tabulées

Si on ne considère pas de chgt d'état et que l'on reste relativement proche de 298K, on peut se placer dans l'approximato d'Ellingham qui dit que  $\Delta H^\circ$  et  $\Delta S^\circ$  sont indépendants de la T°  $\rightarrow$  on peut remonter facilement à  $\Delta G^\circ(T)$  donc à K°

Il y a donc 2 manières  $\neq$  de déterminer K°

## II) Déterminat° par mesure de concentrat°

Dans cette partie on se base sur le fait que le K° correspond au quotient de react° à l'éq. Les mesures st donc des mesures de concentrat° (ou grandeurs associées), qui permettent ensuite de calculer la cste d'éq. Il est plus simple pour les calculs d'introduire initialement les reactifs en qts stœchiométriques.

### 1) Mesure directe des concentrat° par titrage

Le titrage est une méthode bien connue pour mesurer une concentrat°

△ Namip = Déterminat° du coeff de partage de l'iode

△  $I_{2(aq)} \rightleftharpoons I_{2(org)}$  La cste  $K_1$  de cette réaction s'appelle la cste de partage

$$K_1 = \frac{[I_{2(aq)}]_{\text{éq}}}{[I_{2(org)}]_{\text{éq}}} = \frac{n(I_{2(aq)})}{n(I_{2(org)})}$$

Protocole voir TP 1  $\rightarrow$  avoir déjà fait la décoloration  $\rightarrow$  faire le dosage en I<sub>2</sub>

On connaît  $n_i(I_2)$  en solut° aqueux, on doit pour trouver  $n(I_2)$  après l'échange et

on en déduit  $n(I_{2(aq)}) = n_i(I_2) - n(I_2)$

On peut calculer le coeff de partage

↳ sur internet valeurs : 70

I<sub>2</sub> peut soluble dans l'eau mais bcp dans le cyclohexane

Les titrages ont l'inconvénient d'être destructifs, ce qui peut parfois poser problème si l'on ne veut pas "gaspiller" de solut°. On va voir d'autres méthodes qui ne le sont pas.

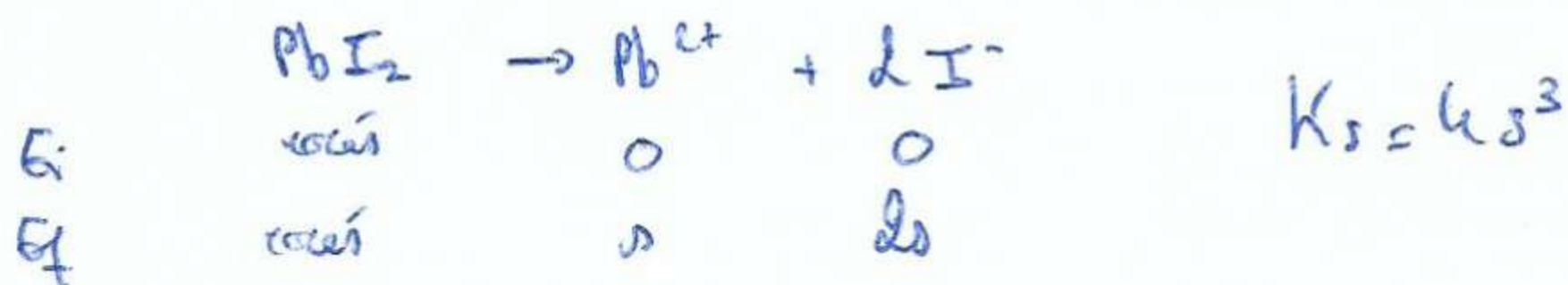


## 2) Mesure indirecte via des grandeurs physiques

### a) Conductimétrie

Cette méthode ne fonctionne que dans le cas d'une soluté avec des ions. On va ici étudier la cte de solubilité de l'iodure de plomb (II)  $PbI_2$

La react° mise en jeu est:



Il faut donc connaître  $s$  pour avoir  $K_s \rightarrow$  conductimétrie

⚠ Remip Des exp de la famille Red-Ox, Calculer (deat) p 250

Établir la conductimétrie

Mesure la conductivité

Noter en excès du  $PbI_2$

Au tableau écrire l'équilibre  $\rightarrow K_s = 4s^3$

Par la loi de Kohlrausch on a:  $\sigma = \sum_i d_i \times c_i$

On va négliger la contributio des ions  $H^+$  et  $OH^-$ , car environ concentrat°  $10^{-7}$  mol/L

Dans le cas d'une soluté diluée, on peut considérer que  $\lambda \approx \lambda^\circ$  la conductivité molaire limite.

Dans ce cas  $\rightarrow \sigma = 2s (\lambda^\circ(\frac{1}{2}Pb^{2+}) + \lambda^\circ(I^-))$

valeurs tabulés  $\lambda^\circ(\frac{1}{2}Pb^{2+}) = 76 \times 10^{-4} \text{ m}^2 \cdot \text{s} / \text{mol}$   $\lambda^\circ(I^-) = 76,8 \times 10^{-4} \text{ m}^2 \cdot \text{s} / \text{mol}$

on remonte à  $s \rightarrow K_s$

D'après le met  $s = 0,7 \text{ g/L}$  à  $25^\circ\text{C} \rightarrow K_s = 1,4 \times 10^{-8}$   
 $= 1,52 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$

Sur le m<sup>e</sup> principe, une mesure de pH peut nous faire remonter à un  $K_a$   
Nous nous allons mesurer un  $K_a$  d'une autre manière (pKa à l'équilibre)

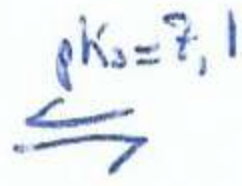
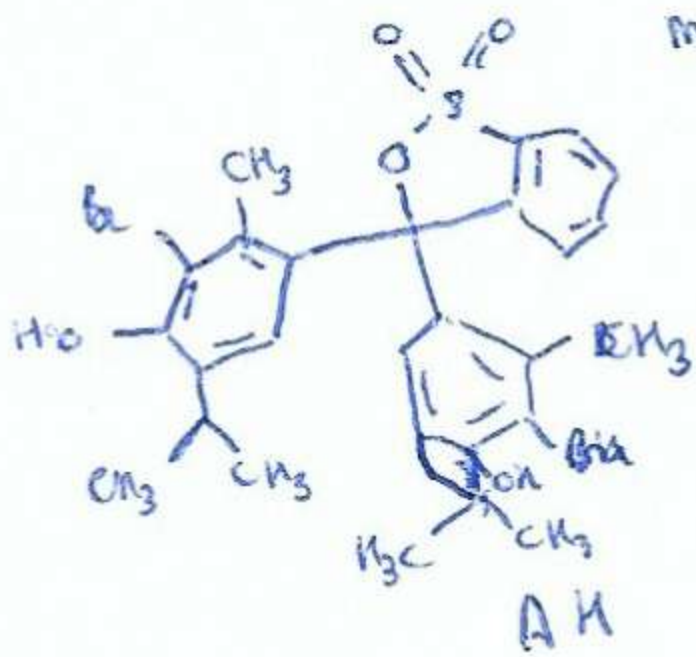


## b) Spectroscopie UV-visible

Un autre moyen de déterminer une concentration est d'utiliser la spectroscopie UV-visible. Dans cette partie, on va s'intéresser à une réaction acide-base. On va s'intéresser au bleu de bromothymol qui existe en forme acide et basique. On va chercher à mesurer le  $K_a$  (qui correspond directement au  $pK_a$ )

BBT = indicateur coloré

acide  $\rightarrow$  jaune ( $pH < 7$ )  
 basique  $\rightarrow$  bleu  
 neutre  $\rightarrow$  vert



acide (présence d'hydrogène)

$A^-$   
basique



pour acide faible  $\rightarrow pH = pK_a + \lg \left( \frac{[A^-]}{[AH]} \right)$

1) Planifier tout site d'usage - free.fr Déterminer le  $pK_a$  du BBT par spectre

- Faire les 3 solutions à même concentration de BBT

objectif est d'utiliser la formule  $pH/pK_a$  dans le cas de  $S_1$

- Realiser spectre UV-visible de chacune des 3 solutions. On note  $\lambda$  correspondant des maximaux, on note dans chaque cas l'absorbance

	$S_1$	$S_2$	$S_3$
$\lambda_1 = 420 \text{ nm}$	$A_1 = 0,625$	0,906	0,281
$\lambda_2 = 615 \text{ nm}$	$A_1' = 0,525$	0,022	1,74

faire la même en lecture

On utilise ensuite la loi de Beer Lambert dans chacune des solutions, sachant que les  $\lambda$  sont de prédominance. Dans tous les cas on pose  $C = [AH] + [A^-]$ , et vu les données de prédominance, dans la solution 1 on ne considère que  $[AH]$  et dans la solution 3 on ne considère que  $[A^-]$



$$A_1 = E_{\text{ox}} P [\text{AH}]_1 + E_{\text{r}} P [\text{A}^-]_1$$

$$A_2 = E_{\text{ox}} P C_0$$

$$A_3 = E_{\text{r}} P C_0$$

$$A_1 = E_{\text{ox}} P [\text{AH}]_1 + E_{\text{r}} P (C_0 - [\text{AH}]_1)$$

$$A_1 = (E_{\text{ox}} - E_{\text{r}}) P [\text{AH}]_1 + A_3$$

$$\Leftrightarrow A_1 - A_3 = (A_2 - A_3) \frac{[\text{AH}]_1}{C_0}$$

On trouve  $\frac{[\text{AH}]_1}{C_0} = \frac{A_1 - A_3}{A_2 - A_3}$  de m  $\frac{[\text{A}^-]_1}{C_0} = \frac{A_1' - A_2'}{A_3' - A_2'}$

finalement

$$pK_a = pK_1 - \log \left( \frac{A_1' - A_2'}{A_3' - A_2'} \times \frac{A_2 - A_3}{A_1 - A_3} \right) = 7 - \log(\quad) = 7,4$$

valeur tabulée : 7,3

### III) Déterminat° par mesure de $\Delta G^\circ$

Dans cette partie, on va avoir une mesure qui nous permet de calculer  $\Delta G^\circ$  et donc de remonter ensuite à  $K^\circ$ . On va pour cela utiliser une pile Daniell et mesurer sa fem

⚠ TP p191 Rousselat 1 Exp de la famille redox

Aurac Durand p 334

prépare avec concentrat° à prendre 1mol/L

Présentat° de la pile et l'écran

couple  $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) / \text{Cu(s)}$

$\text{Zn}^{2+}(\text{aq}) / \text{Zn(s)}$

sans oublier les électrodes (pour pas consommer les réactifs)  
 qlq goutte d'acide sulfurique pour éviter la formation d'hydroxyde  
 oxydant le + fort  $\text{Cu}^{2+} \rightarrow$  il va se réduire



On va chercher à mesurer  $K^\circ$  de cette réaction.

On a déjà vu que pour ce genre de réact°  $\Delta G = -nF\epsilon$

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln(Q_r) = nF\epsilon + RT \ln(Q_r)$$

On les chois de concentrat° des électrolytes dans la pile Daniell donnent  $Q_r = 1$   
 au début du fonctionnement de la pile (cas courant nulle, résistance infinie)



On a donc  $e = e^{\circ} = \frac{RT}{2F} \ln(K^{\circ})$  le cas de  $e^{-}$  échange

Une mesure de potentiel entre les 2 électrodes doit nous ramener à une mesure de  $K^{\circ}$  !

⚠ On fait le dernier pt ! Faire les points avant

On est approximativement  $e^{\circ} = 1,1 V$  dans les conditions standard soit  $K^{\circ} = 1,6 \times 10^{37}$

→ On a mesuré une cte d'éq pour react° quasi-totale, ce qui n'est pas possible avec les mesures sur les concentrat° (puisque tout a réagit)

## II Influence de la $T^{\circ}$

Si on a le temps

ça permet de justifier de l'évolution de l'éq en fct° de la  $T^{\circ}$

⚠ Manip p 229 le manuel 1 chimie générale

Dans un pipette → 2 ml nitrate de plomb 0,2 M + 3 gouttes iodure de potassium 0,1 M

→ précipité jaune à forme → formé iodure de plomb

Chauffer le tube à essai → le précipité se dissout

Mettre le tube dans un bain de glace → précipitat° de iodure de plomb tel une plume d'or.

⚠ Pendant la manip → pointer l'extrémité du tube vers le fond de la boîte

On en vaille le fait que  $K_s(T) \nearrow$  qd  $T^{\circ} \nearrow$

→ loi de Van't Hoff

$$\frac{d \ln(K^{\circ})}{dT} = \frac{\Delta_r H^{\circ}}{RT^2}$$

Donc même cas, du iodure de PbI<sub>2</sub> présente un  $\Delta_r H^{\circ} = 53,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  → cohérent



## Conclusion :

On a vu diverses méthodes de détermination de  $K$ , pour  $\neq$  types de réaction.  
(partage entre solvants, redox, acide-base, complexation...)

On verra les facteurs qui peuvent influencer sur l'équilibre parmi lesquels la  $T^\circ$

On a pas parlé de cinétique : connaître la vitesse de réaction peut s'avérer tout aussi important.

Les grandeurs mesurées dépendent que de la  $T^\circ$  !

Il est essentiel lors des exp de la bien de mesurer précisément la  $T^\circ$  à laquelle on ~~est~~ détermine  $K$

questions  $\rightarrow$  voir site remigereau.



# LC 14 = Cinétique homopère

Nvs : CPGE

Bible : n° 1

Pré requis = Cinétique et catalyse  
react° chimique et avancement  
mol° de rct° en méca

Le marabout Tome 1 Annuaire des  
Chimie Annuaire PCSI Venun  
TP n° 6  
Leçon hémiale

## Intro

Nous avons déjà vu qu'une réaction chimique correspond à la transformation d'un syst. chimique d'un état initial donné (caractérisé par un quotient réactionnel) à un état final dit d'équilibre.

Jusqu'à présent nous sommes uniquement préoccupés de ces 2 états extrêmes. Cependant les react° chimiques ne se font pas ~~pas~~ instantanément. La cinétique chimique est donc la science qui permet de décrire l'évolution temporelle du syst. chimique considéré entre les états initiaux et finaux.

La cinétique est une composante importante de la chimie. La thermodynamique permet effectivement de déterminer si une react° est possible ou pas, mais seule la cinétique est capable de dire si oui ou non une react° thermodynamiquement autorisée aura lieu ou non, et dans quelles condit°.

⚠ Manip : N° 1 en évidence de certaines propriétés de la cinétique

voir aussi p 268 Le marabout

3 bechers 50 ml	eau oxygénée $H_2O_2$	$10^{-3} M$
3 " 100 ml	iodure de potassium KI	$10^{-2} M$
	acide sulfurique $H_2SO_4$	2 M
	" "	$H_2SO_4$ $10^{-2} M$

Dans chaque becher verser 5 ml d' $H_2O_2$  et 10 ml de KI

Les numérotés de 1 à 3

Faire passer pour les bechers 100 ml

Dans 1 et 3 mettre 50 ml  $H_2SO_4$  à 2 M (mettre les gants)

Remplir le 3 dans la glace

Dans le 2 verser 50 ml  $H_2SO_4$  à  $10^{-2} M$

Lors de la présentation il ne reste plus qu'à verser les petits bechers dans les grands correspondants.

