

Chimie I: Chimie Générale



SCIENCES DE LA
VIE ET DE LA TERRE



Shop



- Cahiers de Biologie + Lexique
- Accessoires de Biologie



Etudier



Visiter [Biologie Maroc](http://www.biologie-maroc.com) pour étudier et passer des QUIZ et QCM en ligne et Télécharger TD, TP et Examens résolus.



Emploi



- CV • Lettres de motivation • Demandes...
- Offres d'emploi
- Offres de stage & PFE



Filières SV1 & STU1

Chimie Générale

Support de cours

GÉNÉRALITÉS

RÉACTIONS ACIDO-BASIQUES

PRODUIT DE SOLUBILITÉ

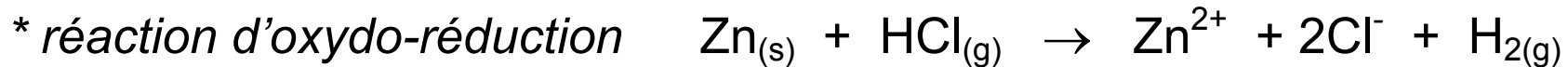
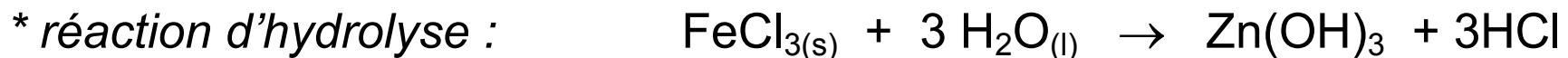
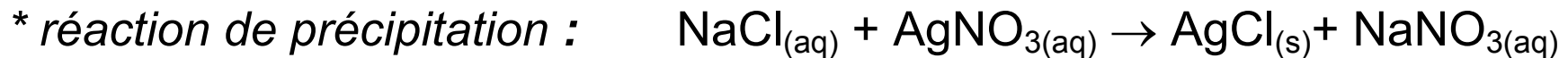
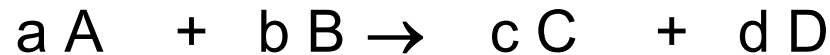
OXYDORÉDUCTION

CINÉTIQUE CHIMIQUE

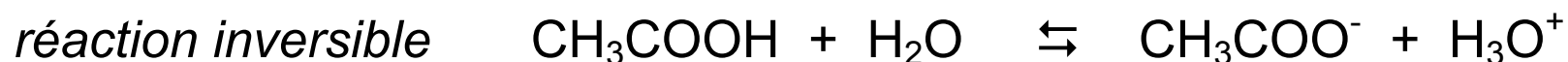
Professeur Raddoine BELLAJROU

Généralités

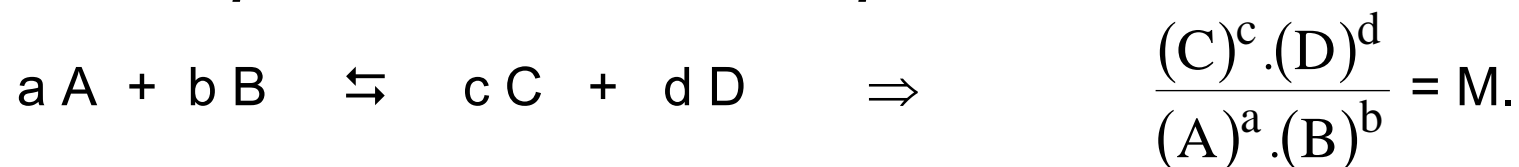
La Réaction chimique



Equilibre chimique



a- La loi des équilibres – constante d'équilibre



constante d'équilibre K $= \left(\frac{(\text{C})^c \cdot (\text{D})^d}{(\text{A})^a \cdot (\text{B})^b} \right)_{\text{équilibre}}$

C'est la valeur particulière de M pour laquelle l'équilibre est réalisé.

Elle ne s'applique qu'à un équilibre établi dans un système fermé.

Activité chimique = concentration active

❶ solution liquide

$$(i) = \gamma_i C_i / C^0$$

γ_i = coefficient d'activité de l'espèce i
 C_i = concentration dans la solution (mol/l)
 C^0 = concentration de référence (1 mol/l)

❷ mélange gazeux

$$(i) = \gamma_i P_i / P^0$$

γ_i = coefficient d'activité de l'espèce i
 P_i = pression partielle du gaz i,
 P^0 = pression standard (1atm)

❸ solide pur

$$(i) = 1$$

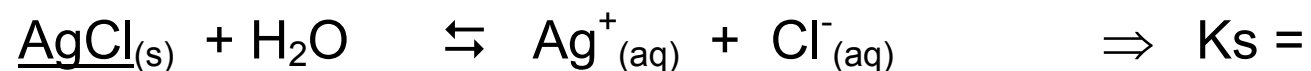
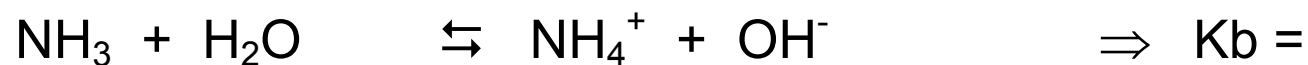
❹ solution solide

$$(i) = \gamma_i x_i .$$

x_i est la fraction molaire de ce composé

La valeur de K n'a pas d'unité
Elle dépend des coefficients stoechiométriques

Exemples :



b- Déplacement d'un état d'équilibre (loi de Le Chatelier)

" Une modification de l'une des variables intensives définissant l'état d'un système en équilibre provoque une évolution du système qui, si elle se produisait seule, tendrait à s'opposer à cette modification ".

c- Prédiction du sens et des limites de l'évolution :

M < K :
↓
(sens 1).

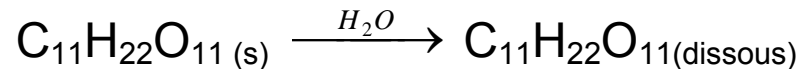
M = K
↓
le système n'évolue pas

M > K :
↓
(sens 2)

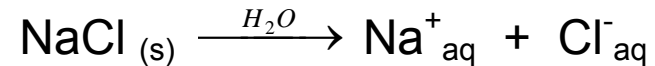
Solutions aqueuses

Solution = mélange liquide *homogène* = *solvant + solutés*
(constitué d'une seule phase)

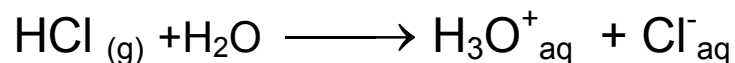
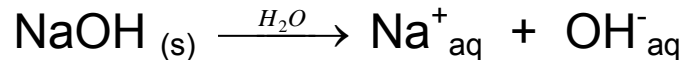
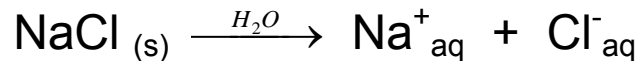
Dissolution moléculaire



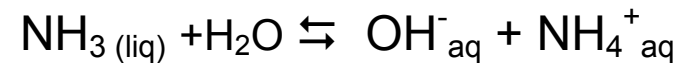
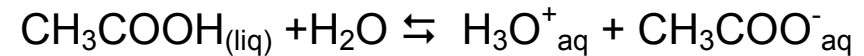
Dissolution ionique



Electrolytes forts



Electrolytes faibles



Expressions de la concentration :

Concentration molaire (molarité M) mol/l

Concentration massique : g/l

Pourcentage en masse (fraction massique)

Pourcentage molaire ou la fraction molaire

Normalité

Préparation d'une solution :

Composé solide

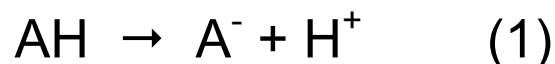
Composé gazeux

Solution concentrée

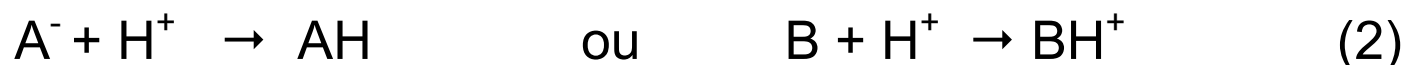
Réactions acido-basiques

Notions d'acide et de base: (Bronsted en 1923)

