

# Table des matières

<b>A</b>	<b>Introduction générale</b>	<b>3</b>
1	Mise en garde . . . . .	5
1.1	Les méthodes ne remplaceront jamais le cours ! . . . . .	5
1.2	Thèmes traités dans cet ouvrage . . . . .	5
1.3	Public concerné . . . . .	5
2	Fonctionnement de l'ouvrage . . . . .	6
3	Méthodes mathématiques récurrentes . . . . .	7
3.1	La régression linéaire . . . . .	7
3.2	La résolution graphique . . . . .	8
3.3	La dérivée logarithmique . . . . .	10
<b>B</b>	<b>Cinétique</b>	<b>11</b>
<b>I</b>	<b>Cinétique formelle</b>	<b>13</b>
1	Rappels et notations . . . . .	13
1.1	Ecriture d'une réaction chimique . . . . .	13
1.2	Avancement d'une réaction chimique . . . . .	13
1.3	Vitesse globale de réaction . . . . .	14
1.4	Vitesse de formation et de disparition d'un constituant physico-chimique . . . . .	14
1.5	Réaction totale admettant un ordre . . . . .	15
1.6	Influence de la température sur la constante de vitesse : loi d'Arrhénius . . . . .	16
	a) Loi semi-empirique différentielle . . . . .	16
	b) Loi intégrale . . . . .	16
2	Déterminer des ordres et/ou une constante de vitesse . . . . .	17
2.1	Pour une réaction à un seul réactif . . . . .	17
	a) À partir d'un tableau de données $(t, [R](t))$ . . . . .	17
	b) À partir d'un tableau de données $([R]_0, v_0)$ . . . . .	18
	c) À partir de données relatives au temps de demi-réaction . . . . .	19
2.2	Cas d'une réaction à plusieurs réactifs . . . . .	21
	a) Utilisation de la dégénérescence d'ordre . . . . .	21
	b) Utilisation de conditions initiales stœchiométriques . . . . .	24
2.3	Lorsque les données expérimentales ne sont pas relatives à des vitesses ou des concentrations . . . . .	25
	a) Données relatives à la pression d'un système gazeux . . . . .	25

	b) Données relatives à une propriété physicochimique d'une solution . . . . .	27
3	Déterminer une énergie d'activation . . . . .	30
	3.1 À partir de deux couples de valeurs $(T_1, k_1)$ et $(T_2, k_2)$ . . . . .	30
	3.2 À partir d'un tableau de valeurs $(T, k(T))$ . . . . .	31
4	S'attaquer à une réaction complexe... . . . . .	32
	4.1 Principe général . . . . .	32
	4.2 Cas d'une réaction équilibrée . . . . .	32
	4.3 Cas de réactions successives . . . . .	34
	4.4 Cas de réactions parallèles . . . . .	37
5	Exercices . . . . .	39
	5.1 Entraînement . . . . .	39
	5.2 Perfectionnement . . . . .	46

## **II Mécanismes réactionnels 63**

1	Rappels de cours . . . . .	63
	1.1 Définitions . . . . .	63
	1.2 Propriétés . . . . .	64
	1.3 Les deux hypothèses de base . . . . .	65
	a) Approximation de l'état quasi stationnaire (AEQS) . . . . .	65
	b) Approximation de l'étape cinétiquement déterminante (AECD) . . . . .	65
	1.4 Les deux grands types de mécanismes . . . . .	66
	a) Cas des réactions par stades (ou en séquence ouverte) . . . . .	66
	b) Cas des réactions en chaîne (ou en séquence fermée) . . . . .	66
2	Déterminer le type de mécanisme proposé . . . . .	67
	2.1 Par le décompte du nombre d'étapes . . . . .	67
	2.2 Par l'identification d'un porteur de chaîne . . . . .	67
3	Etablir la loi de vitesse à partir d'un mécanisme . . . . .	68
	3.1 Principe général . . . . .	68
	3.2 Utilisation de l'AEQS . . . . .	69
	3.3 Utilisation de l'AECD . . . . .	71
4	Tracer un profil réactionnel en accord avec un mécanisme . . . . .	72
5	Exercices . . . . .	74

## **C Chimie des solutions aqueuses 87**

### **I Quelques rappels généraux 89**

1	Rappels de thermodynamique . . . . .	89
	1.1 Définition du système thermodynamique . . . . .	89
	1.2 Constante d'équilibre thermodynamique / activités . . . . .	90
	1.3 Critère d'avancement d'une réaction chimique . . . . .	91
	1.4 Etats initiaux à considérer . . . . .	91
2	Notations employées . . . . .	92
	2.1 Activité du proton hydraté . . . . .	92
	2.2 Opérateur $p$ . . . . .	92
3	Méthodes générales employées dans le domaine . . . . .	93
	3.1 Déterminer la constante d'équilibre d'une réaction . . . . .	93

	a) Utilisation de la relation de Guldberg et Waage . . . . .	94
	b) Décomposition de la réaction en «sous»-réactions . . . . .	94
3.2	Méthode systématique . . . . .	95
3.3	Méthode de la réaction prépondérante . . . . .	95