Il faut les faire en môme tps. La react° n'est pas visible H de suite → mixtes sont commencent par cela et la durée après. → t react° ↑ si [C] ↑ ou T° ↑



# I) Vitesse de react° et creble du syst chimique

Hypothese: react° a sens unique  $K_i \gg 1$

homogene (m phase)

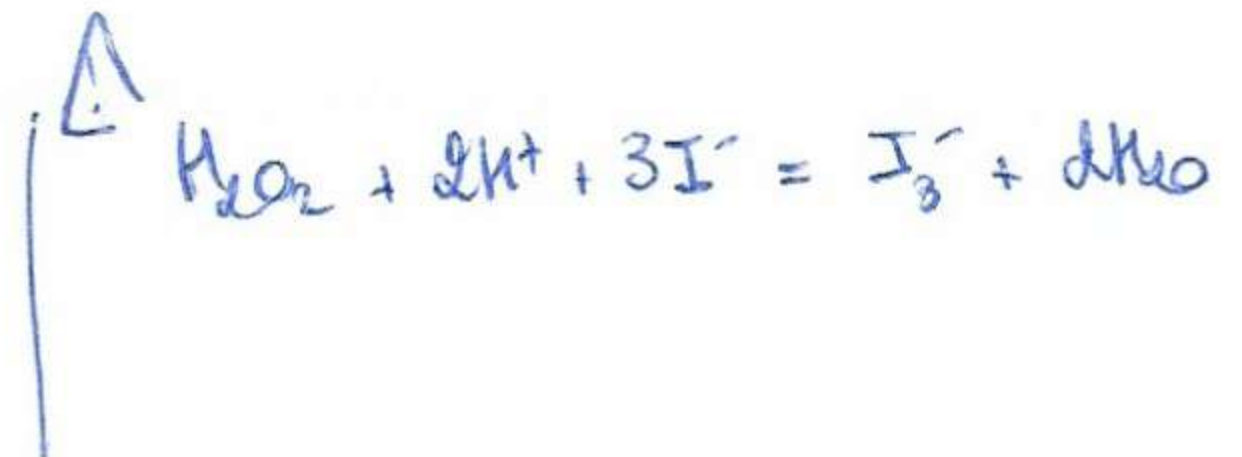
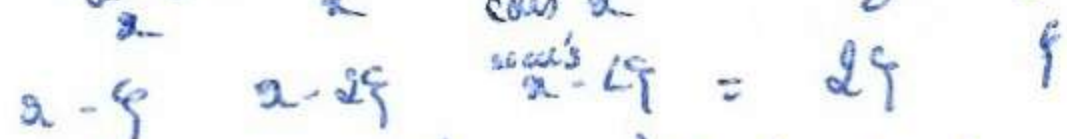
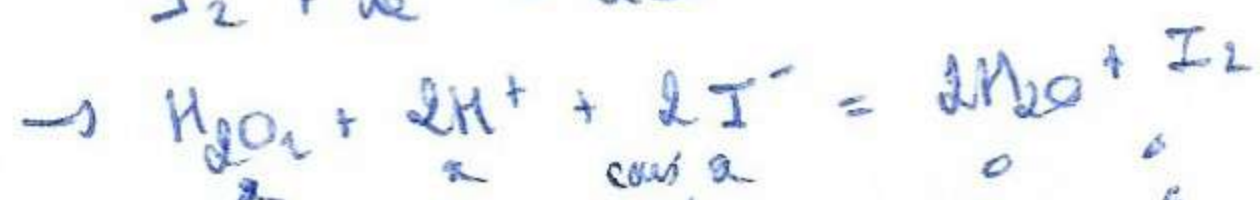
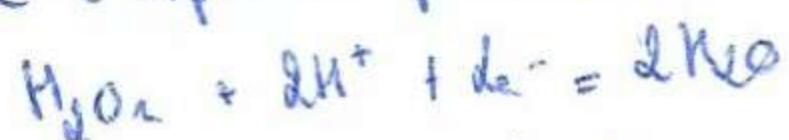
Syst ferme

Isochore et isobare

Suffisamment rapide

## i) Definit° des vitesses

lien avec l'espereance precedente



Def vitess volumique d'apparit° et de disparit° d'un component  $A_i$  ( $\text{mol. L}^{-1} \text{s}^{-1}$ )

$$v_d(A_i) = -\frac{1}{V} \frac{d(n(A_i))}{dt} = -\frac{d[A_i]}{dt} \quad \text{car isochore}$$

$$v_d(A_j) = \frac{1}{V} \frac{d(n(A_j))}{dt} = +\frac{d[A_j]}{dt}$$

$$\rightarrow \text{pour melu mem.p} \quad v_d(\text{H}_2\text{O}_2) = -\frac{d(C.-f)}{dt} = \frac{df}{dt}$$

$$v_d(\text{H}^+) = 2 \frac{df}{dt}$$

Lien entre elle et definit° de la vitess de react°: on remarque que l'on a toujours coeff stochiometrique  $\times \frac{df}{dt}$  on peut donc definir une vitess de react°, independante

des reactifs et produit  $v_r = \frac{df}{dt} = \frac{1}{\nu_i} \frac{d[A_i]}{dt}$

↑  
coeff stochio

Sous hypothese  $\rightarrow$  analogie avec la mecie  $v = \frac{dx}{dt} =$  tangente d'une courbe  $[A_i] = f(t)$  en

un temps  $t'$ , la pente donne acces a  $v_d(t')$  ou  $v_r(t')$



## 2) Temps de demi réaction

Ce tps correspond au temps au bout duquel la moitié du réactif limitant a été consommé. L'avancement  $x$  est égal à la moitié de l'avancement final  $x_{1/2} = \frac{x_{max}}{2}$

$$t_p = t_{1/2} \neq \frac{t_{final}}{2}$$

## 3) Facteurs cinétiques

Concentrations des réactifs

$T^0$

Pression (phos gazeux)

Intensité lumineuse (photochimie)

Catalyseurs.

Étudions d'abord l'influence de la concentration, puis ensuite celle de la  $T^0$

## II) Influence de la concentration : la loi des vitesses

### 1) Lois de vitesse : cas général ordre global et ordre partiel

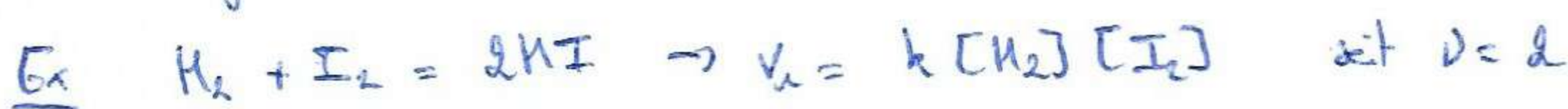
On définit une loi de vitesse comme une relation entre la vitesse de réaction et les concentrations

Elle est de la forme :  $v = k(T) \times \prod [A_i]^{p_i}$  ← ordre partiel de l'espèce  $A_i$   
← concentration des réactifs (il peut y avoir les produits et le catalyseur)

↑  
cette loi de vitesse, elle dépend que de  $T$

Ils caractérisent l'influence de la concentration des réactifs auquel ils sont affectés sur la vitesse de réaction

L'ordre global de la réaction est  $\nu = \sum p_i$



⚠ Tous les réactifs n'admettent pas une loi de vitesse "simple"





## 2) Exemple d'ordre 1

Soit la réaction  $aA + bB \rightarrow cC + dD$

$$\text{On suppose } v_r = k_r [A]^1$$
$$v_r = -\frac{d[A]}{dt} \rightarrow k[A] = -\frac{d[A]}{dt} \rightarrow \ln\left(\frac{[A]}{[A]_0}\right) = -kt$$

$$\rightarrow [A] = [A]_0 \exp(-kt)$$

$$t_{1/2} \rightarrow \ln\left(\frac{[A]}{2[A]_0}\right) = -kt_{1/2} \Rightarrow t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{k}$$

$t_{1/2}$  = à l'ordre 1,  $t_{1/2}$  ne dépend pas de la concentration et donc de la condition initiale.  
C'est le seul ordre pour lequel c'est vrai.

Examen : acceptabilité des ordres 0, 1 et 2 les  $\neq$  calculs sont en TD

Dans les formules données, un seul composant apparaît, pas forcément le cas pour une réaction (→ voir vers II-3) dégénérescence de l'ordre = 0

dégénérescence de l'ordre d'une réaction désigne une situation où la concentration d'un des réactifs est quasiment constante pendant la réaction, si bien qu'elle n'a pas d'influence sur la vitesse de la réaction. L'ordre observé est donc un ordre apparent dit "dégénéré".

## 3) Dégénérescence de l'ordre et méthodes expérimentales

Soit un syst. 2 réactifs  $A + B \rightarrow C$

Supposons que l'on a  $v_r = k[A]^{p_a}[B]^{q_b}$

Si  $[A]_0 \gg [B]_0$  alors  $[A]_f = [A]_0$  donc  $v_r = k_{app}[B]^{q_b}$  avec  $k_{app} = \frac{k(T)}{[A]_0^{p_a}}$

→ c'est ce que l'on nomme dégénérescence de l'ordre

En étudiant  $[B] = f(t)$  on peut obtenir  $k_{app}$  et  $q_b$  !

Comment étudier  $[B] = f(t)$ ? → Examen montrer les techniques

- Loi de Beer - Lambert
- Conductivité
- Loi de Brat
- Pression ...



## 4) Détermination d'un ordre partiel: le cristal violet

↳ monter avec ppt p7 remises

⚠️ **Planip**: mesure de l'ordre partiel du cristal violet  $\rightarrow$  voir TP 06

à faire en papa mais faire en live les montres

on utilisera la courbe obtenue en papa. pour traiter les données

- Spectro (mesure auto si possible)

- Sonde pH

- Solu<sup>o</sup> de cristal violet à  $1,5 \cdot 10^{-5}$  mol/L ( $\approx 6$  mg/L)  $\rightarrow$  si pas prêt il faut le faire par desolut<sup>o</sup>

$\rightarrow$  exposer le blanc à l'eau distillée ( $d = 590$  nm) ~~le~~ le cristal absorbé dans le rouge  
 $A = \epsilon \cdot l \cdot [C^+]$

⊙ mélanger les 2 solut<sup>o</sup> dans les prépar<sup>o</sup> suivantes: 10 mL de cristal violet et 1 mL de sonde (une goutte  $\approx 0,050$  mL pipette pasteur)

⊙ Remplir une cuve spectre de la solut<sup>o</sup> obtenue et boucher aseptiq<sup>u</sup>ement (35 min)

$\rightarrow$  faire vite pour ne pas rater le début de la réaction

veiller que la T<sup>o</sup> est restée la même pendant tout le temps

Cristal violet  $C^+$



Comme<sup>ment</sup> le cristal est coloré dans le rouge, l'absorbance est directement proportionnelle à la concentration en cristal  $\rightarrow$  Beer-Lambert  $A = \text{cte} \cdot [C^+]$

Ecran  $\rightarrow$  ordre

Si ordre 0  $v_r = k_{app} \rightarrow A = \text{cte} - k_{app} t$  soit une droite ce n'est pas le cas

Si on trace  $\ln(A)$  on a une droite affine, c'est le signe d'un ordre partiel de 1 par rapport au cristal violet. Le coeff directeur de la droite correspond à  $k_{app}$

Si ordre 1  $\alpha = 1 \quad v_r = k_{app} [C^+] \quad \ln A = \text{cte} - k_{app} t$

(Si on refait l'exp. avec le cristal en excès (on mesurerait plutôt la conductivité que l'absorbance) en trouvant un ordre partiel de 1 par rapport à  $OH^-$  aussi.

$\rightarrow k(T) = k_{app} / [OH^-]$



### III) Influence de la T° : loi d'Arrhenius

#### a) Loi d'Arrhenius

$$k_i : k(T) = k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

cte de vitesse      cte      energie d'activation (> 0)  
8,314 J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>

$k_0$  = c'est une loi empirique (basé sur l'expérience)

traduit bien que si  $T \nearrow$   $v_r \nearrow$

pas vrai pour tous les react° ( $E_a$  : les react° enzymatiques)

#### b) Energie d'activation

ordre de grandeur 50-150 kJ/mol

$E_a$  c'est l'énergie nécessaire à un syst chimique pour que le react° est lieu  
d'un pt de vue thermie → c'est l'enthalpie libre qui sépare l'énergie de l'état de  
transition et celle de l'état initial

Catalyse → diminue  $E_a$

#### c) Détermination de l'énergie d'activation

Loi d'Arrhenius → 2 inconnues  $k_0$  et  $E_a$

Si on a accès à plus de 2  $k(T)$  différents on trace  $\ln(k(T)) = \ln\left(\frac{1}{T}\right)$  et le dérive  
à la coeff directeur  $-\frac{E_a}{R}$

$$\text{Si 2 } k(T) = E_a = \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)^{-1} \cdot R \ln\left(\frac{k_2}{k_1}\right) \quad \text{connaissance de } k_1, k_2$$

$$\begin{aligned} k_1 &= \dots \\ k_2 &= \dots \\ \frac{k_2}{k_1} &= \dots \\ \ln\left(\frac{k_2}{k_1}\right) &= \dots \end{aligned}$$

→ Retour manip sur le catalyseur

↳ faire le calcul réaction à froid et à T° (ambiant)



## Conclusion

Notre étude était limitée au vu des hypothèses de départ. On peut étudier les réact° qui ne st pas totales (PCSI). Pour conclure, la cinétique ~~longue~~ chimique est une science qui nous permet de contrôler et de comprendre : les explosions (réact° qui s'emballent), utilisation du congélateur (stopper la réact°), la rouille (réact° très lente d'oxydat°), ainsi que l'optimisat° d'un procédé industriel puisqu'il s'agit, en plus d'obtenir le meilleur rendement possible, d'y parvenir le plus rapidement possible.

Rq = réact° exp  
rouille ) concerne les réact°

Le carbocat° du cation nulet est stabilisé par effet mésomère

La def de  $t_{1/2}$  n'est valable que si les réactifs sont introduits en proport° stœchiom.

La T° permet parfois de changer le chemin de la réact°.



# LC 15: Evolution et equilibre chimique

Nom: CPGE

Bibli: BUP 879

Pre requis: Potentiel chimique  
Grandeurs standard de react°  
(notamment enthalpie)

Vin un Chimie PC Esret 2014  
Turkmen Rebyre Chimie PC de bech 2014  
Handbook

Bottin Cours de chimie de niveau Avancé 1981

Amply H-Prepa Chimie de niveau 2003  
PA PS PT

## Intro

Connaître le sens d'évolution d'un système physique chimique est un véritable enjeu tant du pt de vue industriel, que du pt de vue de la sécurité dans le né de tous les jours. Prenons par exemple la synthèse de l'ammoniac. Il est utilisé principalement sous forme de sels ammoniacaux comme engrais, le reste servant d'agent de synthèse. La production annuelle d'ammoniac est de l'ordre de 3 milliards de tonnes. Le react° de cette synthèse est un équilibre chimique et compte tenu des volumes de product°, il semble indispensable de comprendre comment la thermo permet de prévoir le sens d'évolution de cette équilibre.

Avant dans cette leçon nous allons voir comment on peut caractériser un éq. chimique afin notamment de prévoir son sens d'évolut° et la quité influence.

La synthèse ammoniac = à partir de diazote et de dihydrogène  
→ react° exothermique avec diminut° de la qité de matière en phase gazeuse.  
Le choix indus. adopté →  $T = 600^\circ\text{C}$  avec des basses  $P < 10^3$  bar  
↳ ce choix déplace l'équilibre vers le format d'ammoniac

Drape ste amigereau



# I) Conditions d'évolution et d'équilibre

On considère une réaction chimique tel que  $\sum \nu_i A_i = 0$  A affinité chimique  
 $A^\circ = -\Delta_r G^\circ$

## 1) Conditions d'évolution

On a  $dG = VdP - SdT + \sum p_i dn_i$

En considérant que cette réaction est isotherme et isobare  $dG = \sum p_i dn_i = \sum \nu_i p_i d\xi$   
 la variable de 2<sup>nd</sup> ordre

Soit enthalpie libre standard de réaction

$$\Delta_r G = \left. \frac{dG}{d\xi} \right|_{T,P} = \sum \nu_i G_{m,i} = \sum \nu_i p_i \quad \text{def de } \xi$$

## 2) Def de l'enthalpie libre

On sait que  $G = U + PV - TS$

On considère un syst fermé (soumis uniquement aux forces de pression), siège d'une réaction chimique irréversible (évolution spontanée), isotherme et isobare:

$$dG = dU + PdV + VdP - TdS - SdT = -SdT + VdP - TdS_{\text{cré}} = -TdS_{\text{cré}} \leq 0$$

$$dS_{\text{cré}} = \frac{-dG}{T} = \frac{-\Delta_r G \times d\xi}{T}$$

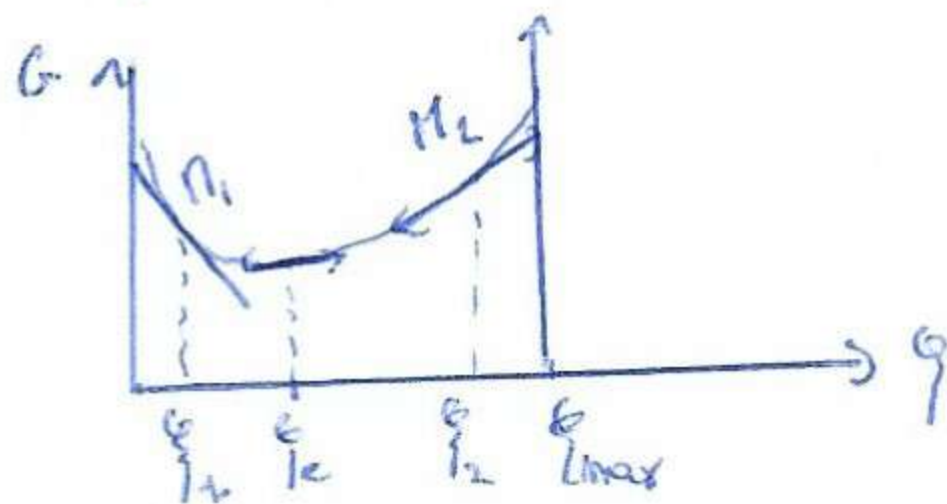
L'évolution de la réaction ~~implique~~ provient de l'entropie (accrét & désordre microscopique)

On en déduit donc que  $\Delta_r G$  et  $d\xi$  st de signe opposé dans le cas d'une évolution spontanée

$d\xi > 0$  implique  $\Delta_r G < 0$  sens direct

$d\xi < 0$  implique  $\Delta_r G > 0$  sens indirect

À l'éq  $d\xi = 0 \Rightarrow \Delta_r G = 0$  soit  $dS_{\text{cré}} = 0$  les temps intenses et donc réversibles





2) Relato avec la cste d'equilibre

Pour chaque constituant  $A_i$ , a un instant  $t$   $\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln(a_i)$

L'enthalpie libre de react°  $\Delta_r G$  en cours d'evoluc° est donc

$$\Delta_r G = \sum_i \nu_i (\mu_i^0 + RT \ln a_i) = \underbrace{\sum_i \nu_i \mu_i^0}_{\Delta_r G^0} + RT \sum_i \nu_i \ln(a_i) \quad (b)$$

enthalpie standard de react° libre

(b) Second terme: fonctionnel° qui fait apparaitre un quotient reactionnel

$$\sum_i \nu_i \ln(a_i) = \sum_i \ln(a_i^{\nu_i}) = \ln \left( \prod_i a_i^{\nu_i} \right)$$

$$\rightarrow \Delta_r G = \Delta_r G^0 + RT \ln(Q_{r,eq})$$

À l'eq,  $Q_{r,eq} = K^0 \Rightarrow \Delta_r G(T) = \Delta_r G^0 + RT \ln(K^0)$

Le syst atteint l'eq. quand la funct°  $G$  est minimale soit quand  $\Delta_r G = 0$

$$0 = \Delta_r G^0 + RT \ln(Q_{r,eq})$$

Soit  $K^0(T) \rightarrow \Delta_r G^0 = -RT \ln(K^0(T))$

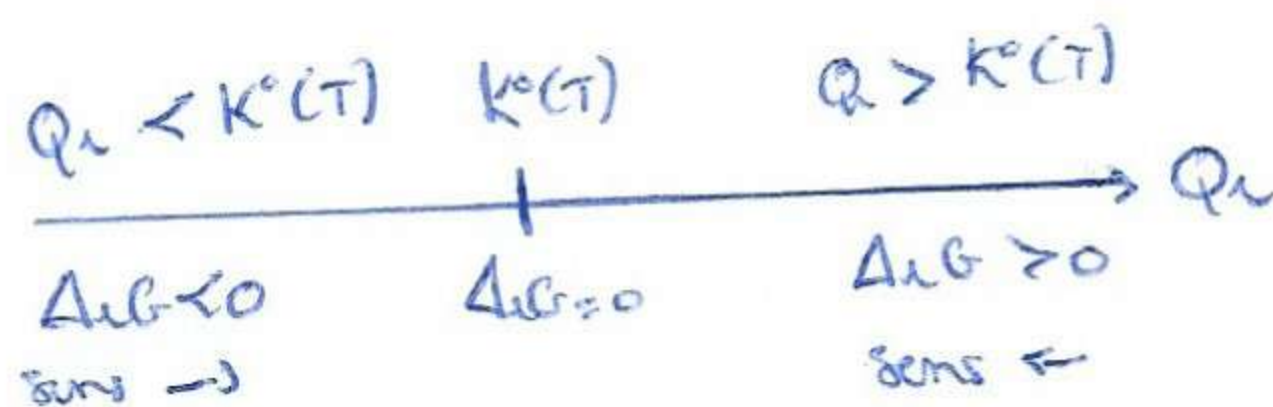
La loi des masses (L.A.M) a été prée dès 1867 par les norvegiens Guldberg et Waage

$$W_{aage} = Q_{r,eq} = K^0(T) = \prod_i (a_i)_{eq}^{\nu_i} = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^0}{RT}\right)$$

Lorsque l'eq. est atteint le quotient reactionnel recupe une cste d'eq, independante de l'etat initial, ne dependant que de  $T$ .