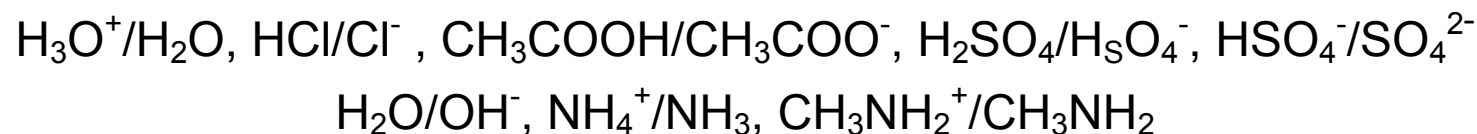
Un acide = espèce chimique, susceptible de libérer un proton H^+ .
 \Rightarrow *contient donc nécessairement l'élément hydrogène*



Une base = espèce chimique susceptible de fixer un proton H^+ .
 \Rightarrow *possède nécessairement un doublet d'électrons non-liant*



Couple acide/base : L'acide AH et la base A^- sont *conjugués*.

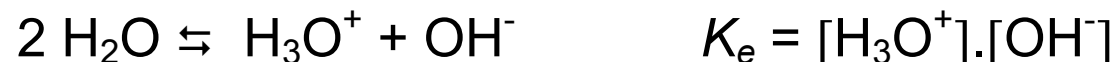


Amphotère : possède à la fois un H libérable et un ou plusieurs doublets non liants.
(ampholyte)

Réaction acido-basique = combinaison de deux couples qui *échangent un proton*.



Produit ionique de l'eau



Cette relation est générale, elle s'applique à toute solution aqueuse, quelle que soit l'origine des ions H_3O^+ et OH^- et quelles que soient les autres espèces présentes en solution.

La valeur de $K_e = 10^{-14}$ à 25° ne dépend que de la température

Notion de pH - indice de Sørensen -

$$\text{pH} = -\log(\text{H}_3\text{O}^+) = -\log(\gamma_{\text{H}^+} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]/C^0) = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] \quad (7)$$

solution acide

$$[\text{H}_3\text{O}^+] > 10^{-7}$$

$$\text{pH} < 7$$

solution neutre

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-]$$

$$\text{pH} = 7$$

solution basique

$$[\text{H}_3\text{O}^+] < 10^{-7}$$

$$\text{pH} > 7$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+].[\text{OH}^-] = K_e = 10^{-14} \quad \Rightarrow \quad \text{pH} + \text{pOH} = \text{p}K_e = 14 \quad \text{à } 25^\circ\text{C}$$

Force des acides et des bases

Acide et base forts : (effet de nivellement)

Un acide fort n'existe plus dans la solution ; il a été totalement remplacé par une quantité égale en moles de H_3O^+ .



L'ion hydronium H_3O^+ est l'acide le plus fort qui puisse exister dans l'eau

Une base forte n'existe plus dans la solution ; elle a été totalement remplacée par une quantité égale en moles de OH^- .



L'ion hydroxyde OH^- est la base la plus forte qui puisse exister dans

Acide et base faibles - Constante d'acidité :

	Acide / Base conjuguée	K_a	pK_a	
	HI/I ⁻ , H ₂ SO ₄ /HSO ₄ ⁻ , HBr /Br ⁻ , HCl /Cl ⁻ , HNO ₃ /NO ₃ ⁻ , H ₃ O ⁺ /H ₂ O			<i>Acides très forts / Bases (inactives)</i>
Force de l'acide	H ₂ C ₂ O ₄ /HC ₂ O ₄ ⁻	6,31E-02	1,2	<i>Acides faibles /Bases faibles</i>
	HF/F ⁻	6,31E-04	3,2	
	HNO ₂ /NO ₂ ⁻	6,31E-04	3,2	
	HCOOH/HCOO ⁻	1,58E-04	3,8	
	CH ₃ COOH/CH ₃ COO ⁻	2,00E-05	4,7	
	HCIO/ClO ⁻	3,16E-08	7,5	
	NH ₄ ⁺ /NH ₃	6,31E-10	9,2	
HS/S ⁼	1,26E-13	12,9		
	H ₂ O/OH ⁻ , C ₂ H ₅ OH/ C ₂ H ₅ O ⁻			<i>Acides (inactifs) / Bases très fortes</i>

L'acidité est proportionnelle à la constante d'acidité
⇒ *Un acide est d'autant plus fort que son K_a est grand et que son pK_a est petit.*

⇒ *Plus l'acide est fort plus sa base conjuguée est faible.*

Remarques :

❶ Le pH mesure l'acidité ou la basicité d'une solution et non la force de l'acide ou la base en solution.

Le pK_a mesure la force propre de l'acide ou de sa base conjuguée indépendamment de sa concentration.

❷ Une solution acide peut être obtenue :

* à partir un corps acide: (HCl, HNO₂)

* par dissociation ionique d'un corps qui fournit une espèce acide (NH₄Cl)

❸ Une solution basique peut être obtenue

* à partir d'un corps basique exemple : (NaOH, NH₃, ...)

* par la dissociation ionique d'un corps qui fournit une base (CH₃COONa)

Domaines de prédominance :

Y est majoritaire devant X \Leftrightarrow $[Y] / [X] > 10$

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]}$$

AH est prédominant



$$[\text{AH}] / [\text{A}^-] > 10$$



$$\text{pH} < \text{pK}_a - 1$$

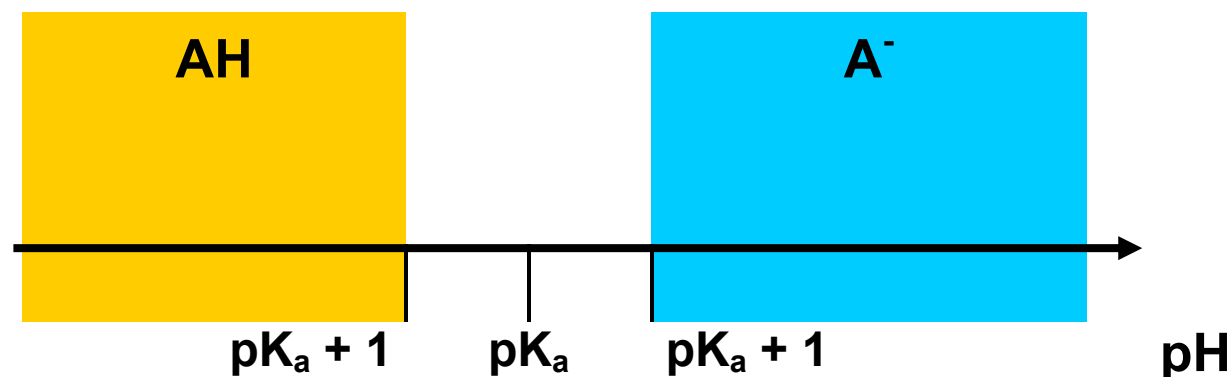
A⁻ est prédominante



$$([\text{A}^-] / [\text{AH}] > 10)$$



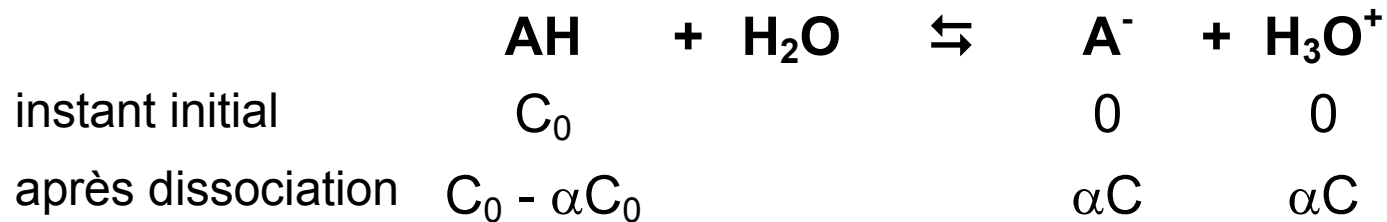
$$\text{pH} > \text{pK}_a + 1$$



Coefficient de dissociation $\alpha = \frac{\text{nombre de moles d'acide dissociées}}{\text{nombre initial de moles d'acide}}$

