

Table des matières

A	Introduction générale	3
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	Cinétique	11
I	Cinétique formelle	13
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 prédominance	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
IV	Les réactions de précipitation	185
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
V	Les réactions d'oxydoréduction	235
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