( $T^0$  d'invers° = c'est la valeur de la  $T^0$  (nulle existe) pour laquelle;

$$\Delta_r G^0 = 0 \Rightarrow K^0 = 1$$





### 3) Exemple d'application

Diverses expressions d'activité

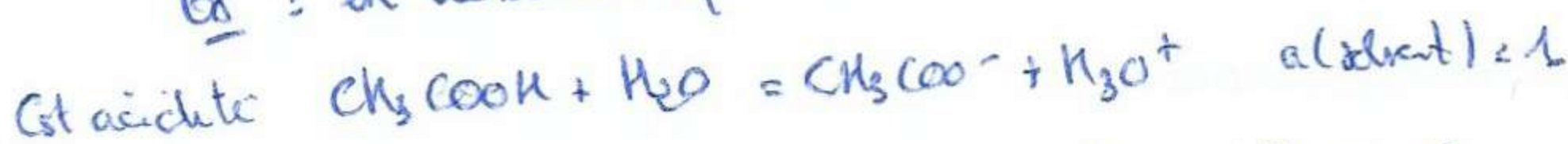
- syst homogène gazeux  $a_i = \frac{P_i}{P^0}$

- solut° aqueux dilués :  $a_i = \frac{C_i}{C^0}$

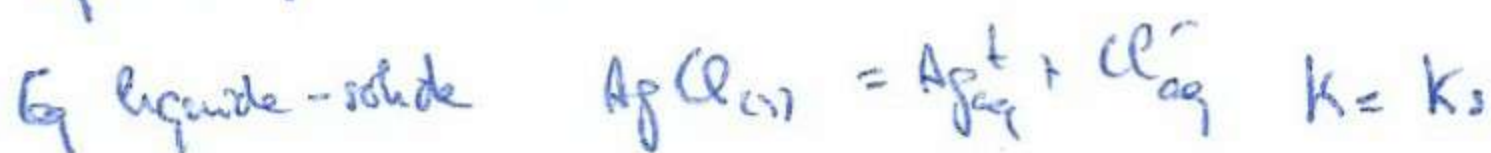
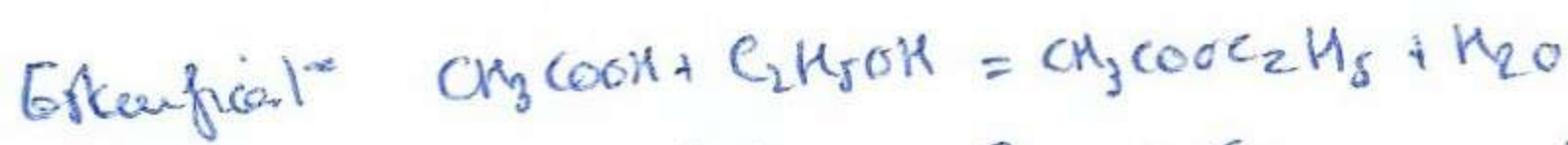
$a(\text{solide}) = 1$

$a(\text{solvent}) = 1$

$\Gamma_{\text{ex}}$  : en détail qu'un



$$K_H = \frac{a_{\text{CH}_3\text{COO}^-} a_{\text{H}_3\text{O}^+}}{a_{\text{CH}_3\text{COOH}}} = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}] C^0}$$



mettre à l'écran

Comment évolue le système si on le perturbe ? On voit rapidement que seule la T° ou la comp chimique peut faire varier  $Q_r$  ; mais en va voir que certains paramètres influencent d'autres telle que la masse

### II) Etude l'éq. physico-chimie

Δ Manip sur 879

On étudie l'équilibre entre le dioxyde d'azote ( $\text{NO}_2$ ) et le tétraoxyde de diazote

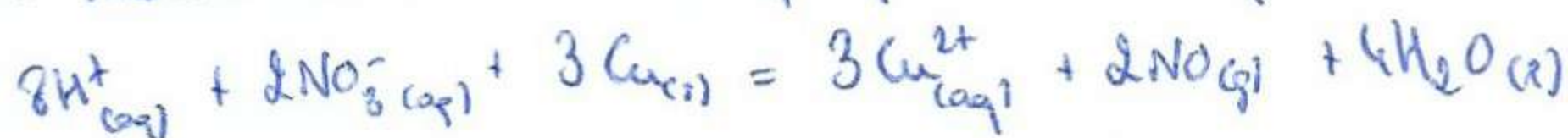
$\text{N}_2\text{O}_4$  en phase gazeuse

Δ faire la manip en préparat°

Le dioxyde d'azote est un gaz rouge alors que le tétraoxyde  $\text{N}_2\text{O}_4$  est incolore.

Par simple observat° de la couleur du mélange, nous voulons mettre en évidence les lois de déplacement de l'éq.

(A savoir : réduction de l'acide nitrique par le cuivre fournit du monoxyde d'azote ;



$\text{NO}$  gaz incolore qui s'oxyde spontanément en dioxyde d'azote au contact du dioxygène de l'air produisant des fumées rouges :  $\text{NO}(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) = \text{NO}_2(\text{g})$



Tonaire des produits: les oxydes d'azote sont des crydants puissants - Les gaz provoquent des irritat° oculaires et nasales à une teneur supérieur à 50 ppm  
 L'acide nitrique est un produit corrosif: Manip sous hotte

## 1) Influence de la T°

Effet de la T° à P = cste

Lors du remplissage de la seringue, un éq entre les 2 composés s'établit rapidement à la T° de la pièce. Les proportions des 2 gaz à l'éq. sont déterminées par la cste d'éq. à la T° considérée:  $2NO_2(g) \rightleftharpoons N_2O_4(g)$

Le dioxyde d'azote est un gaz sans abas que la dimère  $N_2O_4$  est incolore. Par simple observat° de la couleur du mélange, on va pouvoir illustrer les lois de déplacement d'éq.

Avant mettre image seringue

le faire en lire

observat°: le react° de décomposition de  $N_2O_4(g)$  en  $NO_2(g)$  est endothermique

$$\Delta H = 75,6 \text{ kJ/mol}$$

Une élévat° de T° provoque un déplacement d'éq. dans le sens endothermique c'est à dire dans le sens de product° de  $NO_2(g)$

La loi de Van't Hoff explique cela:

$$\Delta \ln K^{\circ} = \frac{\Delta H^{\circ}}{RT^2}$$

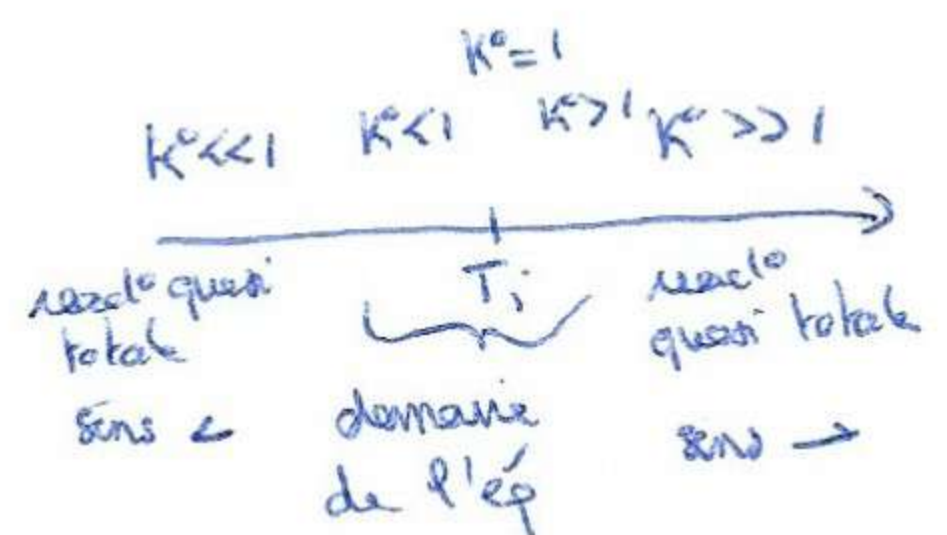
Connaissant la cste d'éq. à une certaine T°, par intégrat° et avec l'approximat°

d'Ellingham =

$$\ln \left( \frac{K_2^{\circ}}{K_1^{\circ}} \right) = \frac{\Delta H^{\circ}}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

fonct° affine en  $\frac{1}{T}$

$$\text{Modèle d'Ellingham: } \ln K^{\circ} = \frac{\Delta S^{\circ}}{R} - \frac{\Delta H^{\circ}}{RT}$$





$T_i$  permet de situer le domaine d'éq. et la loi de Van't Hoff permet de mesurer le déplacement de l'éq.

→ Principe de Le Chatelier:  $T \uparrow \rightarrow$  Evolue dans le sens où on consomme cette chaleur  
 $\Delta_r H^\circ > 0$  (endothermique)

## d) Influence de la press°

Applicat° avec le seringue: Effet de la press° à  $T = \text{cte}$

On a tjrs le seringue remplie d'un mélange  $\text{NO}_2(\text{g})$  et  $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$  à l'éq., à  $T_{\text{amb}}$

On va observer l'influence d'une variat° de press° sur cet équilibre: ainsi on comprime rapidement le piston de façon à pouvoir considérer que la  $T^\circ$  reste cte.

Exan → schéma des seringue avec press°

Observat°: on doit attendre qlq secondes afin que l'équilibre s'établisse

→ éclaircissement du mélange. Cela signifie que la press° de  $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$  a augmenté (gaz incolore)

→ l'augmentat° de  $P$  semble avoir été favorable à la product° de  $\text{N}_2\text{O}_4$

Pourquoi?

Soit un équilibre homogène gazeux:  $a_i = \frac{P_i}{P^\circ} = \alpha_i \frac{P_i}{P^\circ} = \frac{n_i P_i}{\sum_i n_i P^\circ} = \frac{n_i P_i}{n P^\circ}$

en posant  $n = \sum_i n_i$

Il vient  $Q = \prod_i \left( \frac{n_i}{n} \frac{P_i}{P^\circ} \right)^{\nu_i}$

Le quotient réactionnel varie avec le pression selon  $Q_p = P^{\sum \nu_i} \prod_i \left( \frac{n_i}{n P^\circ} \right)^{\nu_i}$

Nous partons d'un état d'équilibre  $Q_p = K^\circ(T)$

Si  $P \uparrow$ ,  $Q_p \uparrow$  si  $\sum \nu_i = \Delta_r n > 0 \Rightarrow$  sens d'eq.  $Q_p > K$  c'est à dire

le sens où  $\Delta_r n < 0$

L'équilibre a donc tjrs lieu dans le sens d'une diminut° de la qte gazeuse, pour une augmentat° de press°



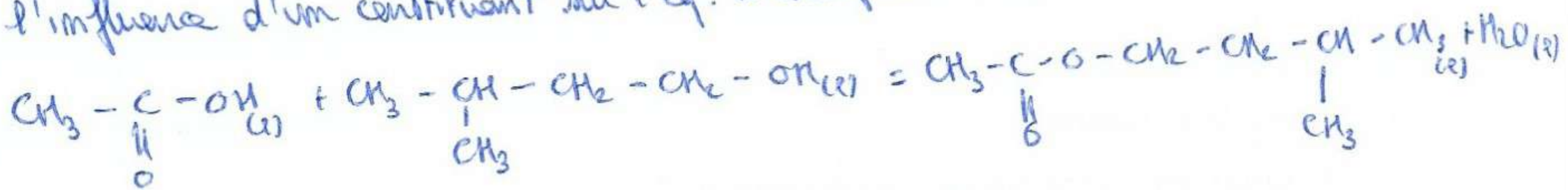
→ Principe de Le Chatelier:  $P \uparrow \Rightarrow$  Evolu<sup>o</sup> vers  $\Delta n(gaz) < 0$  (diminut<sup>o</sup> q<sup>te</sup> de gaz)  
 la def quest<sup>o</sup>?



### 3) Influence d'un constituant

Applicat<sup>o</sup> estérifiées Dean Stark

Prendons l'influence d'un constituant sur l'éq. d'estérifiées suivant:



Dans le modèle idéal ( $a_i = x_i$ ) on a alors

$$K_{(T)}^{\circ} = \frac{a_{\text{ester}} a_{\text{eau}}}{a_{\text{acide}} a_{\text{alcool}}} = \frac{x_{\text{ester}} x_{\text{eau}}}{x_{\text{acide}} x_{\text{alcool}}}$$

Si on augmente les produits et on diminue les réactifs  $Q_r > K$  évolue vers 2  
 Si " " les réactifs " " " produit  $Q_r < K$  " vers 1

Le procédé Dean Stark permet d'éliminer l'eau du mélange réactionnel: dé'eau  
 $Q_r < K \rightarrow$  vers 1.

Le Dean Stark permet un déplacement d'éq.

Conclusion → principe de Le Chatelier: un syst chimique à l'éq. qui subit une perturbat<sup>o</sup> va évoluer dans le sens s'opposant à la cause de cette perturbat<sup>o</sup>

Pour le chimiste, il est nécessaire de maîtriser tous les facteurs influençant l'éq. afin de trouver les condit<sup>o</sup> optimales en terme de coût et de rendement à l'échelle industrielle.

Nous avons vu que l'enthalpie libre de réaction permet de savoir le sens d'évolu<sup>o</sup> spontanée de la react<sup>o</sup> en question. Nous avons déterminé le lien entre la cste d'éq., le quotient réactionnel et l'enthalpie de react<sup>o</sup>, cela nous a permis de voir que le quotient réactionnel est un moyen de mesurer l'évolu<sup>o</sup> du système. La  $T^o$  et la press<sup>o</sup> et les constituants de la react<sup>o</sup> peuvent influencer sur l'équilibre de la react<sup>o</sup>



Cette maîtrise de l'évolution d'un eq. va permettre le mix au point de processus industriel efficace.

Cependant, le mix au point d'un processus industriel doit s'assurer de le produire au meilleur coût possible. Or le facteur temps n'appartient pas au domaine de la thermo et le mix en compte de constantes cinétiques est donc indispensable. Cela peut être la suite dans une autre leçon.

voir les graphes → site de l'enseignant



# LC 16 = Diagramme potentiel pH (construct° esclue)

Nrx : CPGE

Pre requis = oxydoreduct°

principe de construct°  
d'un diagramme pH

Biblio : H. Peta 2<sup>e</sup> année Ouryphuy  
Le manuel chimie sup 1 Durand  
Chimie PSI Durand Durand Fossier  
site remygen  
in le eau  
de Umkle  
voir TP partie 1 Annee

## Intro

Nous avons vu que l'oxydant  $Ox$  d'un couple  $Ox/Red$  est d'autant plus fort que le potentiel du couple est élevé. Or, ce potentiel dépend des activités de  $Ox$  et  $Red$ , mais également dans le cas général, du pH. Ainsi, le potentiel redox standard du couple correspond à la valeur de  $E$  qd tte les activités st égales à 1, et en particulier quand  $pH = 0$  et ce permet donc de faire des prévisions qu'à  $pH = 0$ , a les react° électrochimiques en solut° dilués correspondent exactement à cette situat°, on doit donc étudier les variat° de  $E$  en fct° du pH.

En outre, nous avons vu précédemment comment utiliser les diagrammes de prédominance. On se propose ici d'étendre les diagrammes de prédominance au cas où il existe 2 variables de contrôle.

Ainsi on appelle diagramme  $E-pH$  d'un élément, un diagramme qui indique, selon le potentiel et le pH du milieu, quelle est la forme stable de l'élément. Ils sont également appelés diagrammes de Pourbaix, du nom du chimiste belge qui les a inventés.

⚠ Rappel à faire avant !



# I) Présentation des diagrammes E-pH

## 1) Hypothèses et rappels

Un élément chimique existe en général en  $\neq$  formes. L'objectif est de définir les domaines de prédominance (espèce aq.) ou d'existence (espèce sol.) de ces  $\neq$  espèces en solution aqueuse. On construit pour cela un diagramme potentiel - pH : potentiel  $E(V)$  en ordonnée, et pH en abscisse. Les domaines d'existence/prédominance sont séparés par des frontières (horizontale, verticale ou oblique).