La dissociation d'un acide faible AH peut donc s'écrire :

(Si on résonne sur 1 litre de solution)



$$\alpha = \frac{[A^-]}{C_0} = \frac{[H_3O^+]}{C_0} \quad \text{d'où} \quad K_a = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[AH]} = \frac{\alpha^2 \cdot C_0}{(1-\alpha)}$$

Si l'acide faible est peu dissocié ($\alpha < 0,1$)

$$\Rightarrow \alpha \text{ négligeable devant } 1 \Rightarrow K_a = C_0 \alpha^2 \text{ d'où } \alpha = \sqrt{\frac{K_a}{C_0}} .$$

Calcul du pH des solutions aqueuses

- Les n espèces présentes dans la solution
- Les réactions acido-basiques du milieu
- Les n relations liant les concentrations des n espèces :
 - * la loi d'action de masse,
 - * l'électroneutralité de la solution,
 - * la conservation de la matière.
- Résoudre le système de n équations à n inconnus

La 1^{ère} approximation :

en milieu acide $[H_3O^+] \gg [OH^-]$ en milieu basique $[H_3O^+] \ll [OH^-]$

La 2^{ème} approximation :

$\frac{K_a}{C_0} \leq 0,01 \Rightarrow$ acide faible peu dissocié $\frac{K_b}{C_0} \leq 0,01 \Rightarrow$ base faible peu dissociée
 $[A^-] \ll [AH]$ $[BH^+] \ll [B]$

Solution d'acide fort AH de concentration C_0

- * *réaction de dissociation (totale)*
- * *espèces chimiques présentes :*
- * *conservation de la matière :*
- * *neutralité électrique (1^{ère} approximation)*

$$[H_3O^+] = C_0 \quad \Leftrightarrow \quad \text{pH} = -\log C_0$$

Relation indépendante de l'acide valable si $\text{pH} < 6,5$ (1^{ère} approx)

Solution d'une base forte B de concentration C_0 :

- * *espèces chimiques présentes :*
- * *réaction de dissociation (totale) :*
- * *neutralité électrique (1^{ère} approximation)*
- * *conservation de la matière :*

$$[OH] = \log C_0 \quad \Leftrightarrow \quad \text{pH} = 14 + \log C_0$$

Relation indépendante de la base forte valable si $\text{pH} > 7,5$ (1^{ère} approx)

Solution d'acide faible AH (K_a , C_0)

- * espèces chimiques présentes :
- * deux équilibres coexistent :
- * neutralité électrique (1^{ère} approximation)
- * conservation de la matière :
- * loi d'action de masse :

◇ Si $\frac{K_a}{C_0} \leq 0,01 \Rightarrow$ acide faible peu dissocié $\Rightarrow [A^-] \ll [AH]$ (2^{ème} approx)

- * conservation de la matière
- * la constante d'acidité donne :

$$[H_3O^+] = \dots \Rightarrow \text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_a - \frac{1}{2} \log C_0 .$$

Application de la formule :

- 1- pH des mono-acides faible classiques (CH_3COOH , HCN ,
- 2- pH des polyacides (K_a : 1^{ère} constante de dissociation de l'acide)
- 3- pH des solutions des sels d'acides forts et de bases faibles

Solution d'une base faible B (K_b , C_0):

- * espèces chimiques présentes :
- * deux équilibres coexistent : :
- * neutralité électrique (1^{ère} approximation)
- * conservation de la matière :
- * loi d'action de masse :

◇ Si $\frac{K_b}{C_0} \leq 0,01 \Rightarrow$ base peu dissociée $\Rightarrow [BH^+] \ll [B]$ (2^{ème} approximation)

- * conservation de la matière (2^{ème} approx) :
- * la constante de basicité donne :

$$[OH^-] = \dots \Rightarrow \text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \text{p}K_a + \frac{1}{2} \log C_0$$

Application de la formule :

- 1- pH d'une base faible classique : NH_3
- 2- pH d'une solution d'un sel d'acide faible et de base : CH_3COONa
- 3- pH sel neutre d'un polyacide
 Na_2CO_3 $K_{a2} (\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-})$
 Na_3PO_3 $K_{a3} (\text{HPO}_4^{2-}/\text{PO}_4^{3-})$

Remarque Calculs sans la 2^{ème} approximation

◇ Si $\frac{K_a}{C_0} > 0,01 \Rightarrow$ Equation du 2^{ème} ordre : $[H_3O^+]^2 + K_a[H_3O^+] - K_aC_0 = 0$

$$\text{La solution acceptable est : } [H_3O^+] = \frac{-K_a + \sqrt{K_a^2 + 4K_a \cdot C_0}}{2}$$

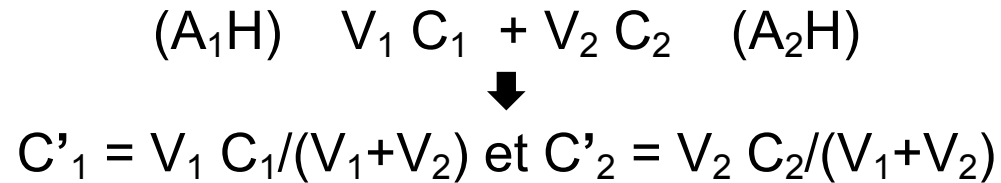
\Rightarrow pH

◇ Si $\frac{K_b}{C_0} > 0,01 \Rightarrow$ Equation du 2^{ème} ordre : $[OH^-]^2 + K_b[OH^-] - K_bC_0 = 0$

$$\text{La solution acceptable est : } [OH^-] = \frac{-K_b + \sqrt{K_b^2 + 4K_b \cdot C_0}}{2}$$

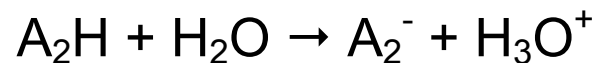
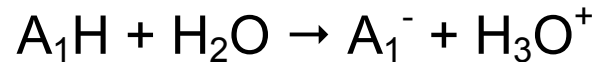
\Rightarrow pH

Mélange de deux acides



Deux acides forts A_1H (C_1) et A_2H (C_2)

Les acides forts n'existent plus en solution aqueuse
Ils ont été totalement dissociés



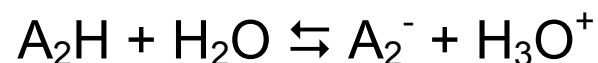
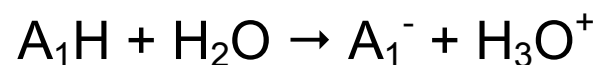
* *neutralité électrique* : $[H_3O^+] = [A_1^-] + [A_2^-]$ (1ère approx.)

* *conservation de la matière* : $[A_1^-] = C'_1$ et $[A_2^-] = C'_2$

$$[H_3O^+] = C'_1 + C'_2 \quad \text{Attention } [H_3O^+] \neq C_1 + C_2$$

$$\text{pH} = -\log(C'_1 + C'_2)$$

Acide fort A_1H (C_1) + **Acide faible** A_2H (K_{a2}, C_2)



L'équilibre est déplacé vers la gauche ($[A_2H] \gg [A_2^-]$).