## II Les équilibres acido-basiques 99

1	Etablir un diagramme de prédominance . . . . .	99
2	Manipuler des courbes de pourcentage . . . . .	101
3	Calculer le $pH$ d'une solution . . . . .	103
3.1	Cas d'une solution d'acide fort . . . . .	103
3.2	Cas d'une solution de base forte . . . . .	104
3.3	Cas d'une solution d'acide faible . . . . .	104
	a) Cas d'un monoacide faible . . . . .	104
	b) Cas d'un polyacide faible . . . . .	106
3.4	Cas d'une solution de base faible . . . . .	107
3.5	Cas d'une solution d'amphotère . . . . .	109
3.6	Cas d'une solution issue d'un mélange . . . . .	111
	a) Mélange d'un acide faible et de sa base faible conjuguée	111
	b) Autres cas . . . . .	112
4	Etudier des courbes de titrages acido-basiques . . . . .	114
4.1	Déterminer la ou les réactions de titrage . . . . .	114
4.2	Titrages acido-basiques suivis par conductimétrie . . . . .	115
	a) Déterminer l'expression théorique de la courbe de titrage	115
	b) Déterminer qualitativement l'allure de la courbe de	
	titrage . . . . .	117
4.3	Titrages acido-basiques suivis par $pH$ -métrie . . . . .	119
	a) Déterminer un point équivalent . . . . .	119
	b) Expliquer ou prévoir le nombre de sauts de $pH$ . . . . .	119
	c) Extraire une valeur de $pK_a$ . . . . .	121
4.4	Titrages acido-basiques suivis par colorimétrie . . . . .	121
5	Fabriquer une solution tampon (PCSI et BCPST1) . . . . .	122
5.1	Par mélange direct d'un acide faible et de sa base faible	
	conjuguée . . . . .	122
5.2	Par titrage d'un acide faible ou d'une base faible . . . . .	123
6	Exercices . . . . .	125
6.1	Entraînement . . . . .	125
6.2	Perfectionnement . . . . .	140

## III Les équilibres de complexation 153

1	Analogie entre équilibres acido-basiques et complexométriques	153
2	«Jongler» avec les différentes constantes thermodynamiques . .	153
3	Etablir un diagramme de prédominance . . . . .	155
3.1	Cas de complexes avec un unique domaine de prédomi-	
	nance . . . . .	155
3.2	Cas d'un complexe qui ne prédomine jamais . . . . .	156
4	Déterminer la composition d'une solution . . . . .	157
4.1	Cas où plusieurs ligands peuvent se fixer sur un même	
	cation central . . . . .	157
4.2	Compétition entre ligands ou entre cations métalliques .	160

5	Exercices . . . . .	162
5.1	Entraînement . . . . .	162
5.2	Perfectionnement . . . . .	174
<b>IV</b>	<b>Les réactions de précipitation</b>	<b>185</b>
1	Mise en garde . . . . .	185
2	Rappels et notations . . . . .	185
2.1	Produit de solubilité . . . . .	185
2.2	Solubilité . . . . .	186
2.3	Critère de solubilité . . . . .	186
3	Déterminer la solubilité d'un composé . . . . .	187
3.1	Lorsque seule la réaction de dissolution intervient . . . . .	187
	a) Dissolution dans l'eau pure . . . . .	187
	b) Effet d'ion commun . . . . .	188
3.2	Lorsqu'une autre réaction intervient . . . . .	188
	a) Dissolution « libre » . . . . .	188
	b) Cas où un paramètre expérimental est imposé . . . . .	190
4	Déterminer une limite de solubilité . . . . .	192
4.1	Cas général . . . . .	192
4.2	Application aux diagrammes d'existence/prédominance . . . . .	193
5	Déterminer la composition d'une solution . . . . .	194
5.1	Introduction des éléments constitutifs d'un seul composé ionique . . . . .	194
5.2	Compétition entre précipitation et complexation . . . . .	196
5.3	Compétition entre précipités . . . . .	198
6	Titrages et précipitation . . . . .	200
7	Exercices . . . . .	201
7.1	Entraînement . . . . .	201
7.2	Perfectionnement . . . . .	219
<b>V</b>	<b>Les réactions d'oxydoréduction</b>	<b>235</b>
1	Rappels et notations . . . . .	235
1.1	Couples rédox . . . . .	235
1.2	Loi de Nernst . . . . .	236
1.3	Piles . . . . .	237
2	Déterminer le potentiel standard d'un couple . . . . .	239
3	Déterminer la constante d'équilibre d'une réaction rédox . . . . .	240
4	Déterminer la f.e.m. d'une pile . . . . .	241
5	Exercices . . . . .	244
5.1	Entraînement . . . . .	244
5.2	Perfectionnement . . . . .	262