Le diagramme E-pH prend en compte, à une  $T^\circ$  donnée (298 K par convention), divers espèces ayant toutes en commun un même élément. Les espèces peuvent être dissoutes, gazeuses ou solides.

### ↳ Constante de frontière

- $C_{\text{E}} = \text{cte}$  : concentration totale (= concentration de titrant) en élément dissous (cette concentration est la somme des concentrations de toutes les espèces chimiques dissoutes dans l'eau, chaque concentration étant multipliée par le nbre d'élément contenu dans l'espèce chimique puisqu'il s'agit d'une concentration en elm<sup>+</sup> chimique)
- À la frontière, il y a égalité des concentrations des espèces
- Pour une espèce en solution et une espèce solide, la frontière correspond à la limite d'apparition de la phase solide [espèce dissoute] =  $C_{\text{E}}$
- Pour une espèce gazeuse, on fixe arbitrairement la press<sup>o</sup>  $P_i = P^\circ = 1 \text{ bar}$

Soit concentration très faible ( $10^{-6}$ ) on utilise pour étudier la conc<sup>o</sup>  
On considère généralement qu'un métal M se corrodé si  $[M^+] > 10^{-6}$

→ frontière verticale = l'élément considéré à le même état d'oxydation, on peut alors envisager des bilans acide-base, de précipitation ou de complexation qui les relient. Pour un couple acide-base, à la frontière [acide] = [base] donc  $\text{pH} = \text{pK}_a$ , donc l'acide domine avant  $\text{pK}_a$  et la base au dessus du  $\text{pK}_a$ .



→ frontière oblique / horizontale : l'élément considéré n'a pas le même état d'oxydation, c'est donc un couple redox, l'espèce au dessus de la frontière est l'oxydant, en dessous le réducteur.

La frontière est tracée à l'aide de l'éq. de Nernst.

⚠ Note à l'écran principe  $E = f(\text{pH})$

Critère de réactivité : lorsque 2 espèces ayant leur domaines de stabilité disjoint à pH donné, et mises en présence, leur réaction est favorisée thermodynamiquement et espèces ne peuvent être compatibles entre elles que si leurs domaines de prédominance (ou d'existence) sont contigus.

L'oxydant sera l'espèce dont le domaine de prédominance est le plus haut sur le diagramme, le réducteur est celle dont le domaine est le plus bas ("règle du Y")

→ En superposant les diagrammes, on peut préciser les espèces compatibles et celles qui vont réagir ensemble.

⚠ Note à l'écran un exemple

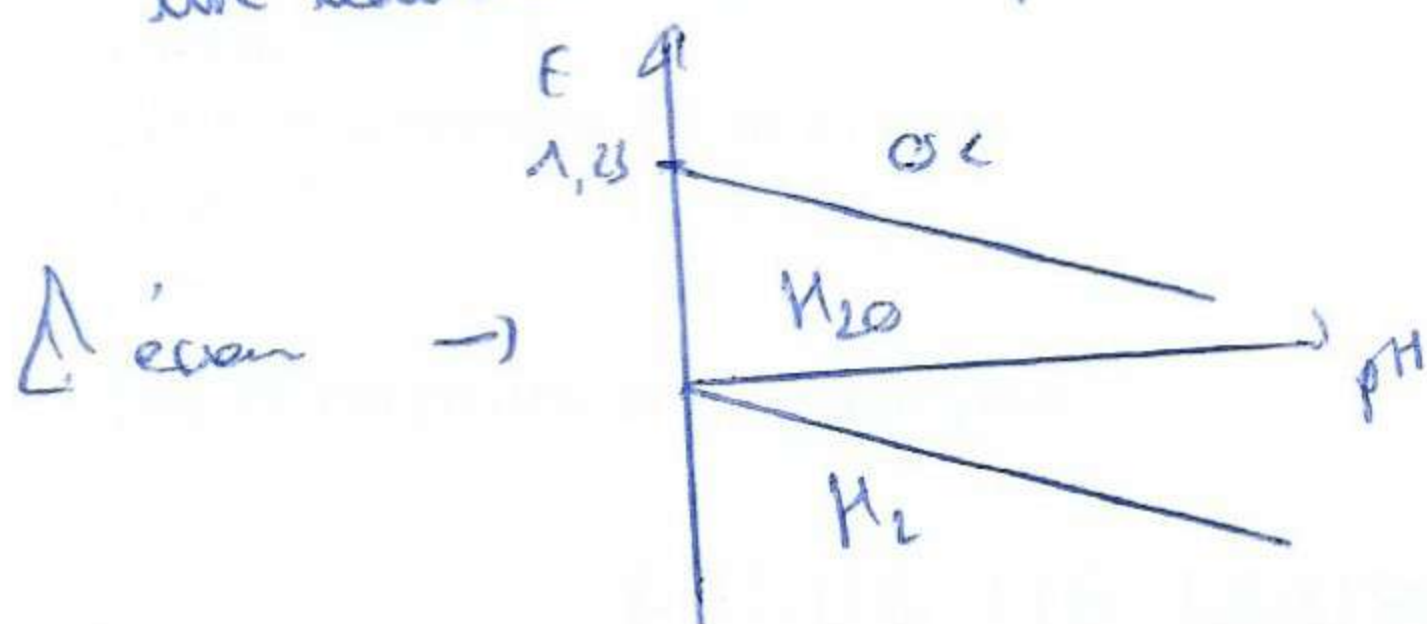
La zone de réaction sera d'autant plus grande que les droites se rejoignent.

(Rq : à les droites et poches, le règle doit être appliquée avec prudence : en thermodynamique c'est l'affinité qui permet de trancher quant au sens de déplacement d'une réaction)

### e) Diagramme de l'eau

prise de Dunphy de l'année H prep

L'eau étant le solvant, il est nécessaire de connaître son domaine de stabilité thermodynamique. La molécule  $\text{H}_2\text{O}$  est amphotère, elle peut se comporter soit comme un réducteur (n.o(O) qui varie) soit comme un oxydant (n.o(H) qui varie)



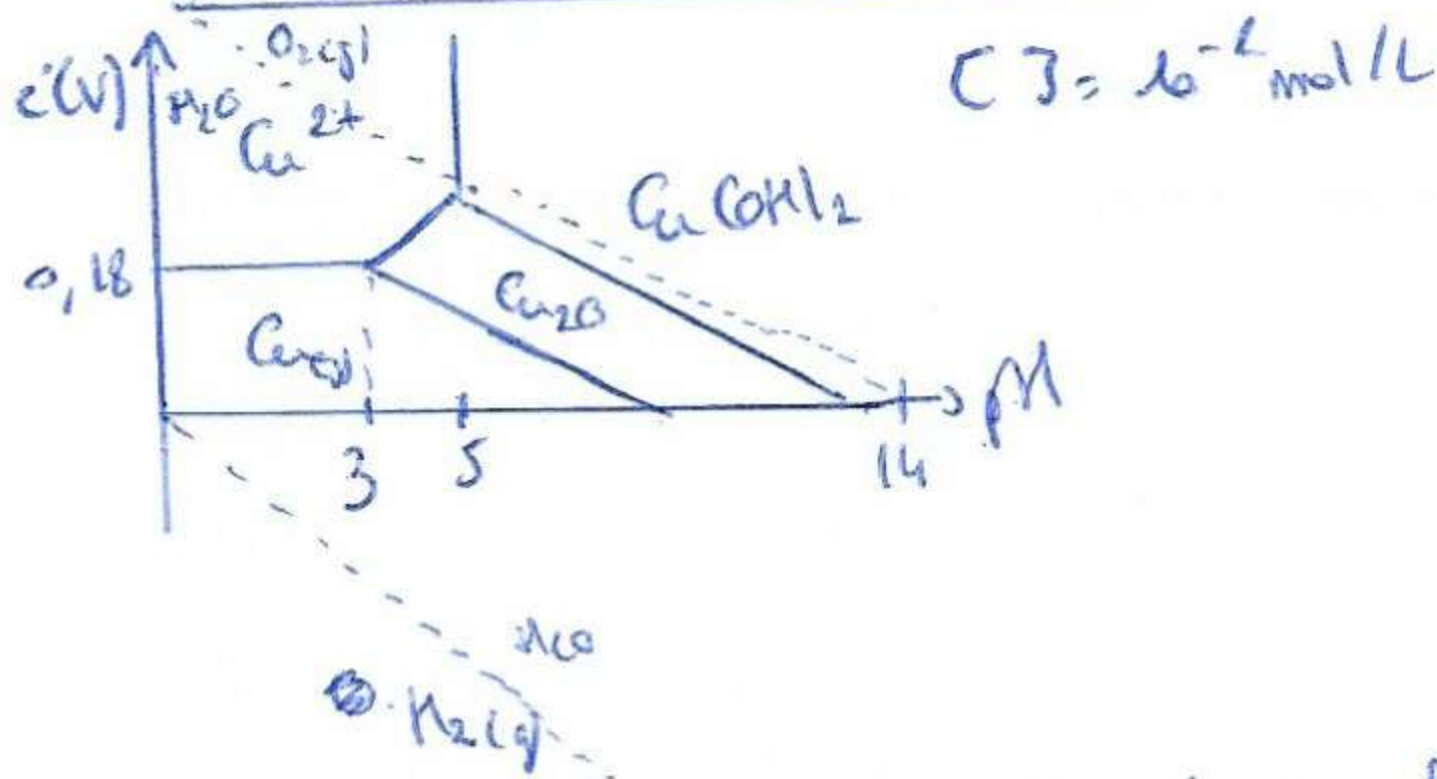


On en déduit thermodynamiquement

- l'eau est stable entre les 2 diétes tracés
- l'eau est réduite en  $H_2$  (diéte -0,06 pH)
- l'eau est oxydée en  $O_2$  (diéte 1,23 -0,06 pH)

(b) L'expérience montre que la largeur de stabilité de l'eau observée en pratique est supérieure, elle est de l'ordre de 2V; la raison est d'ordre cinétique: la réaction d'oxydation de l'eau est très lente à T° ordinaire et il faut un potentiel nettement supérieur au potentiel spontané pour la rendre rapide; de même la réaction de réduction de l'eau peut être lente et il faut souvent un potentiel nettement inférieur au potentiel spontané (jusqu'à -0,25V) pour la rendre rapide. Cette largeur est indépendante du pH car les 2 diétes // mais dépend de la pression de travail choisie.

- Étude du cas d'un métal (Cuivre) en présence d'eau



Zone de stabilité: zone où il existe dans l'eau

Zone de ~~corrosion~~ <sup>corrosion</sup> passante: " " " pas mais où prédomine un précipité (ce dernier forme une couche de protection autour du métal, ce qui le protège vis-à-vis de l'oxydation par l'eau)

Zone de corrosion: zone où il existe pas mais où un ion ou un complexe dissous dans l'eau prédomine.

→ Analyse rapide:

- Qlq soit le pH,  $Cu(O)$  et  $Cu(+II)$  possèdent un domaine de prédominance / existence avec  $H_2O$  - par contre l'état  $Cu(+I)$  n'est représenté que par l'oxyde cuivreux  $Cu_2O$ .
- On voit que qlq soit le pH, le cuivre n'est pas oxydé par l'eau désoxygénée, le cuivre est un métal noble: domaine joint.



- Dans l'eau (aérée), on peut l'oxydation du métal comme par l'oxygène forme des ions  $\text{Cu}^{2+}$  en milieu acide, le sel se dissout bleue ou le précipite  $\text{Cu}(\text{OH})_2$

(Si le tps = dismutat° ou médiamutat°

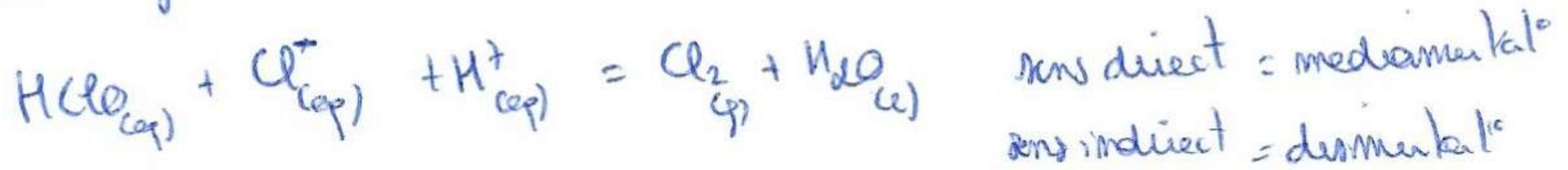
Dismutat° = react° redox dans laquelle l'ox et le red se font et st une seule et m<sup>e</sup> espèce.

Médiamutat° → react° inverse

Cela se caractérise dans un diagramme par un coin cela signifie que l'espèce se dissout au delà du coin.

Ex = pourquoi se fait-il jamais mélange les produits mélangés?

Eau de javel ( $\text{Cl}^-$ ;  $\text{ClO}^-$ ) + détachant ( $\text{H}_2\text{O}_2$ )



→ formation de  $\text{Cl}_2$  très toxique!

Il faut mentionner le diagramme  $E = f(\text{pH})$  de  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{HClO}$ ,  $\text{ClO}^-$ ,  $\text{Cl}_2$

## II) Diagramme E-pH du fer

### 1) Stabilité des espèces du fer

Matériel Diagramme E-pH du fer

Matos: pH mètre, électrode de verre (sonde a pH), électrode au platine, électrode de ref (calomel saturé), millivoltmètre, agitateur

Solut° connus, chlorure de fer (III) 0,1 M, sel de Mohr 0,1 M, acide sulfureux 1 M, sonde a<sup>+</sup> 1 M et 0,1 M

Matos = Etalonnage le pH-mètre avec les solut° connus

Dans un bocal verser 20 mL de chlorure de fer (III), 20 mL de la solut° de sel de Mohr et 5 mL acide sulfureux

Placer les électrodes

Ajuster progressif de  $\text{OH}^-$  à 1 mol/L

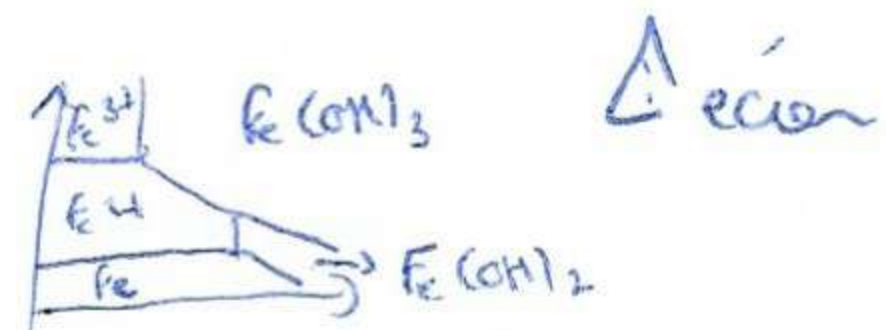


Le solut<sup>o</sup> initialement jaune clair  $(\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6)^{3+}$  devient orange peu formé de  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^{2+}$  puis un précipité rouille d'hydroxyde de fer  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  apparaît.

Puis ajout progressif de  $\text{OH}^-$  à 0,1 M pour augmenter le pH plus doucement.

Le solut<sup>o</sup> forme un précipité vert (noir)  $\text{Fe}(\text{OH})_2$

→ réaliser du diagramme de Pourbaix en situation rapide (pour comprendre rapidement la construction) : on attribue les domaines d'existence et de prédominance en fonction des nombres d'oxydation.

Puis on réalise le diagramme réel 

L'ion  $\text{Fe}^{3+}$  ne peut exister qu'en milieu très acide, pour cette raison que les solut<sup>o</sup> ferrugineux et très très acide.

Les solut<sup>o</sup> ferreux ( $\text{Fe}^{2+}$ ) et également à pH acide

Le fer au degrés III et 0 n'ont pas de domaine commun, on fin met en présence d'ions  $\text{Fe}^{3+}$  et  $\text{Fe}(s)$  →  $\text{Fe} + 2\text{Fe}^{3+} = \text{Fe}^{2+}$

• Stabilité du fer dans l'eau

→ Examen E-pH du fer et de l'eau superposé

- À H pH le fer II et III est stable dans l'eau

- Le fer métallique est oxydé en milieu acide  $\text{Fe} + 2\text{H}^+ = \text{Fe}^{2+} + \text{H}_2$

contrairement au cuivre, le fer n'est pas stable dans l'eau → domaine disjoint

- En présence de dioxygène, seul le fer III est stable. Pour cette raison que les

solut<sup>o</sup> de fer II utilisés au labo doivent être fraîches, car elles s'oxydent progressivement en fer III au contact de l'air.

- De m<sup>^</sup>, un précipité de  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  devient de couleur rouille par oxydation en contact avec  $\text{O}_2$  en  $\text{Fe}(\text{OH})_3$



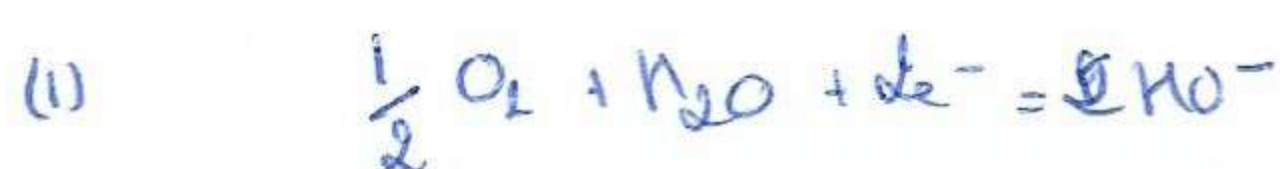
Plus généralement, la réduction de  $Fe^{2+}$  en  $Fe$  est possible pour H couple donc la frontière est en dessous de celle de  $Fe^{2+}/Fe$ . L'oxydation de  $Fe^{2+}$  en  $Fe^{3+}$  est possible en milieu acide par un oxydant tel que son potentiel est au dessus de celui entre  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$ , et à l'inverse il y a réduction pour H potentiel en dessous.