Le pH est imposé par l'acide fort



$$[H_3O^+] = C'_1 \quad \text{Attention } [H_3O^+] \neq C_1$$

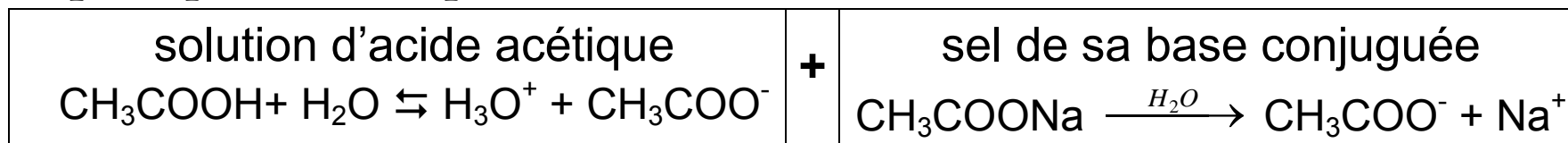
$$pH = -\log C'_1$$

Mélange de deux bases

La méthode adoptée pour le calcul de pH des mélanges de deux bases est la même que celle employée pour le calcul de pH des mélanges de deux acides.

Solution tampon

Aspect qualitatif et quantitatif



$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = [\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{issue de CH}_3\text{COOH}} + [\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{issue de CH}_3\text{COONa}}$$

(négligeable)
(majoritaire)

$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{C_{\text{sel}}}{C_{\text{acide}}}$

De façon générale : $\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{C_{\text{base}}}{C_{\text{acide}}}$ l'acide et la base sont conjugués

La formule donne aussi le pH d'un mélange d'une base faible, par exemple NH_3 , avec le sel de son acide conjugué NH_4Cl .

Préparation d'une solution tampon

acide faible + sel de sa base conjuguée
ou base faible + sel de son acide conjugué
de concentrations voisines

base forte + acide faible
ou acide fort + base faible
en quantités adéquates.

Propriétés des solutions tampons :

⇒ pH indépendant de la dilution.

⇒ pH peu sensible à une addition d'acide fort ou de base forte.

Pouvoir tampon

$$\frac{\Delta \text{pH}}{\Delta n}$$

n est le nombre de millimoles d'acide ou base fort ajoutées à un litre de solution.

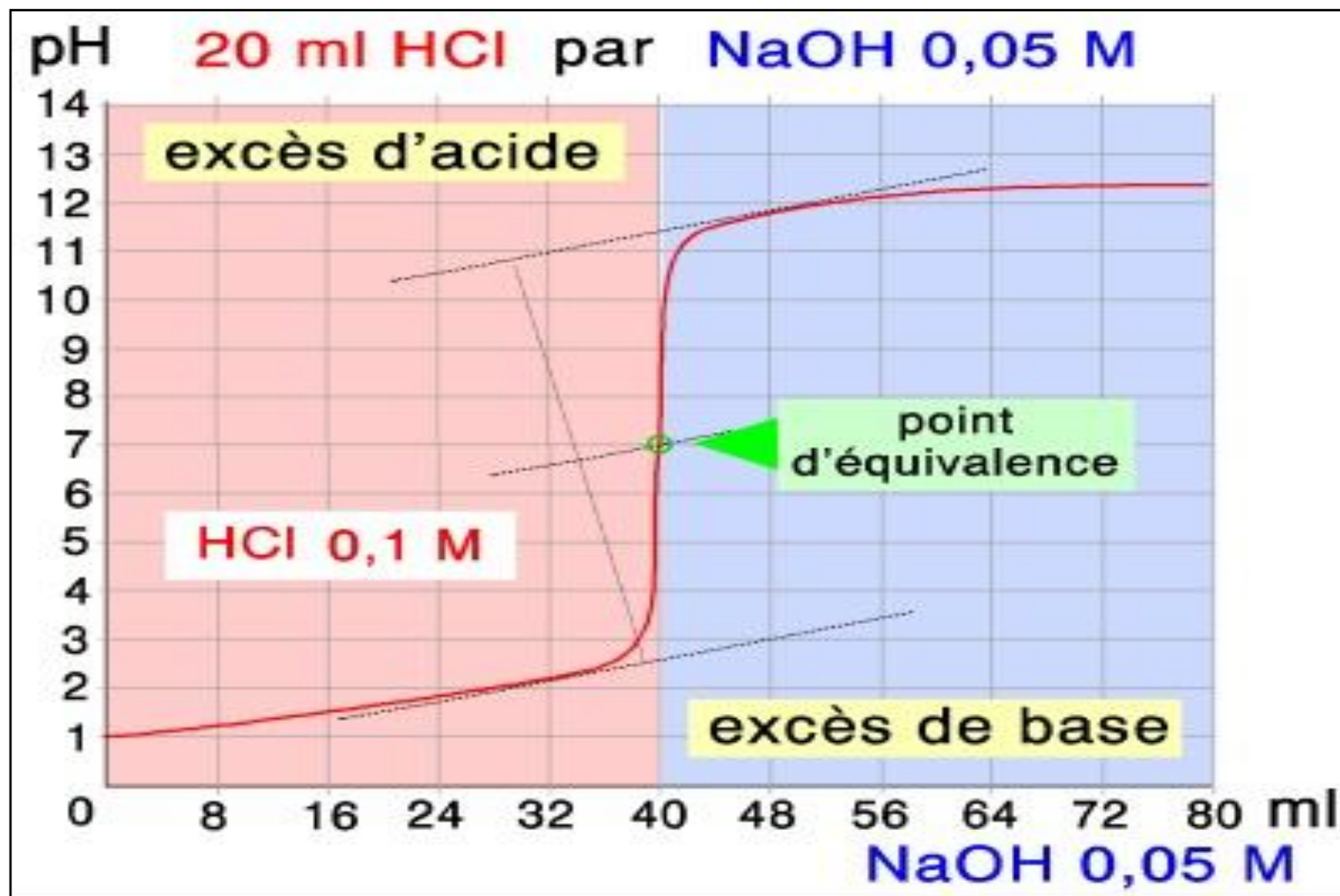
Dosages acido-basiques – Courbes de neutralisation

- Le dosage pH métrique
- Le dosage volumétrique avec indicateur coloré

Indicateur	Domaine pH	pK_a	Forme acide	Forme basique
<i>hélianthine</i>	3,1- 4,4	4,2	rouge	jaune
<i>rouge de méthyle</i>	4,2- 6,2	5,0	rouge	jaune
<i>bleu de bromothymol</i>	6,0- 7,6	7,1	jaune	bleu
<i>phénolphthaléine</i>	8,0- 9,8	9,7	incolore	rose