### III) Applicat° en labo : le dosage de Winkler

#### 1) Principe et justification

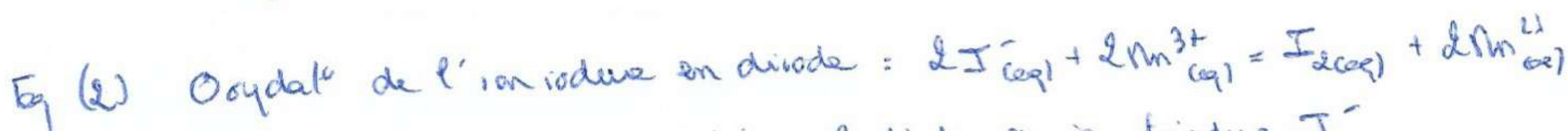
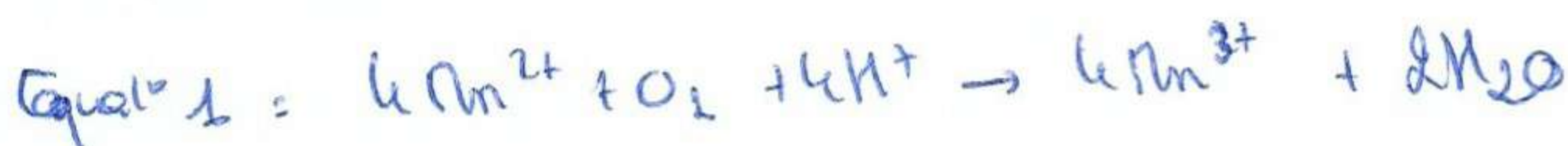
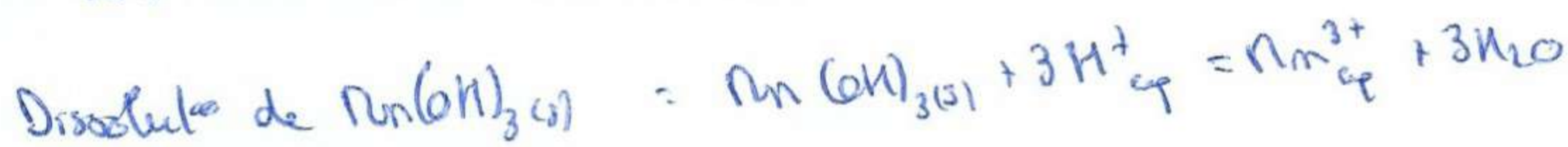
- Le dosage dissous dans l'eau est une mesure de la qualité de celle-ci. En grande quantité, l'eau a meilleur goût et contient moins de microorganismes. (vite eau)
- Difficulté du dosage : on ne peut pas faire le dosage à l'air libre car on aura dissolut° de  $O_2$  aqueux et cela faussera les résultats. Il faut donc "tempérer" le dosage en solut° en une autre espèce que l'on pourra doser
- Donner les équat° tout en mentionnant le trajet suivi sur le diagramme E-pH

Exercice à partir de diagrammes eau, manganèse et iode

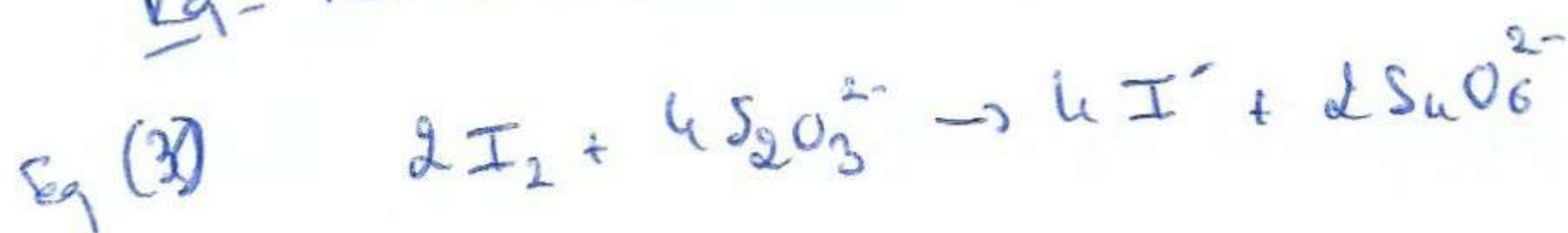


⚠ Attention et faire le suivi sur l'écran

$Mn^{2+}$  et  $O_2$  → domaines adjoints en milieu basique → oxydat° de  $Mn^{2+}$  par  $O_2$   
 react° lente car concentrat° faible



Eq - KI est mis en excès → solubiliser le diiode en ion triiodure  $I_3^-$





## 2) Titre en ceune

△ Namip lemauechal p 77 Dumed

Dosage du dioxygène dans l'eau du robinet

- Principe = oxydat° du manganèse en milieu basique  $\rightarrow \text{Mn(OH)}_2$

passage en milieu acide  $\text{Mn}^{3+}$  et  $\text{Mn}^{2+}$

redut° des ions  $\text{Mn}^{3+}$  en  $\text{Mn}^{2+}$  par  $\text{I}^-$  en excès

dosage du  $\text{I}_2$  avec fene<sup>-</sup> par  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$

↳ on a  $n_{\text{O}_2} = 4 n_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}$  et  $n_{\text{O}_2(\text{aq})} = 2 [\text{I}_2(\text{aq})]$

Puis devant le jury l'acidifiat° et le dosage

↳ On peut montrer le bournissement dans un bacher à côté

On peut facilement obtenir une valeur de  $\text{O}_2$  de 100% un peu élevée. L'eau du robinet est probablement de très bonne qualité mais cette valeur est notamment due au dioxygène de l'air s'étant dissous dans le solut°

On ne peut pas avoir oxydat° de  $\text{I}_2$  par  $\text{O}_2$  en  $\text{IO}_3^-$  pour 2 raisons : on est en milieu acide, et il y a beaucoup de cinétique

Il n'est pas clair que l'on forme réellement  $\text{Mn(OH)}_2$  en milieu basique = il peut s'agir de  $\text{MnO(OH)}_2$  (voir wiki anglais)

(8: le tps)

↳ IV) Applicat° industriel = hydrometallurgie de zinc

↳ but ?

étapes  $\rightarrow$  4 levrat°  $\rightarrow$  précipitat°  $\rightarrow$  cementat°  $\rightarrow$  électrolyse  $\Delta$  (c'est une étape)

↳ point clé de l'année



## Conclusion

Les diagrammes E-pH permettent de mesurer les réactions thermodynamiquement possibles. Ils nous emmènent doucement vers les questions de corrosion, puisqu'ils nous indiquent des domaines de stabilité et de corrosion du métal. Ces diagrammes sont très utiles pour étudier des réactions redox complexes.

Il faut cependant garder à l'esprit que seules les conditions thermodynamiques sont prises en compte et que la cinétique a aussi son mot à dire pour déterminer si une réaction est possible.

avec question site température

↳ métallurgie

influence de  $[C]$  sur  $E = f(pH)$

cinétique

construction diagramme



LC - Corrosion humide des métaux

Pré requis = Diagramme potentiel - pH  
Courbe intensité - potentiel  
piles

Nvs = CPGE

Biblio = La chimie expérimentale 2 - Chimie organique et minérale Remondet  
Essais oral de Chimie Durand

Des expériences de la famille Fe-O<sub>2</sub>-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>

BUP 651 + TP ANU + site remyroux.com + ph Suet

Plan Dunphy Khepa 2<sup>e</sup> année de Chimie Chimie Vers un  
Imko → (Nomip) Gracien Chimie Tce & Dec PSI  
PC

I Corrosion de fer

1) Rumeur

2) Diagramme potentiel - pH

II Différents types de corrosion et facteurs

1) Type de corrosion → Nomip

2) Facteurs influençant la corros<sup>o</sup> humide → Nomip

III Protection du fer

1) Protect<sup>o</sup> par revêtement

2) " par anode sacrificielle → Nomip

Conclusion



## LC - Corrosions humides des métaux

### Introduction

La corrosion désigne l'ensemble des phénomènes par lesquels un métal est chimiquement dégradé c'est à dire oxydé sous l'effet de son environnement.

Il y a 2 types de corrosion

- corrosion sèche  $\rightarrow$  met en jeu des agents oxydants gazeux tels que  $O_2(g)$ ,  $Cl_2(g)$ ,  $SO_2(g)$

- corrosion humide  $\rightarrow$  qui se fait au contact de sol<sup>ts</sup> aqueuses, en présence salines, ou bien au contact de l'air humide

o Namip = p. 176 Groupe acad de chimie

Pourquoi il est intéressant de parler de corrosion? Il faut savoir que la corrosion, notamment des aciers, est un problème économique majeur! Il y a environ 20% de la production de ~~acier~~ aciers qui sert à remplacer les pièces corrodées! C'est pour cela qu'il est important de comprendre ce phénomène et l'appréhender. Il faut aussi savoir que l'augmentation de la corrosion est aussi liée à l'activité humaine c'est à dire à l'évolution de la technologie, un exemple le plus récent des conditions extrêmes comme dans le domaine nucléaire ou spatial, et à l'augmentation de la pollution rendant l'environnement plus agressif (pluies acides par exemple).

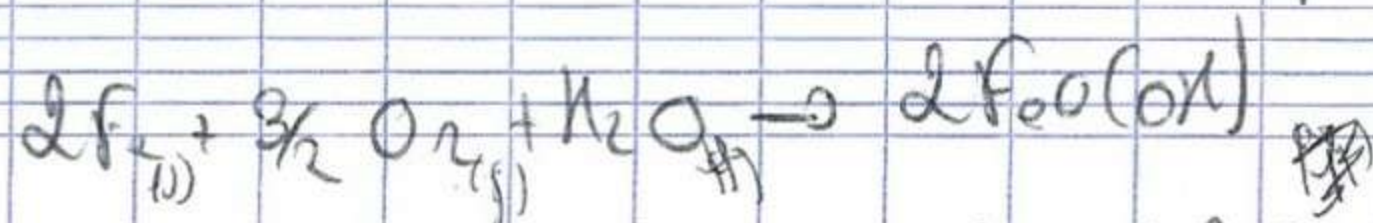
On va parler dans cette leçon uniquement de corrosion humide et plus particulièrement de corrosion de nature électrochimique car c'est la plus courante

### Namip 250 Le Nauchet

L'air sec à  $T^\circ$  ambiante n'oxyde pratiquement pas le fer, en revanche celui-ci est oxydé par l'air humide.

C'est le niveau de  $\rightarrow$  rapport à  $T^\circ$  ambiante, c'est la corrosion d'appareil de routine. La réaction ci-dessous prouve l'oxydation par le dioxygène à  $T^\circ$  ambiante c'est à dire la corrosion "courante" du fer

Ex. pour la rouille



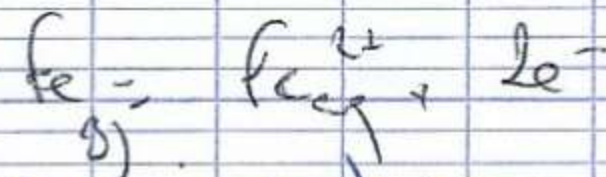
$\rightarrow$  traduit le besoin d'eau pour que la corrosion ait lieu



# I Corrosion du fer

## 1) Principe

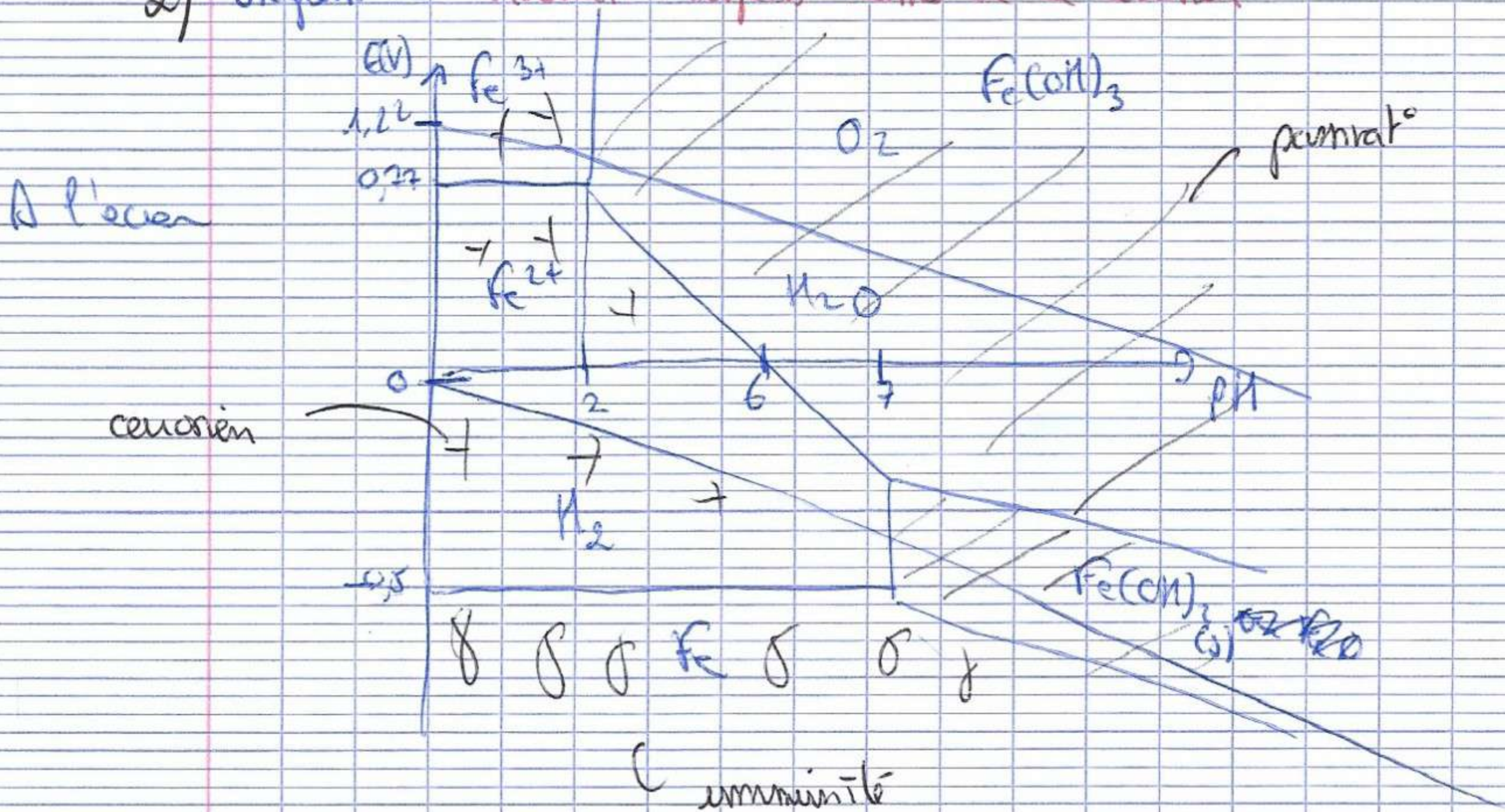
Il y a corrosion électrochimique d'un métal M dès l'instant où se forme une pile dite de corrosion, dans laquelle le métal corrode M joue le rôle d'anode et est oxydé selon  $M \rightarrow M^{n+} + ne^-$



Les électrodes pour former une pile de corrosion sont réunies lorsqu'il y a :

- un milieu conducteur (électrolyte) : eau acide, eau salée, eau humide chargée des substances présentes dans l'atmosphère
- un autre métal ou une autre zone du même métal M peut jouer le rôle de cathode et un contact électrique avec l'anode M
- un agent oxydant susceptible de se réduire à la cathode. Les principaux réactifs cathodiques ayant lieu sont l'effet de l'ennivernement mettent en jeu le réducteur de  $H^+$  selon  $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2(g)$  (dans une eau acide) ou le réducteur de  $O_2$  dissous selon  $O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$  (dans une eau aérée, neutre et salée, eau de mer par exemple).

## 2) Diagramme traduisant l'aspect thermo de la corrosion

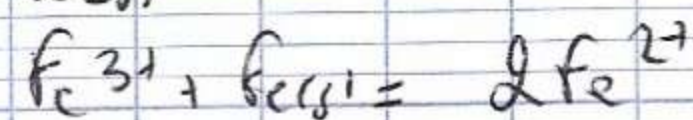
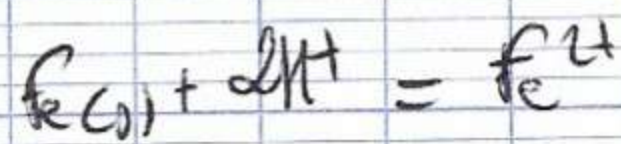




On veut savoir ici les conditions de stabilité du fer dans un milieu aqueux. Pour cela on peut le faire en étudiant le diagramme  $\text{pE}$ - $\text{pH}$  du fer.

3 domaines

- domaine de corrosion = l'attaque du métal est thermodynamiquement possible et conduit à des espèces solubles et perméables, ce qui permet le passage de l'oxydant du métal en milieu acide. C'est pourquoi la corrosion du fer est si importante au niveau de nos zones d'activités industrielles ou les rejets atmosphériques conduisent à une eau atmosphérique acide.
- domaine de passivité = une attaque du métal est thermodynamiquement possible mais l'oxyde ferreux constitue une couche imperméable qui rend une attaque ultérieure si lente.
- domaine d'immunité = l'attaque du métal est thermodynamiquement impossible car le métal est l'espèce stable dans ce domaine.



Il ceci n'est cependant valable que si l'oxygène ne peut pas jouer le rôle d'oxydant puisque les 3 domaines de corrosion, immunité et passivité sont définis que par rapport à l'act<sup>e</sup> oxydant de l'eau.



En réalité l'eau est un oxydant trop faible et trop lent pour être le  
seul responsable de la corrosion du fer

↳ l'oxygène de l'air intervient donc souvent. Pour diminuer  
la corrosion on peut donc jouer sur l'interface gaz/sol<sup>ide</sup>  
(déposit<sup>ion</sup> d'un film huileux à la surface de la sol<sup>ide</sup>) ou  
bien consommer le O<sub>2</sub> dissout en le réduisant.

↳ le sodium sera oxydé par l'eau plus facilement qu'avec le O<sub>2</sub>  
Thermodynamiquement O<sub>2</sub> est typ<sup>iquement</sup> un meilleur oxydant que l'eau  
mais dès le cas du sodium, on passe en contact critique et  
on n'est plus thermodynamique.

H<sup>+</sup> + H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> est un meilleur oxydant que l'eau. Surtout acidifie  
le sol<sup>ide</sup> → corrosion plus facile

• le NaCl accélère la corrosion en augmentant la conductivité

---



≠ type de

B) ~~On en évidence des facteurs de~~ ~~la~~ ~~causation~~ et ~~facteurs~~

① (+) ~~Pré~~ Nomip p251 de Navetol

chlorure de Sodium (NaCl m)

Pour faire du  
aper-aper

1) 100 ml eau + 3g chlorure de sodium + 3g d'aper-aper  
puis porter le mélange à ébullition qqs minutes

↳ milieu ionique = permet savoir de la pile construite

2) Ajouter 1ml d'une sol<sup>o</sup> de phénolphthaleine et autant d'une  
sol<sup>o</sup> de ferrocyanure de potassium à 2% en masse

3) Introduire ce mélange encore chaud dans un tube

→ on souhaite ~~montrer~~ mettre en évidence le format<sup>o</sup> des ions  
 $\text{HO}^-$  et  $\text{Fe}^{2+}$

4) Laisser le gel se former

→ couleur rose → format<sup>o</sup> de  $\text{HO}^-$

bleu →  $\text{Fe}^{2+}$

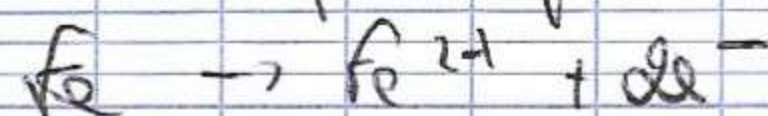
Pile d'Evans

• Lors de l'ébullition le sol<sup>o</sup> a perdu l'essentiel du dioxygène qui  
y était dissous.

Le gel en contact avec l'air et l'eau se demande une petite  
quantité. Celui-ci se diffuse que lentement dans le milieu  
gelé → intuit<sup>o</sup> et aéré<sup>o</sup> différentielle.

• Au fond du tube le cobalt<sup>o</sup> bleue montre présence de  $\text{Fe}^{2+}$

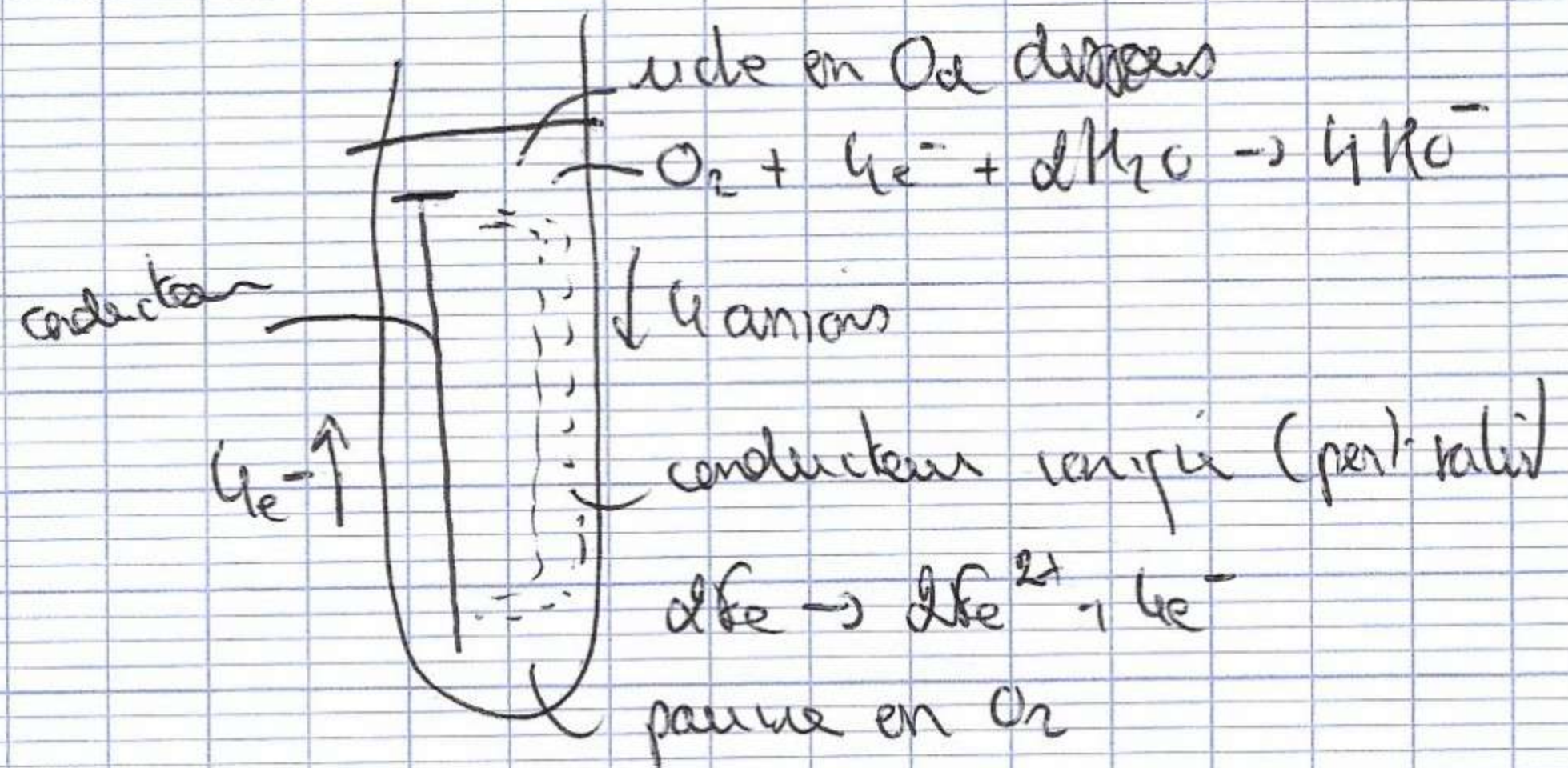
↳ bleu de Prusse (ferrocyanure de Fe (II)). Elle indique le passage  
du fer qui s'est oxydé. Cette info corrobore intuitiv<sup>o</sup> car c'est  
en ce lieu présence en  $\text{O}_2$  que le fer est oxydé





~~Les e<sup>-</sup> mènent en fait vers l'anode~~  
 Ou vont ces e<sup>-</sup> ?

On voit en haut présence de HO<sup>-</sup> → résultant d'une réduction de l'oxygène → l'oxygène a consommé des e<sup>-</sup> - Ce sont ceux fournis par le fer à l'autre extrémité du clou  
 $O_2 + 2H^+_{aq} + 4e^- \rightarrow 4HO^-$



Pile → en haut cathode réductrice ⊖  
 et bas anode oxydante ⊕

→ situation d'écarts diff modélisable par une pile dont le pont ionique est constitué de la solution gélifiée.

Manip de bâti de Petrus = Chlorure de Sodium  
 phosphatée  
 ferrocyanure de potassium  
 agar agar

- 1) Clou + morceaux de zinc
- 2) Clou + morceaux de cuivre

- 1) anode → zinc le clou est protégé par le zinc  
 cathode → fer
- 2) anode → fer <sup>oxydant</sup> le cuivre est protégé par le fer  
 cathode → cuivre réducteur de l'eau

Le fer est un réducteur même fort que le Zn  
 $E^{\circ}(Zn^{2+}) < E^{\circ}(Fe^{2+}) < E^{\circ}(Cu^{2+})$



fer un redacteur plus fort que le cuivre

→ corrosion galvanique par laquelle se font des contacts entre 2 metaux  $\neq$

- Enfin il y a aussi la corrosion uniforme par laquelle le metal est uniformement attaque par un oxydant unique dont le potentiel moyen est uniforme en  $H^+$  points acide  
↳ Remarque concentré

## II) facteurs influencent la corrosion humide

3 types de corrosion 1) Anodique en surface

1) Corrosion → déjà fait

2) Corrosion

3) Corrosion

2) Corrosion → il est mentionné en certains endroits

→ les endroits mentionnés sont les lieux d'oxydation du fer il joue le rôle d'anode

↳ autres → cathode de réduction de l'eau

3) Corrosion mentionnée au niveau de la corrosion et on a également un cas de corrosion protégée par la tête

→ la tête est donc la cathode et le reste anode

Etat de surface + pH du milieu

1) ~~Etat~~ Observe

Etat de surface

La vitesse de corrosion est proportionnelle à la densité de courant. Or le courant est constant dans  $H^+$  le metal. Donc si la surface est plus petite (comme une partie d'un clou), la densité de courant est plus grande

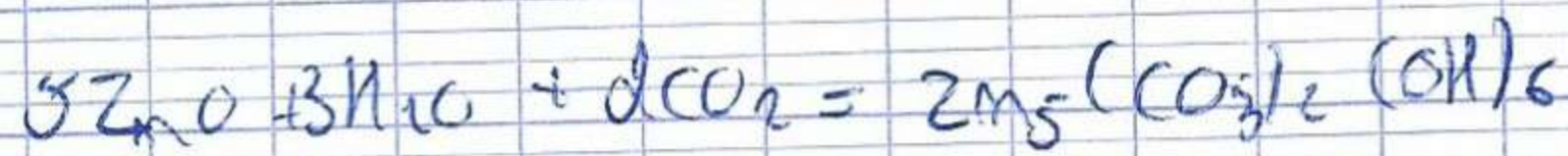
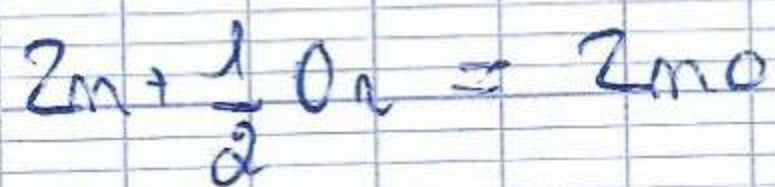
⇒ la corrosion sera donc plus rapide



## Associati<sup>o</sup> de 2 métaux

On a vu que le courant est modifié lorsque le Fe est associé à un métal le plus réducteur pour ainsi dire est celui qui sera attaqué. Ainsi dans le cas d'une associati<sup>o</sup> avec le zinc c'est le dernier qui est attaqué car c'est le métal le plus réducteur.  $\rightarrow E^{\circ}(Zn/Zn^{2+}) < E^{\circ}(Fe/Fe^{2+})$

on constate mieux le courant atmosphérique car il se recouvre d'une couche d'hydrocarbonate de zinc, adhérent et imperméable, qui le protège d'une attaque approfondie





### III. Protect<sup>n</sup> du fer

Pour empêcher la corrosion du fer il existe deux méthodes principales

- la passivité où l'on place l'élément à protéger dans son domaine de passivité
- la protect<sup>n</sup> du fer par le zinc

Rq: En pratique il est difficile de mettre le fer dans son domaine de passivité car on se voit tendre à former des hydroxydes de fer. Industriellement on protège le fer en formant des phosphates de fer III - méthode utilisée pour les courroies de voitures.

Dans le cas de l'aluminium, la protect<sup>n</sup> anodique (passivité) se fait bien. Il est en effet possible de former une couche d'oxyde protectrice appelée l'alumine.

Ici on va étudier la 2<sup>nd</sup> opt<sup>n</sup>

La protect<sup>n</sup> du fer par le zinc, également appelée protect<sup>n</sup> cathodique consiste à bien le métal à protéger (fer ou acier) à un métal plus réducteur tel que le zinc.

Le zinc constituera l'anode et le fer ne pourra pas s'oxyder. Tant que le zinc est présent et bien relié au métal la protect<sup>n</sup> est efficace.

Pour faire ces liaisons il y a deux méthodes:

- dépôt couche de zinc en surface
- anode sacrificielle

1) protect<sup>n</sup> par recouvrement

On dépose une couche de zinc sur le métal à protéger, ce qui permet de créer une cellule dont le zinc constitue l'anode et le fer la cathode.

de méthodes industrielle

- Galvanisation

méthode consistant à recouvrir le métal d'une couche de zinc en l'immergeant dans un bain de zinc fondu dont la T° avoisine 450°C

$$(T_{\text{fus}}(\text{Zn}) = 419^{\circ}\text{C} \quad T_{\text{fus}}(\text{Fe}) = 1535^{\circ}\text{C})$$



Soit de métaux & mélanges, donnant des alliages de composition variable, de plus en plus riches en Zn. → applicat° aux tôles

Rq: on a des dépôts  $\approx$  50-70  $\mu$ m et de bonnes propriétés ~~mecc~~  
mechaniques.

L'acier est traité de façon peu décapée. Il est alors plongé dans le bain de Zn. On travaille so. atm d'azote afin d'éliminer le risque de formation d'oxydes.

### - Electrozingage

Dans cette méthode, le dépôt de zinc est électrolytique. Une électrolyse assure l'électrodépôt du Zn à partir d'une anode en zinc et d'un électrolyte tel que  $ZnSO_4$ . La pièce métallique joue alors le rôle de cathode ou les ions  $Zn^{2+}$  issus de l'oxydation anodique se déposent en Zn métallique:  $Zn^{2+} + 2e^- = Zn$ .

L'épaisseur du dépôt est plus petite que dans le cas de la galvanisation mais il est plus régulier.

Dans ces 2 méthodes le zinc n'est pas consommé, à voir voir que ce n'est pas le cas pour la protection par anode sacrificielle.

Rq: Autre méthode → on peut aussi utiliser des peintures au vernis. aussi on peut protéger le fer par un métal moins réducteur tel que le nickel, cependant il faut recouvrir le métal dans son intégralité et il se doit pas y avoir de défauts, sinon le fer sera attaqué à la place du nickel. → couche pas forcément épaisse car le nickel est un faible réducteur il s'oxyde très lentement.  
C'est le Zn pas forcément parfait mais épaisse car oxydation plus rapide.



2) Recherche par anode sacrificielle

$$E^{\circ}(Zn^{2+}/Zn) = -0,76V$$

$$E(E^{\circ}/E) = -0,44V$$

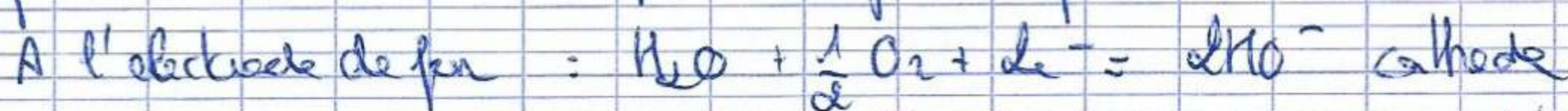
Normip. p171 expériences famille red-ox

Soluto de Chlorure de Sodium a 3% + qq gouttes de phenolphthaleine

+ " " de fericyanure de potassium

mesure potentiel entre 2 electrodes en circuit ouvert en relie ensuite les electrodes par un milliamperemetre

On observe une colorat° rose au niv du feu → product° d'ions  $H_3O^+$  mais pas d'ions  $Fe^{2+}$  → le feu n'est pas attaque