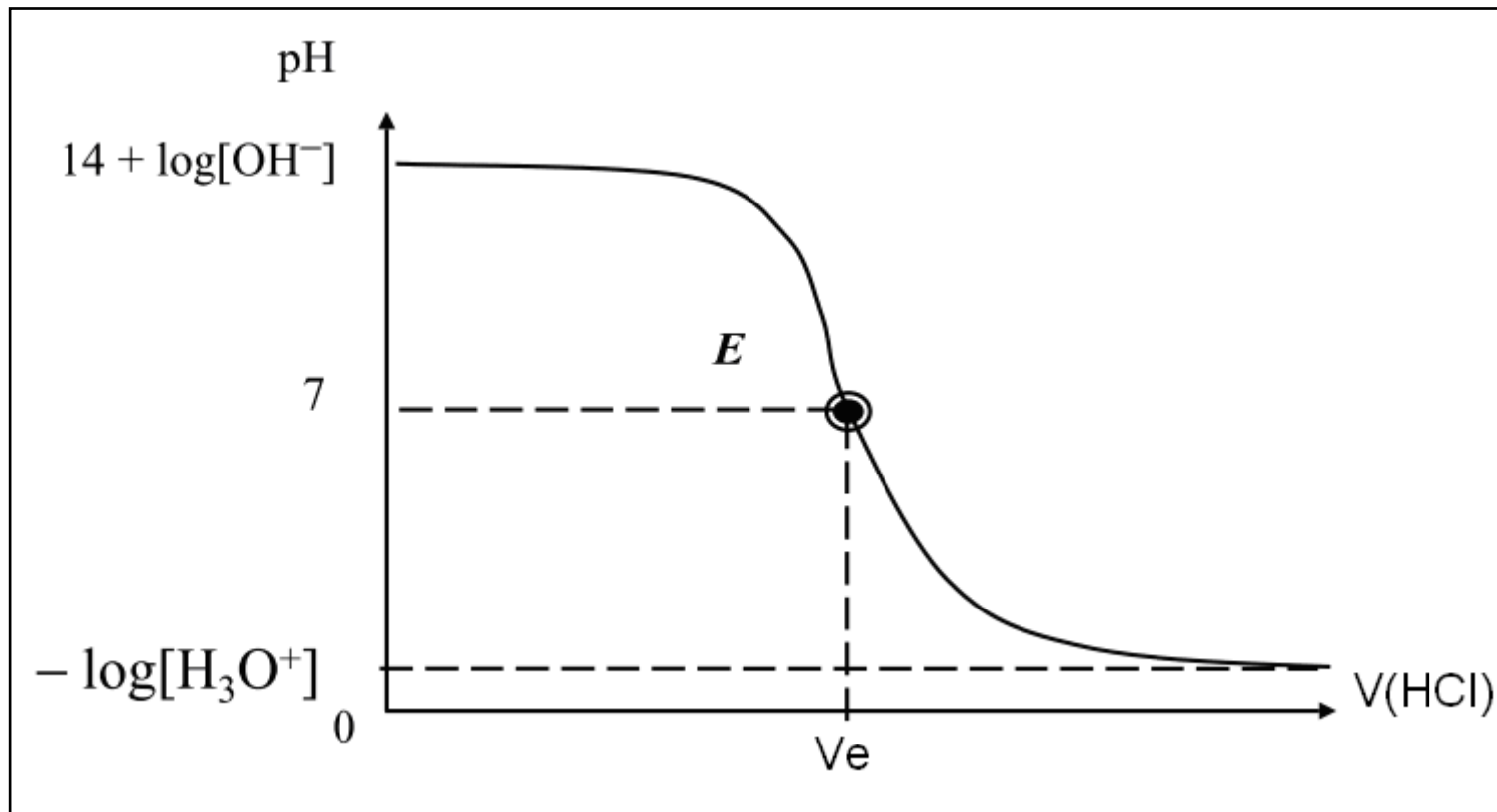
Au point d'équivalence : $N_a V_a = N_b V_b$

Dosage d'un acide fort par une base forte (Exemple HCl par NaOH):



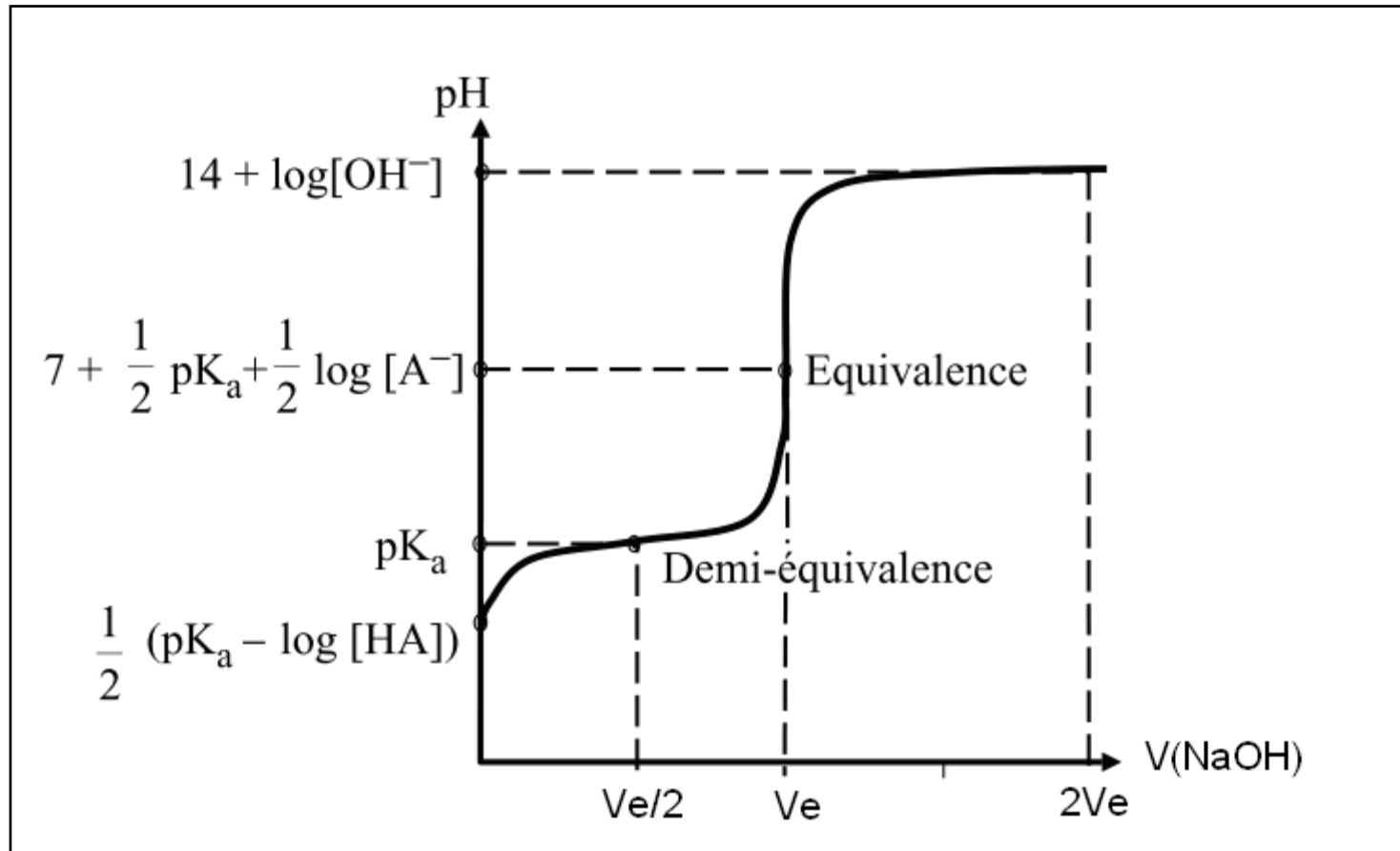
☞ *Choix de l'indicateur*: tout indicateur virant entre $\text{pH} = 3$ et $\text{pH} = 11$ conviendra parfaitement.

Dosage d'une base forte par un acide fort (Exemple NaOH par HCl):



☞ ***Choix de l'indicateur***: tout indicateur virant entre $\text{pH} = 3$ et $\text{pH} = 11$ conviendra parfaitement.

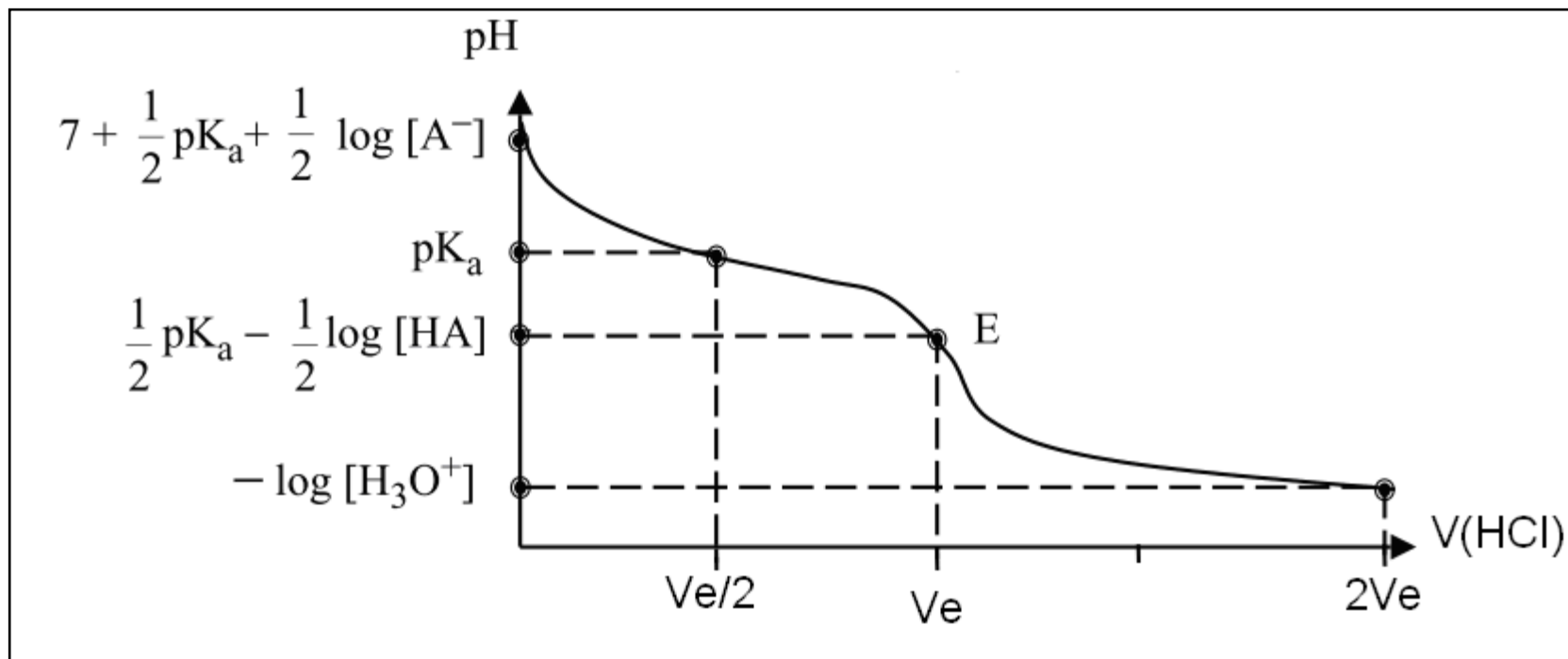
Dosage d'un acide faible par une base forte (Exemple CH₃COOH par NaOH)



☞ *Le choix des indicateurs coloré est limité*

Dosage d'une base faible par un acide fort (Exemple NH_3 par HCl)

☞ *Le choix des indicateurs coloré est limité*



☞ *Le choix des indicateurs coloré est limité*

Equilibre de dissolution

1- Solubilité et produit de solubilité :

La solubilité d'un corps est la quantité maximale que l'on peut dissoudre dans un volume donnée de solvant

La solubilité peut s'exprimer en :

- gramme de soluté par litre de solution (g/l),
- moles de soluté dissout dans un litre de solution (mol/l).

solution saturée \Rightarrow

- une phase solide (soluté non dissout)
- une phase liquide contenant du soluté dissout

L'étude des équilibres dissolution précipitation est une application directe des lois générales des équilibres. La constante d'équilibre dans ce cas est appelée Produit de solubilité K_s .

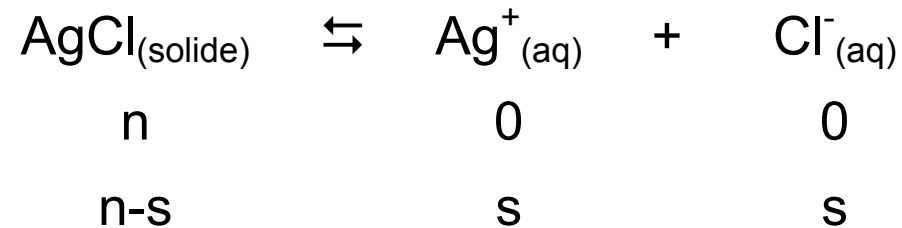
Pour un corps de formule A_nB_m , :



$$K_s = [A^{+m}]^n \cdot [B^{-n}]^m$$

Exemple :

Calcul de la solubilité de AgCl dans l'eau pure. $K_s = 1,7 \cdot 10^{-10}$



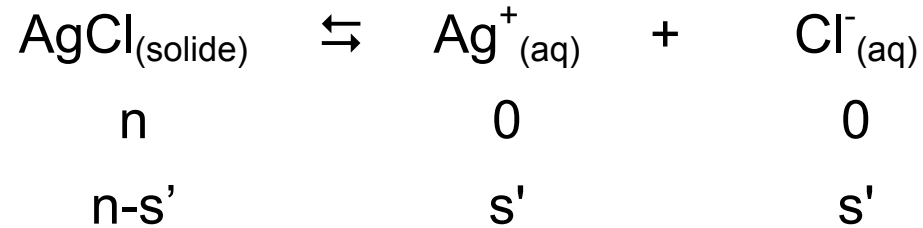
$$K_s = [Ag^+].[Cl^-] = s^2$$



$$\begin{aligned} s &= (K_s)^{1/2} = 1,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l} \\ &= 1,3 \cdot 10^{-5} \cdot 143,5 = 1,9 \cdot 10^{-3} \text{ g/l} \end{aligned}$$

2- Effet d'ions communs :

Calcul de la solubilité de AgCl dans une solution NaCl 0,1M.



☞ le produit de solubilité K_s ne dépend que de la température

$$K_s = [\text{Ag}^+] [\text{Cl}^-] = s'(s' + 0,1) = 1,7 \cdot 10^{-10} \text{ à } 25 \text{ °C}$$

Sans approximation

$$s'^2 + 0,1 \cdot s' - 1,7 \cdot 10^{-10} = 0$$

Approximation $s' \ll 0,1$

$$s'(0,1) = 1,7 \cdot 10^{-10}$$



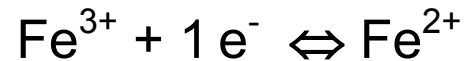
$$s' = \dots\dots\dots$$

La solubilité de AgCl a donc diminuée par addition d'un ion commun (ici Cl⁻).

Réactions d'oxydoréductions

Définitions :

- * **Un oxydant** : espèce chimique capable de capter un ou plusieurs électrons.



- * **Un réducteur** : espèce chimique capable de céder un ou plusieurs électrons.



- * **L'oxydation** = une perte d'électrons \Leftrightarrow une augmentation du DO

- * **La réduction** = un gain d'électrons \Leftrightarrow une réduction du DO

- * **Couple redox ox / red**: à chaque oxydant correspond un réducteur.



Degré d'oxydation DO (nombre d'oxydation NO) :

Charge fictive portée par un élément dans un composé chimique.

Règles de calcul du **DO moyen** :

→ Dans un corps simple le **DO** de l'élément est nul

Ex : H_2 : DO (H) = 0 , O_2 : DO (O) = 0, Cu : DO (Cu) = 0

→ Le **DO** d'un élément sous forme d'ion simple est égal à la charge en valeur algébrique.

Ex : Na^+ : DO = +1 , Fe^{2+} : DO = +2, Cl^- : DO = -1, S^{2-} : DO = -2

→ Le **DO** de l'Hydrogène combiné est **+1** (-1 dans les hydrures).

→ Le **DO** de l'Oxygène combiné est **-2** (-1 dans les peroxydes : H_2O_2 , ; et **+2** dans F_2O).

→ La somme des **DO** de tous les atomes constituant un ion est égal à sa charge.


Exemples

Composé	Mn	Mn ²⁺	MnO	Mn(OH) ₂	MnO ₂ ⁻	KMnO ₄
DO(Mn)					

Composé	H ₂ S	SO ₂	Na ₂ S ₄ O ₆	S	H ₂ SO ₄	Na ₂ S ₂ O ₃	SO ₃
DO(S)						

Remarques :

- * **DO** fractionnaire \Rightarrow au moins deux états d'oxydations.
- * Le **DO** maximal = nombre des électrons de la couche externe.