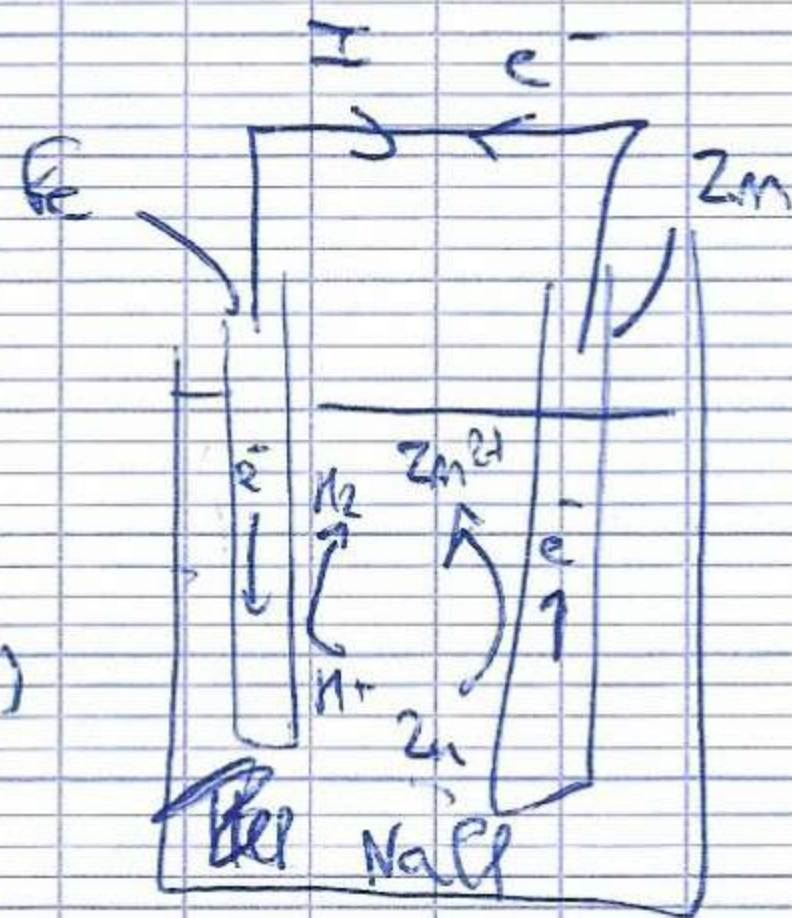
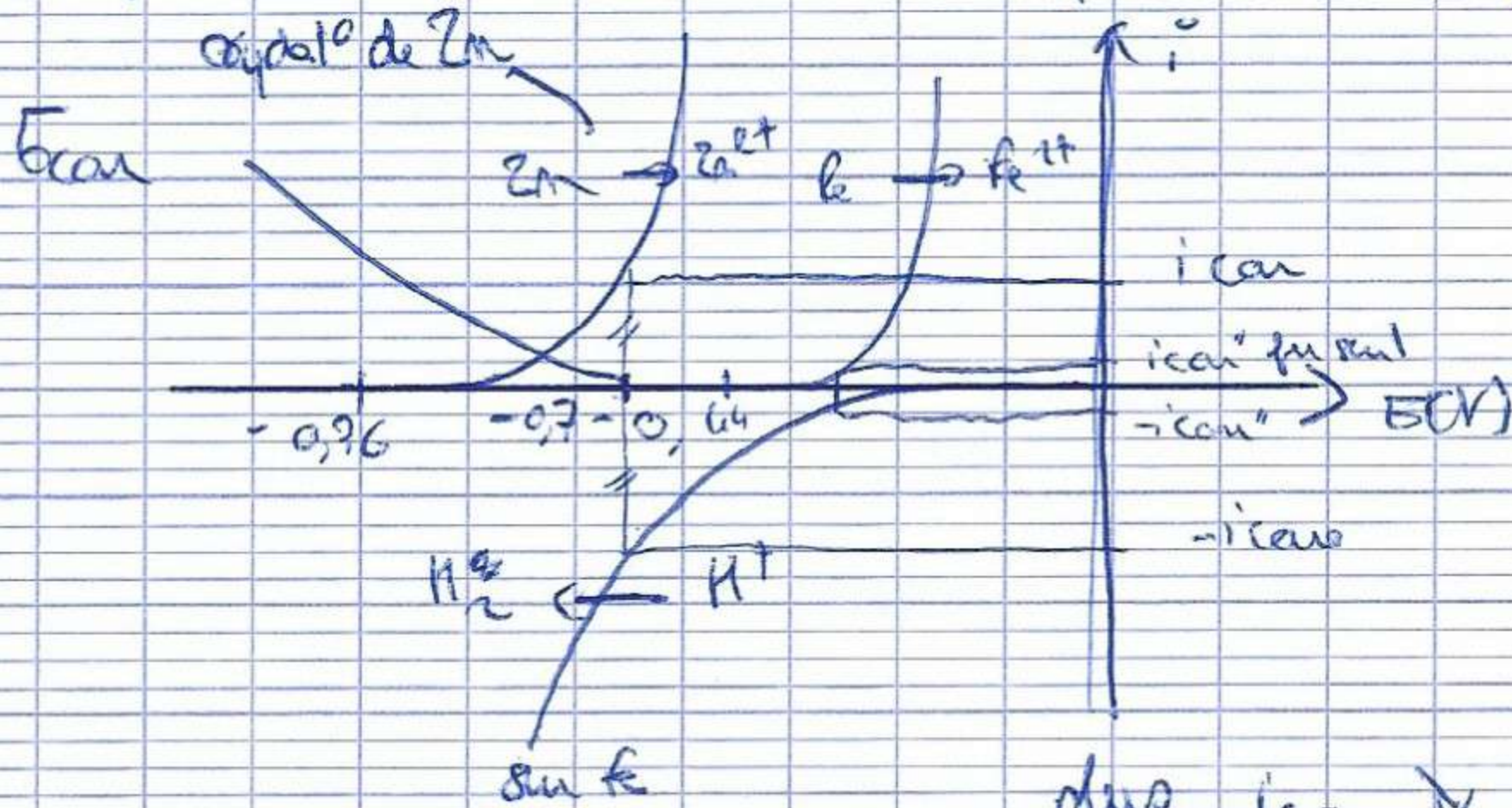


anode sacrificie → anode sacrificielle

→ Le zinc a cause peut a peu abro qe le feu n'est pas attaque.

→ On a constitue un circuit electrique dans lequel le feu joue le role de cathode. Le  $O_2$  est reduit

On peut le mesurir : etude cinetique



plus  $i_{cath}$  ↓ plus degagement gazeux  $H_2$  ↑

→ du fait de la faible entalpie par la reduct de  $H^+$  en  $H_2$

Courbe  $i-E$   
on parle de  
système  $\Delta$

es au platine

$$m = \frac{\hat{M} \times I \times t}{n F}$$

$$\hat{M} = 65,38 \text{ g/mol}$$

$m_1$  avant  
 $m_2$  apres

$$\Delta m$$

$$n = 2$$

$$\Delta t$$

de l'electrolyse

↳  $m_{exp}$

rechercher

loi de Faraday  
regard entre m  
et electrique

1 96500 C/mol



Il faut s'assurer que le pH du gel ne place pas le zinc dans un domaine de passivité, ce qui est le cas des sels faiblement complexes, trop calcaire

Cette méthode est utilisée pour protéger les pièces en acier des bateaux. On place un anode de zinc à l'hélice et est remplacé annuellement

Méthode électrolytique  $\Rightarrow$  mettre les électrodes en court circuit. Pour les canalisations enterrées on met un générateur entre les 2 électrodes pour accélérer l'oxydation du zinc et de mieux protéger le fer

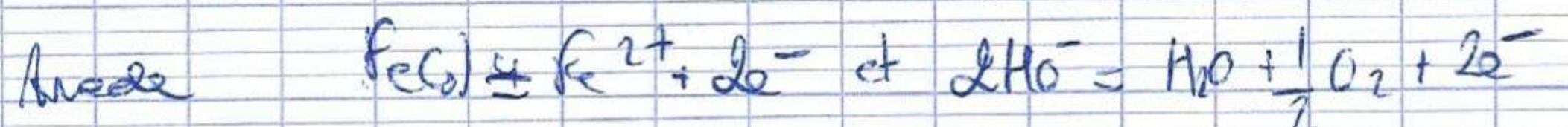
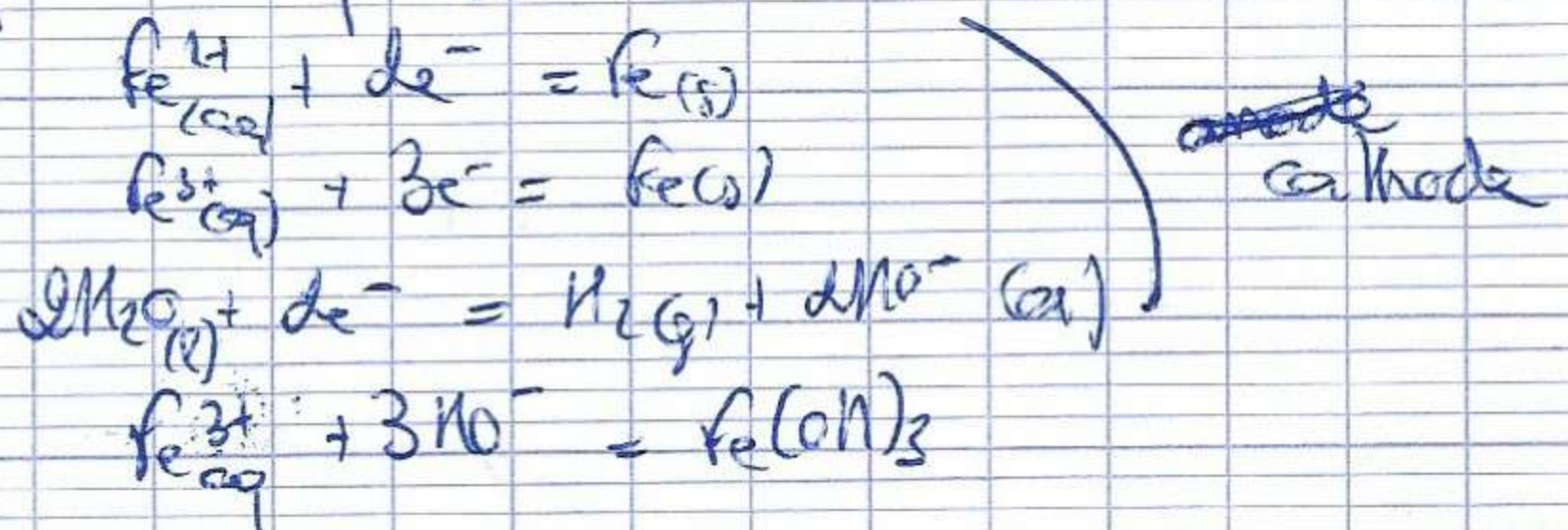
fer  $\rightarrow$  relié au  $\ominus$   
 anti-métal  $\rightarrow$   $\oplus$

Corrosion :

Le corrosion est un phénomène chimique tous les jours et peut de nombreux problèmes. On a vu ... Il existe d'autres méthodes qui sont un peu plus rapides. Le choix de la technique de protection dépend de l'utilisation même par le métal.

Enfin on peut aussi utiliser le phénomène de corrosion à notre avantage et jouer au archeologie (Titanic 1987)

$\rightarrow$  desoxydation du fer rouillé



Pièce à desoxyder  $\oplus$  du générateur  $\boxed{\uparrow}$  NaOH (1%)  
 clou  $\ominus$



# LC 18 : Conversion réciproque d'énergie électrique en énergie chimique

Nrc = CPGE

Requis = React° oxydoreduct°

Potentiel de Nernst

Loi de Nernst - potentiel

Thermo chimie

Bibli : H papa Chimie de année Dupuy  
Doc 1 et 2

Le manuel tome 1 (de 03)

Dumas Dumas 2019

V en un Chimie PCSI + Dumas  
NP-PT de 14  
PC 2014

Chimie PC Tristant Aubry de Berch 2014

Chaud Nereibat des cop... redor 2007

Site 1 remyseau

Phinet

## Intro

On développe des technologies produisant de l'électricité de façon renouvelable mais ces nouveaux modes de production sont limités par leur intermittence : la production n'est pas continue.

Le stockage d'énergie électrique par électrochimie va de jouer un rôle prépondérant dans le futur : quels sont les outils que l'apporte la chimie pour gérer ce genre de question ?

Exemples des batteries de téléphone, de voiture (même plus adapté = accumulateur)  
→ dispositif que l'on peut décharger et charger

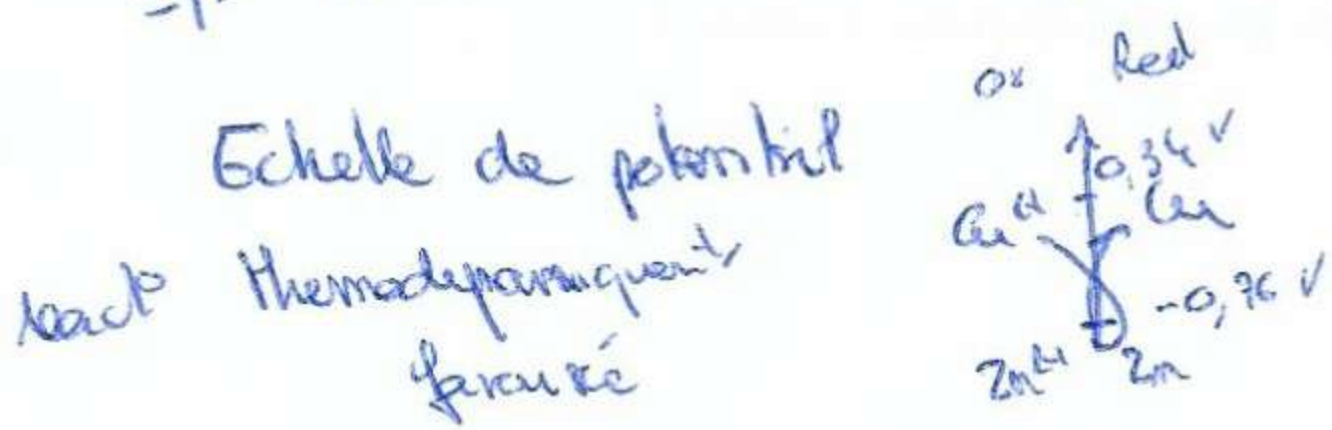


# I) Conversion d'énergie chimique en énergie ~~cinétique~~ électrique : les piles

## 1) Principe d'une pile

Pile composé de 2 demi-piles : une composée d'une électrode de cuivre plongée dans une sol<sup>o</sup> de sulfate de cuivre et une seconde composée d'une électrode de zinc plongée dans une sol<sup>o</sup> de sulfate de zinc. Nos électrodes st reliées par un fil sur lequel on a ~~une~~ une résistance permettant le passage du courant. On a aussi un pont salin, la jonct<sup>o</sup>, en sulfate de potassium, qui permettra l'électroneutralité des 2 sol<sup>o</sup> au cours de la réact<sup>o</sup>.

Rq : Dans le manuel on a pas de sulfate de zinc



$\text{Cu} \rightarrow$  cathode  $\oplus$  réduct<sup>o</sup>  
 $\text{Zn} \rightarrow$  anode  $\ominus$  oxydat<sup>o</sup>

△ faire le schéma ou sur l'écran

△ Manip p196 le manuel et p334 Exp chimie Avanc

p217 Cachan Red ou 2007

face électrochimie de la pile Daniell

↳ Mettre une ou deux gouttes d'acide sulfurique dans chaque compartiment pour éviter la format<sup>o</sup> d'hydroxydes.

↳ Mesurer la tens<sup>o</sup> en circuit ouvert comparer à la fem  $\rightarrow E = E_{\text{Ox}}^{\text{red}} - E_{\text{Red}}^{\text{ox}}$   
 $= 0,34 - (-0,96) = 1,10\text{V}$

## 2) Aspect thermo

aussi dans Van der Waals p350 fossé chimie

On commence à définir le travail électrique de la pile

$\delta W_e = P dt$  avec  $P$  la puissance et comme  $P = UI$  et  $I dt = dq = n F d\xi$

$\xi$  c'est de Faraday  $n$  le nbre d' $e^-$  échangés dans l'équat<sup>o</sup> redox.

$$\rightarrow \delta W_e = n U F d\xi$$

1<sup>er</sup> et 2<sup>nd</sup> principe

$$dU = - \delta W_e + \delta W_p + \delta Q$$

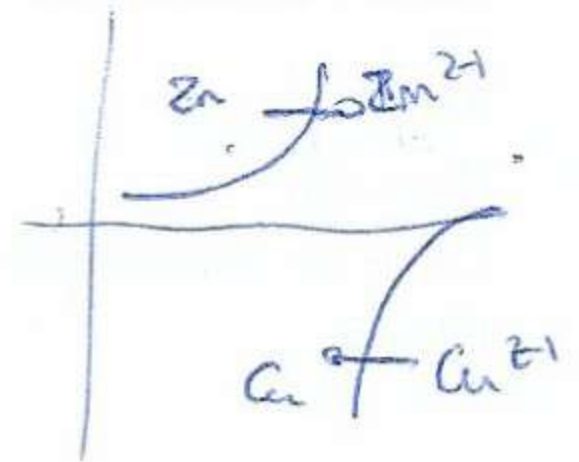
$$dS = \frac{\delta Q}{T} + \delta S_{\text{cu}}$$



### 3) Aspect cinétique

Tracer l'allure des courbes courant-potentiel pour le pile Daniell (p 192 le marchal) et donner la fem pour un courant demandé : elle est bien plus petite que la fem à vide. On peut voir en plus des autres

L'éq. bilan est  $\Delta U = \underbrace{E_+ - E_-}_{\text{théor}} - \underbrace{(\eta_a(i) + \eta_c(i))}_{\text{énergie}} - \underbrace{r_i}_{\text{chimie}}$



△ Remarq p 192 le marchal  
p 336 Amac

Daniell → U = e - r\_i couple rapide

Optimisation de la résistance interne

→ repaire 3-4 points

pour limiter la chute chimie on peut augmenter la concentrat° des élect

$$U = e - \underbrace{r}_I I$$

↑  
résist interne

△ Cependement quest° → voir surigéreau site)

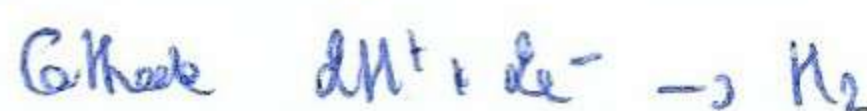
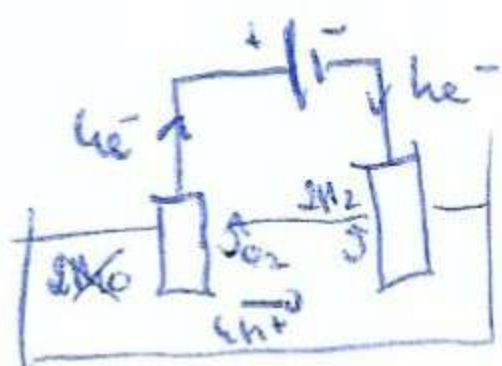
→ On a vu les contraintes sur les réactions spontanées ayant lieu dans des piles. Si on impose maintenant une tension au syst, on va pouvoir faire des react° non spontanées...

### II) Conversion d'énergie électrique en énergie chimique : les électrolyseurs.

faire vite sur cette partie

#### 1) Principe

Exemple de l'électrolyse de l'eau



On a remplacé la résistance par un générateur. On va délivrer un travail électrique à notre syst. et ce dernier va le transformer en énergie chimique. On a une react° d'oxydat° à l'anode et à la cathode réducat° de l'eau de l'eau.

△ les électrodes st inversés par rapport à la pile.