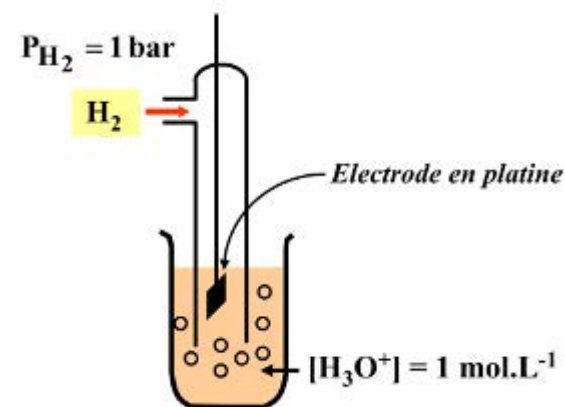
 *La réduction d'un élément correspond à une réduction de son DO alors que l'oxydation correspond à une augmentation de son DO, et Le nombre d'électrons mis en jeu (gagné ou perdu) est égal à différence entre le DO final et le DO initial.*

Potentiels d'oxydoréduction - Equation de Nernst

Potentiel normal (standard)

Par convention :

$$E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0 \text{ V (P = 1 atm, T = 25}^\circ\text{C)}$$



Equation de Nernst :



$$E_{\text{ox/red}} = E^\circ_{\text{ox/red}} + \frac{0,06}{n} \log \frac{(\text{ox})^a}{(\text{red})^b}$$

- $E^\circ_{\text{ox/red}}$ est le potentiel normal standard /E N H,
- n le nombre d'électrons échangés

Pouvoir oxydant ↑

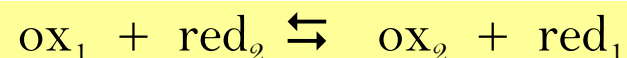
Couple redox	E°(volts)
F ₂ /F ⁻	2,87
HClO/Cl ₂ (g)	1,63
Cl ₂ /Cl ⁻	1,36
Cr ₂ O ₇ ²⁻ /Cr ³⁺	1,33
O ₂ (g)/H ₂ O	1,23
Ag ⁺ /Ag(s)	0,80
Fe ³⁺ /Fe ²⁺	0,77
Cu ²⁺ /Cu(s)	0,34
Cu ²⁺ /Cu ⁺	0,17
H ⁺ /H ₂	0
Sn ²⁺ /Sn(s)	- 0,14
Fe ²⁺ /Fe(s)	- 0,44
Zn ²⁺ /Zn(s)	- 0,76
Li ⁺ /Li(s)	- 3,03

→ Plus l'oxydant d'un couple est fort plus son potentiel est élevé.

→ A un oxydant très fort correspond un réducteur très faible.

→ Réaction d'oxydoréduction

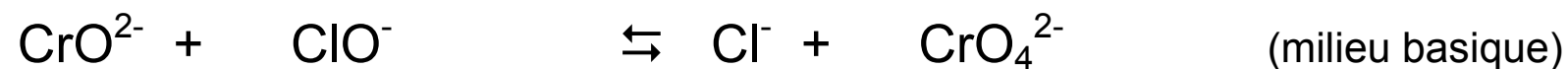
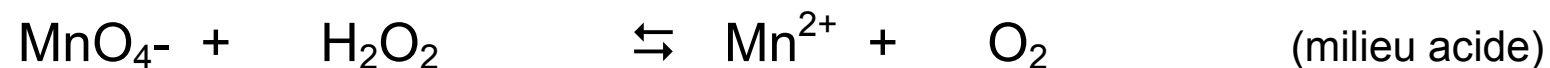
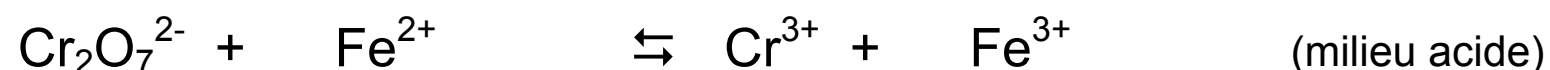
Condition thermodynamique :
 $E^\circ(\text{ox}_1/\text{red}_1) > E^\circ(\text{ox}_2/\text{red}_2)$



Equilibrage des réactions d'oxydoréduction:

- 1) Evaluer la variation des **DO**
- 2) Equilibrer les charges par H^+ en milieu acide et OH^- en milieu basique
- 3) Respecter la conservation des Hydrogènes en ajoutant H_2O .
- 4) Vérifier la conservation des atomes d'oxygène.

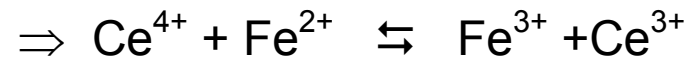
Exemple :



Calcul de la constante d'équilibre

$$E^\circ(\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}) = 1,44 \text{ V}$$

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



$$\text{Ce}^{4+} + 1e^- \rightleftharpoons \text{Ce}^{3+} \Rightarrow E(\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}) = E^\circ(\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}) + 0,06 \log\left(\frac{[\text{Ce}^{4+}]}{[\text{Ce}^{3+}]}\right)$$

$$\text{Fe}^{3+} + 1e^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} \Rightarrow E(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) + 0,06 \log\left(\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}\right)$$

$$\Delta E = E(\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}) - E(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) - 0,06 \log\left(\frac{[\text{Ce}^{3+}].[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Ce}^{4+}].[\text{Fe}^{2+}]}\right)$$

$$\text{A l'équilibre} \Leftrightarrow \Delta E = 0 \text{ et } \frac{[\text{Ce}^{3+}].[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Ce}^{4+}].[\text{Fe}^{2+}]} = K \quad \Leftrightarrow \quad \Delta E^\circ = 0,06 \log K_c$$

$$K = 10^{\left(\frac{\Delta E^\circ}{0,06}\right)} = 1,47 \cdot 10^{11} \Rightarrow \text{est très grande donc la réaction est totale}$$

De manière générale,

$$K = 10^{\left(\frac{n \Delta E^\circ}{0,06}\right)}$$

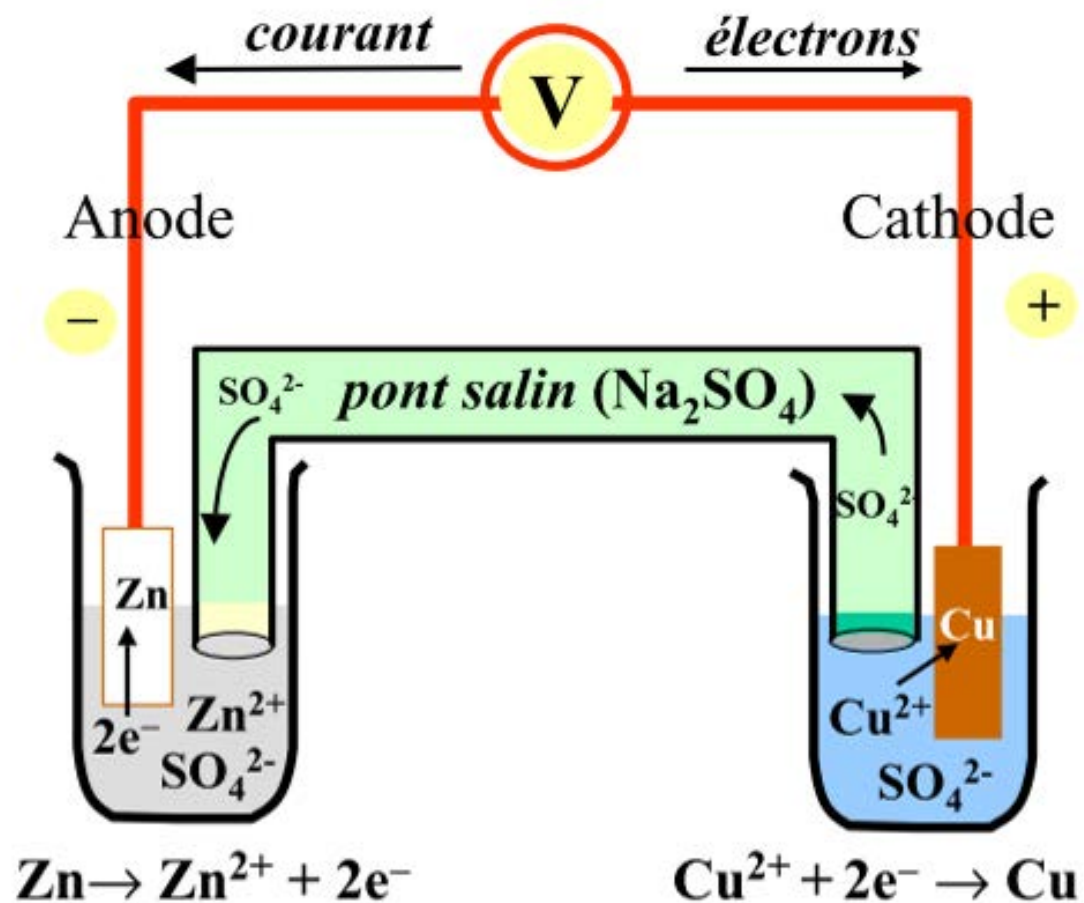
Dosage d'oxydoréduction

$$N_{\text{ox}}V_{\text{ox}} = N_{\text{red}}V_{\text{red}} \quad \text{est toujours vérifiée.}$$

Exemple TP : Dosage d'une solution de bichromate de potassium par une solution de thiosulfate de sodium $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

- 1) On prépare la solution de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ en dissolvant 2,48 g de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (248 g) dans 100ml d'eau, calculer concentration massique C_{mass} , concentration molaire C ou M et normalité N de cette solution.
- 2) 10 ml de la solution de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ sont dosés par 8,3 ml de la solution de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, calculer le titre de la solution de bichromate de potassium c'est à dire N, M et C_{mass} .

Piles électrochimiques : (exemple La pile Danielle)



Dans une pile :

- ➔ L'anode (*siège de l'oxydation*) \ominus = le potentiel est le moins élevé
- ➔ La cathode (*siège de la réduction*) \oplus = le potentiel le plus élevé.
- ➔ La fem d'une pile $\Delta E = E^{\oplus} - E^{\ominus}$

Cinétique chimique

Une réaction chimique

❶ Est elle possible ?

❷ Comment évolue -t-elle en fonction du temps ?.



Thermodynamique $\Delta G < 0$



Cinétique chimique

En cinétique, le temps est la variable la plus importante

La vitesse d'une réaction est toujours une grandeur positive :

↘ - vitesse de disparition d'un réactif (-)

↗ - vitesse formation d'un produit (+)

$$V_A = -\frac{dN_A}{V dt}, \quad V_B = -\frac{dN_B}{V dt}, \quad V_C = +\frac{dN_C}{V dt}, \quad V_D = +\frac{dN_D}{V dt}$$

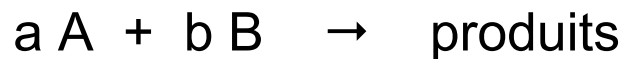
Si Milieu est homogène (gazeux, liquide) et Volume est constant



$$V_A = -\frac{d[A]}{dt}, \quad V_B = -\frac{d[B]}{dt}, \quad V_C = +\frac{d[C]}{dt}, \quad V_D = +\frac{d[D]}{dt}$$

$$V = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = +\frac{1}{c} \frac{d[C]}{dt} = +\frac{1}{d} \frac{d[D]}{dt}$$

Ordre de la réaction :



$$V = k [A]^\alpha \times [B]^\beta$$

k : *constante de vitesse*

α : ordre partiel de la réaction par rapport au réactif A

β : ordre partiel de la réaction par rapport au réactif B

$(\alpha + \beta)$ ordre global de la réaction.

L'ordre d'une réaction est une notion purement expérimentale

* par la représentation graphique.

* par le calcul de k

Réactions d'ordre simple :



$$V = -\frac{d[A]}{dt} = k [A]^\alpha$$

Réaction d'ordre zéro ($\alpha = 0$)

$$V = -\frac{d[A]}{dt} = k [A]^0 = k \quad \Rightarrow \quad d[A] = -k dt \quad \Rightarrow \quad [A] = -kt + \text{Cte}$$



$$[A] = [A]_0 - kt \quad \Rightarrow \quad \begin{aligned} &\Rightarrow [A] = f(t) \text{ est une droite.} \\ &\Rightarrow k = \frac{[A]_0 - [A]}{t} \text{ (mol.l}^{-1}\text{.s).} \\ &\Rightarrow t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2k} \end{aligned}$$

Réaction d'ordre 1 ($\alpha = 1$)

$$V = -\frac{d[A]}{dt} = k [A]^1 \quad \Rightarrow \quad \frac{d[A]}{[A]} = -k dt \quad \Rightarrow \quad \ln [A] = -k t + Cte$$

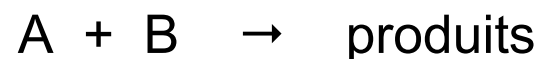
$$\ln[A] = \ln[A]_0 - kt \quad \Rightarrow \quad \begin{aligned} &\Rightarrow \ln[A] = f(t) \text{ est une droite.} \\ &\Rightarrow k = \frac{\ln\left(\frac{[A]_0}{[A]}\right)}{t} \text{ (s}^{-1}\text{).} \\ &\Rightarrow t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \text{ indépendant de } [A]_0 \end{aligned}$$

Réaction d'ordre 2 ($\alpha = 2$)

$$V = -\frac{d[A]}{dt} = k [A]^2 \quad \Rightarrow \quad -\frac{d[A]}{[A]^2} = k dt \quad \Rightarrow \quad \frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + kt$$

$$\ln[A] = \ln[A]_0 - kt \quad \Rightarrow \quad \begin{aligned} &\Rightarrow \frac{1}{[A]} = f(t) \text{ est une droite.} \\ &\Rightarrow k = \frac{\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0}}{t} \text{ (l mol}^{-1}\text{ s}^{-1}\text{)} \\ &\Rightarrow t_{1/2} = \frac{1}{k [A]_0} \text{ dépend de } [A]_0 \end{aligned}$$

Détermination de l'ordre partiel (dégénérescence de l'ordre) :



$$V = -\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = k [A]^\alpha \times [B]^\beta$$

Excès de B	$\Rightarrow V = -\frac{d[A]}{dt} = k' [A]^\alpha$	\Rightarrow cas précédents
------------	--	------------------------------

$k' = k[B]^\beta$: constante de vitesse apparente

Energie d'activation - Equation d'Arrhénius.

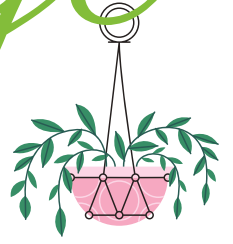
$k = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$	ou	$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E}{RT^2}$	A : facteur préexponentiel E : énergie d'activation en J. mole ⁻¹
--	----	---------------------------------------	---

Détermination de l'énergie d'activation :

Méthode graphique
$\ln k = f\left(\frac{1}{T}\right)$ droite de pente $-\frac{E}{R}$

Calcul :
$E = -R \frac{T_1 T_2}{T_1 - T_2} \ln\left(\frac{k_2}{k_1}\right)$

Bon courage



LIENS UTILES 🙌

Visiter :

1. <https://biologie-maroc.com>

- Télécharger des cours, TD, TP et examens résolus (PDF Gratuit)

2. <https://biologie-maroc.com/shop/>

- Acheter des cahiers personnalisés + Lexiques et notions.
- Trouver des cadeaux et accessoires pour biologistes et géologues.
- Trouver des bourses et des écoles privées

3. <https://biologie-maroc.com/emploi/>

- Télécharger des exemples des CV, lettres de motivation, demandes de ...
- Trouver des offres d'emploi et de stage