On en veut que  $dG = dU - TdS - \delta W_p$

$$\Leftrightarrow dG = -T\delta S_c - mU\mathcal{F}d\xi$$

(on prend pour une pile  $T$  et  $P$  cste)

On va d'abord étudier la force électromotrice, définie dans le cas réversible. Pour commencer, la force électromotrice  $e$  d'une pile est le tension notée  $e$  entre les bornes de la pile lorsque  $I = 0$  A (pour que ce soit réversible)

On peut donc  $I = 0$  et  $U = e$

Si on se place dans le cas réversible  $\delta S_c = 0$

$\Rightarrow dG = -m e \mathcal{F} d\xi \rightarrow \Delta G = -m e \mathcal{F} < 0$  (de react° qui s'effectue dans le sens direct). Relat° avec aussi en standard.

On s'intéresse aux 1/2 piles = À l'anode  $\Delta G_a = m \mathcal{F} E_a$

$$\text{cathode } \Delta G_c = -m \mathcal{F} E_c$$

En soustrayant les 2 :  $e = E_c - E_a$

De m<sup>me</sup> la fem standard est :  $e^0 = E_c^0 - E_a^0$  (réf. pile Daniellé avant)

passage au potentiel standard  $\rightarrow$  potentiel de Nernst

$$e = \frac{RT}{m\mathcal{F}} \ln \left( K^0 \frac{a_{Cu^{2+}}}{a_{Zn^{2+}}} \right) = e^0 + \frac{RT}{m\mathcal{F}} \ln \left( \frac{a_{Cu^{2+}}}{a_{Zn^{2+}}} \right)$$

On les concentre choisies et les m<sup>me</sup>  $\Rightarrow a_{Cu^{2+}} = a_{Zn^{2+}} \Rightarrow e = e^0$

En réalité la tension qu'on mesure aux bornes de la pile est inférieure. C'est vient de l'irréversibilité.

Si on se place maintenant dans le cas d'une cellule irréversible

Rq : l'irréversibilité de la transformation chimique signifie que la react° ne peut pas s'inverser spontanément.

On sait que  $dG = -T\delta S_c - mU\mathcal{F}d\xi = -m e \mathcal{F} d\xi$

(de égalité vrai par def de  $e$  et  $G$  est une fct° d'état et ne dépend pas du chemin suivi)

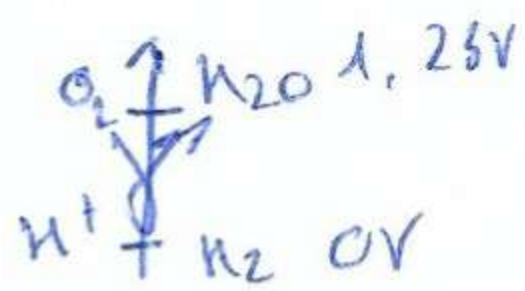
En exprimant l'équilibre et sachant que  $\delta S_c > 0$  et  $d\xi > 0$

$$\text{il faut } \Rightarrow U < e$$





On peut mettre en évidence les gaz et voir qu'il y a 2x plus de gaz dans l'un que dans l'autre.



React° possible grâce au proton qui va "faire" notre react° à avoir lieu en envoyant des électrons.

26 m<sup>3</sup> gaz  $\Delta U = E_1 - E_2 - (\eta_a(i) - \eta_c(i)) + iR$

### 2) Applicat° industrielle

- ⊕ Electroaffinage du cuivre : on purifie le cuivre en réalisant l'électrolyse d'une solut° de sulfate de cuivre et d'acide sulfurique avec une électrode en cuivre impur et une autre électrode, choisie de telle sorte que seule le cuivre pur se dépose dessus.
- ⊕ Synthèse du dichlore (ou eau de Javel) : on s'attend à réaliser l'électrolyse de l'eau mais les surtensions sont telles qu'on se réalise plutôt l'oxydat° des ions  $Cl^-$ .  
 À l'anode, on a product° de dichlore et d'un peu d'oxygène ; à la cathode on a product° de dihydrogène (qui constitue un mélange explosif avec le dichlore) ou d'un amalgame sodium/mercure selon le procédé choisi.

⚠ Examen → mention cours courant-potentiel correspondant aux applicat° indus

→ Pb pile Daniell : on ne peut pas la recharger car on fait l'électrolyse de l'eau.

⚠ (voir sur une courbe  $i-E$ ) - Pour avoir des syst. qui permettent de convertir alternativement en énergie électrique et chimique, il faut choisir des couples potentiels !



## III) Grande recherche : les accumulateurs

pdf le manuel

doc 2

Doc 11 p 100 chimie

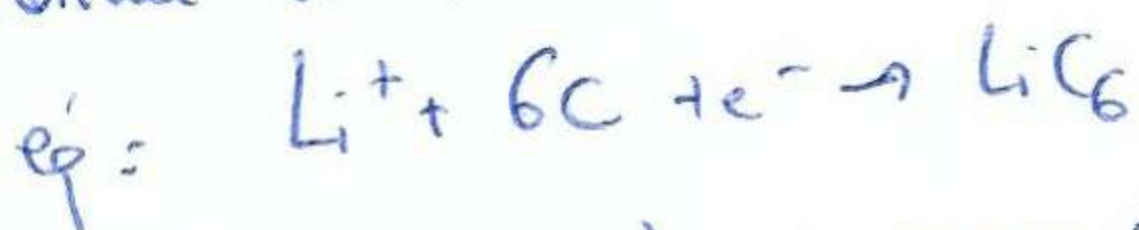
① Objectif d'un bon générateur d'électricité

- Grande puissance (et grande capacité) - On recherche donc une grande fem : on veut des matériaux très réducteurs. On s'écarte à un domaine d'oxydation assez réduit (1, 2, 3 V) ce qui amène à considérer des électrolytes non aqueux (doc 1 p 39)
- Bonne densité d'énergie massique (ou volumique) : on veut des matériaux légers. Ce n'est pas le cas de l'accumulateur au plomb, qui est particulièrement lourd.

② On regarde dans la classification périodique : le lithium → bon candidat car il est très réducteur et léger. Cependant il faut pouvoir faire fonctionner la réaction en pile et en électrolyse : ici l'électrolyse pose pb car le lithium forme des dendrites qui déclenchent des courts-circuits

→ Soluto = accumulateur lithium-ion présent dans tous les batteries de télé.

▲ Montée schéma



principe → voir schéma site

Pour aller plus loin : sodium-ion → voir doc 1 p 37 mais pas au point



## Conclusions

Employeur industriel et commercial énorme = mbr recherches sur les accumulateurs, notamment Na-ion

question → voir site semigeban montage 3 electrodes, etc...

voir Chimie R de bock de la RIBBYRE pour schéma



## LC 19: Solubilité

Nvx = CPGE

Prerequis = Cste d'éq  
Enthalpie standard de react°  
Loi de Van't Hoff  
PM

Bibli:

Doc suer, esp pcsi ... TP Ammu

Le marechal 1. chimie esp.

Chimie PCSI Durand Verun  
PC

Exerc Chimie physique expérimentale Hensmann 2008

Exercice orale des Capes Chimie Portou de Buchere  
Durand de 12

Recueil des manip

## Intro

Δ Manip = Mettre 30g de NaCl dans 100 ml d'eau (becher) et agiter

→ pas de phase solide

Rajouter 10g (au plus) et agiter = il reste une phase solide

À partir d'une certaine qtié le sel cesse de se dissoudre. Ce pb ne vient pas du fait que le dissolvant est lent = le sel dissout est très présent !

Il y a donc une limite à la quantité de solide que l'on peut dissoudre dans un solvant. Dans 1<sup>er</sup> temps, on va présenter les ≠ notions qui permettent de décrire cette

eq de solubilité, puis nous verrons quels st les facteurs qui influencent au cet eq.

Enfin (à ce a le tps) on étudiera une applicat° particulière = le traitement des eaux usées.

Re: A grande concentrat° les activités ne sont plus égales aux concentrat°



# I) Equilibre de solubilité

## 1) Produit de solubilité

On part d'une solutio<sup>n</sup> saturee de cette précédente et l'on avait une partie du sel solide qui ne se dissolvait plus dans l'eau: on remplace NaCl par AgCl. On a un mélange de plusieurs phases, on parle d'éq. hétérogène.

Dans notre cas:



Cette constante caractérise notre éq. et note  $K_s$  correspondant à la dissolut<sup>n</sup> d'un solide dans un solvant.

$$K_s = \frac{a(\text{Ag}^+) a(\text{Cl}^-)}{1}$$

En effet l'activité du solide pur = 1. Si les concentrat<sup>ns</sup> sont suffisamment faibles (pas jusq<sup>'au</sup> cas NaCl  $\rightarrow K_s = 32 \rightarrow$  pas correct d'estimer que les concentrat<sup>ns</sup>  $\approx$  activités)

Soit  $c = 1 \text{ mol/L}$  alors

$$K_s = [\text{Ag}^+] [\text{Cl}^-]$$

Pour le chlorure d'argent on a  $K_s = 10^{-9,752}$  à 298K

Rq: - Comme H cette  $K = f(T)$

- Si l'éq. de solubilité correspond à un éq. entre solide (composé) et ions, on parle de produit de solubilité

- Cette constante n'a ~~pas~~ de sens que si le solide est effectivement présent dans le solut<sup>n</sup>, c'est-à-dire que le solut<sup>n</sup> est saturé.

$\rightarrow$  Comment caractériser la mise en place de l'équilibre?







### 3) Solubilité d'une espèce

On veut quantifier la qte de solide que l'on peut dissoudre avant d'avoir dans le domaine d'existence -

Def = qte de matière que l'on va pouvoir dissoudre dans un volume d'1L de solut° à une T° donnée.

Cette grandeur est notée  $s$  et s'exprime en mol/L et g/L. Ne pas confondre directement mesurable au produit de solubilité qui est une cte thermo.

Liens entre  $K_s$  et  $s$  ?

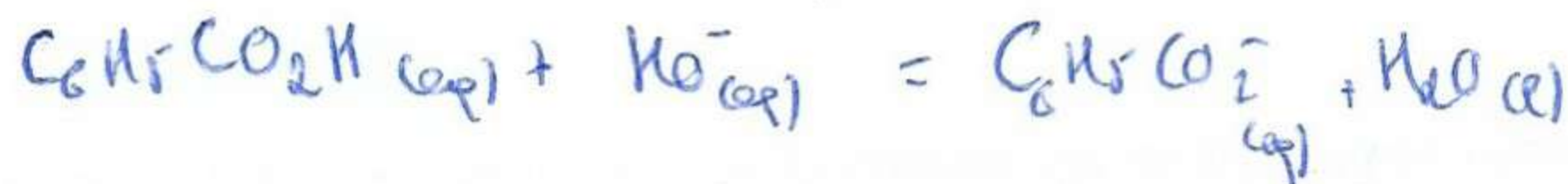
Δ Manip = Détermination du  $K_s$  de l'acide benzoïque

Voir doc 1 et site 200 et plus fort Chimie physique expérimental Hermann

Préparer une solut° saturée - Pour en prélever utiliser papier filtre plié au bout de la pipette jaugée.

Titrage colorimétrique

Δ On préparat° l'essai le blanc avec pH-mètre



$$K = \frac{K_{a1}}{K_{a2}} = 2,1 \cdot 10^9 > 10^4$$

react° totale (général)

→ faire les calculs et trouver  $s$

calcul d'incertitudes si possible

→ Le produit de solubilité est une grandeur thermo fct° de T seulement, tandis que la solubilité dépend de la solut°. Comment peut-on agir sur cette dernière ?



## II) Facteurs d'influences

### 1) Effet d'ion commun

#### ⚠ Namip rapide

On a 2 béchers : un avec 100 mL d'eau distillée

un avec 100 mL d'acide chlorhydrique  $C_0 = 6 \text{ mol/L}$

On ajoute dans les 2 béchers 30 g de NaCl ( $\approx 0,51 \text{ molaire}$ )

On observe  $\rightarrow$  eau : pas de précipité  $\rightarrow K_s = s^2$  et  $K_s = 32,98 \rightarrow s = 5,7 \text{ mol/L}$

acide chlor. : précipité  $\rightarrow K_s = s(C_0 + s)$  (présence initialement de  $\text{Cl}^-$ )

$K_s$  change pas car le solvant reste l'eau  $\rightarrow s = 3,5 \text{ mol/L}$

On appelle cette effet = effet d'ion commun

↳ si on introduit des ions qui "partagent" a précipité ~~don~~ on diminue  $s$  du solide

### 2) Effet de la $T^\circ$

On sait que  $K_s = f(T)$  donc logiquement  $s = f(T)$

#### ⚠ Namip p 229 de manuechel

Exp de la pluie d'or

$\rightarrow$  commencer a chauffer assez tôt pour éviter d'attendre 3 min

on remarque que lorsque  $T \uparrow \rightarrow s \uparrow$

C'est souvent le cas mais il y a des autres exemples  $\rightarrow$  voir nouvelle leçon



On fait ici une recristallisation qui est un procédé qui permet de purifier un solide, qui se base sur la  $\neq$  de solubilité entre le solide a purifier et ses impuretés dans le solvant considéré

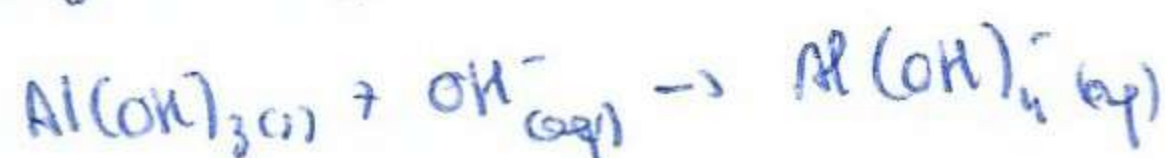
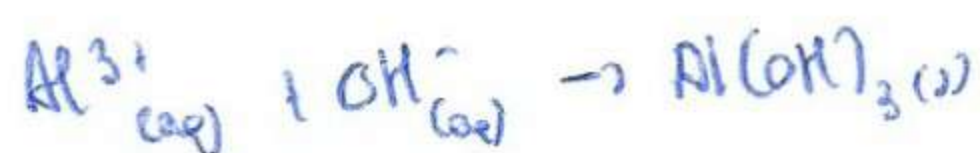


### 3) Influence du pH

⚠ Nomip Épreuve orale du Gps de Chimie Perleu de Buchere de 12 p 82

Partie 1 TP ANU au

Faire le TP puis expliquer qualitativement faire cela avec des petits tubes à essai



→ Tracer  $\text{pH} = f(V_{\text{NaOH}})$  et dérivé

Calculer  $[\text{Al}^{3+}]$

$s = f(\text{pH})$  voir doc pour site

⚠ quest° → influence du solvant, complexat° ...

### III) Applicat° : traitement des eaux usées

On a vu comme applicat° des not° de solubilité les dosages

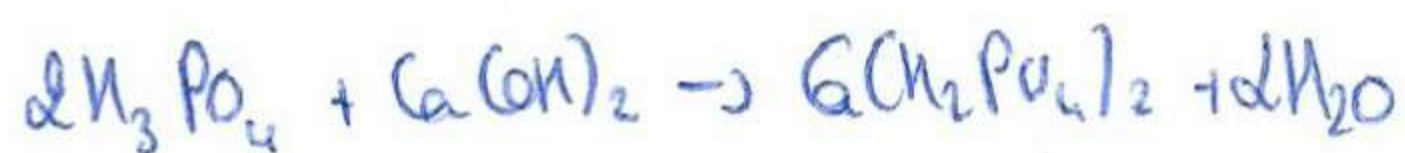
→ ~~après~~ cette not° est utilisée pour assainir l'eau pour se débarrasser des métaux = la meilleur est d'en faire des solides peu précipit° → traitement industriel

⚠ Notion schéma à l'écran

Les eaux usées contiennent de nombreuses espèces chimiques que l'on souhaite éliminer / réduire. On peut citer les ions responsables de la dureté ( $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Mg}^{2+}$ ), certains métaux, certains anions tel que  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{2-}$ . Pour certaines d'entre elles, on utilise le principe de la précipit°.

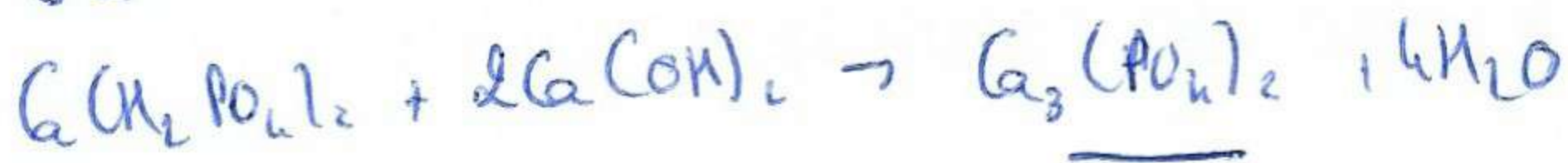
On peut prendre l'exemple de la précipit° du phosphate  $\text{PO}_4^{2-}$  (m° procédé pour le  $\text{Ca}$ ) en utilisant de la chaux éteinte  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  (chaux vive :  $\text{CaO}$ ).

Dans le cas d'un pH entre 6 et 7 on a :





Mais le  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  reste encore assez soluble, on a mainte le react° suivant, pour un pH entre 9 et 12



et ce mix composé bicatélyé a une solubilité bien plus faible dans l'eau. Il decante bonement ss l'influence d'un flocculant (polymère qui sert à emprisonner les colloïdes).

(Dans le cadre du traitement des eaux usées ceo-ci est généralement des copolymères d'acrylamide et d'acide acrylique ou encore des polyacrylamides.)

La neutralité permet ensuite d'obtenir un pH neutre.

## Conclusion

On a pu étudier le phénomène de solubilité, que l'on peut observer dans le cas de tous les sels (sel ou sucre dans l'eau) et qui est utile industriellement dans le traitement des eaux usées.

On a introduit l'existence de  $K_s$  qui dépend que de  $T^\circ$  pour un solvant donné. Le  $K_s$  permet de calculer la solubilité des espèces chimiques, et c'est cette dernière qui est mesurable.

quest° → remigereen

malheureusement