

Cours de Chimie Générale Avancée

Mardi, 8:15 – 10:00 et 11:15 – 12:00

Prof. Dr. Andreas ZÜTTEL

1. Structure de la matière (1 + 2)

2. Liaisons chimiques et réactivité (3 + 4)

3. Thermodynamique (5 + 6)

4. Acides et bases (7)

5. Electrochimie (8)

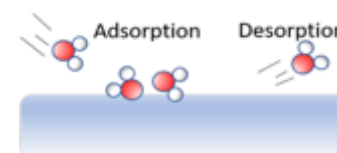
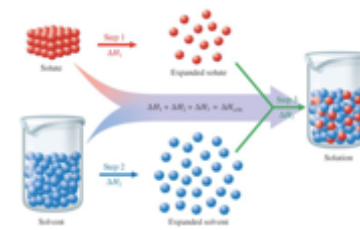
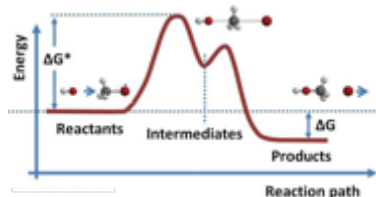
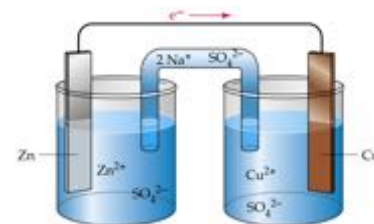
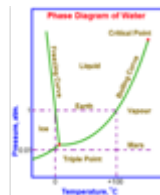
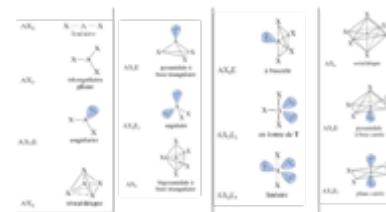
6. Cinétique chimique (9)

7. Propriétés des solutions (11)

8. Propriétés des métaux (12)

9. Chimie de la surface (13)

10. Résumé (14)



10. Résumé

1. Structure de la matière

1.1. Composition de la matière

- 1.1.1. L'existence des atomes
- 1.1.2. Model du mouvement d'un particule
- 1.1.3. L'existence des atomes est devenue visible
- 1.1.4. Division de l'or en atomes
- 1.1.5. Nombre d'atome a la surface et dans le volume d'un particule

1.2. Le modèle classique de l'atome

- 1.2.1. Modèle (semi-)quantique de Bohr pour l'atome (1913)
- 1.2.2. Radiations émises par des atomes d'hydrogène excités
- 1.2.3. Niveau énergétique dans l'atome de Bohr
- 1.2.4. Calcule de l'energie de l'electron pour l'atome de Bohr

1.3. L'électron

- 1.3.1. Dualité Onde-Corpuscule
- 1.3.2. longueur d'onde de Broglie

1.4. Mécanique quantique

- 1.4.1. Le spectres du corps noir (Planck)
- 1.4.2. Les état intriqué
- 1.4.3. Le principe de superposition « chat de Schrödinger »

1.5. La lumière (le photon)

- 1.5.1. La nature ondulatoire de la lumière
- 1.5.2. Lumière comme particule: Photons et quanta
- 1.5.3. Effet photoélectrique

1.6. Limite du modèle de Bohr

1.7. Le modèle ondulatoire de l'atome

- 1.7.1. Différences entre le modèle de Bohr et de Schrödinger
- 1.7.2. Equation de Schrödinger
- 1.7.3. La solution de l'équation de Schrödinger
- 1.7.4. Description des solutions de l'équation de Schrödinger
- 1.7.5. Représentation géométrique des orbitales 1s ($Y_{1,0,0}$) et 2s ($Y_{2,0,0}$)

1.8. Les quatre nombres quantiques

- 1.8.1. Couches, sous-couches et orbitales
- 1.8.2. Les orbitales s, p, d (les fonctions d'onde $Y_{n,l,m}$)
- 1.8.3. Représentation géométrique des orbitales s, p, d, f

10. Résumé

1. Structure de la matière

1.10. Configuration électronique des atomes

- 1.10.1. Répartition des électrons autour du noyau
- 1.10.2. Nomenclature de la configuration électronique
- 1.10.3. Stabilité et configuration électronique des éléments
- 1.10.4. Règle de Klechkowsky ou principe de stabilité

1.11. Tableau périodique

- 1.11.1. Orbitales et énergie des électrons
- 1.11.2. Résumé
- 1.11.3. Configuration électronique des éléments
- 1.11.4. HISTOIRE: Le tableau périodique des éléments
- 1.11.5. Le tableau périodique et le principe de l'Aufbau
- 1.11.6. Exceptions à la règle de l'Aufbau

1.12. Propriété des éléments: Tendances périodiques

- 1.12.1. Définition Rayon atomique
- 1.12.2. Demi distance entre les centres d'atomes voisins
- 1.12.3. Charge nucléaire effective
- 1.12.4. Rayon atomique des éléments
- 1.12.5. Rayon atomique et ionique [Å] pour les group 1, 2, 3, 6, 7

1.13. Energie d'ionisation

- 1.13.1. Valeur expérimentale de l'énergie de première ionisation
- 1.13.2. Anomalie Schrödinger (influence de la sous-couche)

1.14. Affinité électronique (AE)

- 1.14.1. Valeur expérimentale de affinité électronique (AE)

1.15. Electronégativité

- 1.15.1. Electronégativité (Pauling)
- 1.15.2. Tendance de l'électronégativité (Pauling)
- 1.15.3. Différent définition de l'electronégativité
- 1.15.4. Electronégativité et l'énergie d'ionisation

1.16. Tendances périodiques

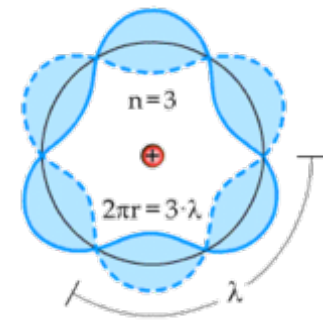
- 1.16.1. Métaux et non-métaux
- 1.16.2. Abondance des éléments par rapport au 10^6 Si

1.17. Règle de l'octet pour les éléments des blocs s et p

- 1.17.1. Éléments de la colonne 1: métaux alcalins
- 1.17.2. Éléments de la colonne 17 Halogènes

10. Résumé

1.2. Le modèle classique de l'atome



Ionisation: $E = 0$ pour $n = \infty$

$$E_n = - \left[\frac{m}{2\hbar^2} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \right] \frac{1}{n^2}, \quad n = 1, 2, 3 \dots$$

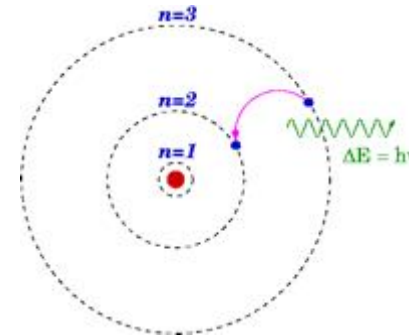
$$E_n = - \frac{R_H}{n^2}$$

$$R_H = 2.179 \cdot 10^{-18} \text{ J} = 13.6 \text{ eV}$$

Constant de Rydberg

Convention:

- 1: le zéro correspond à l'électron libre
- 2: l'énergie notée négativement (électron lié au noyau)



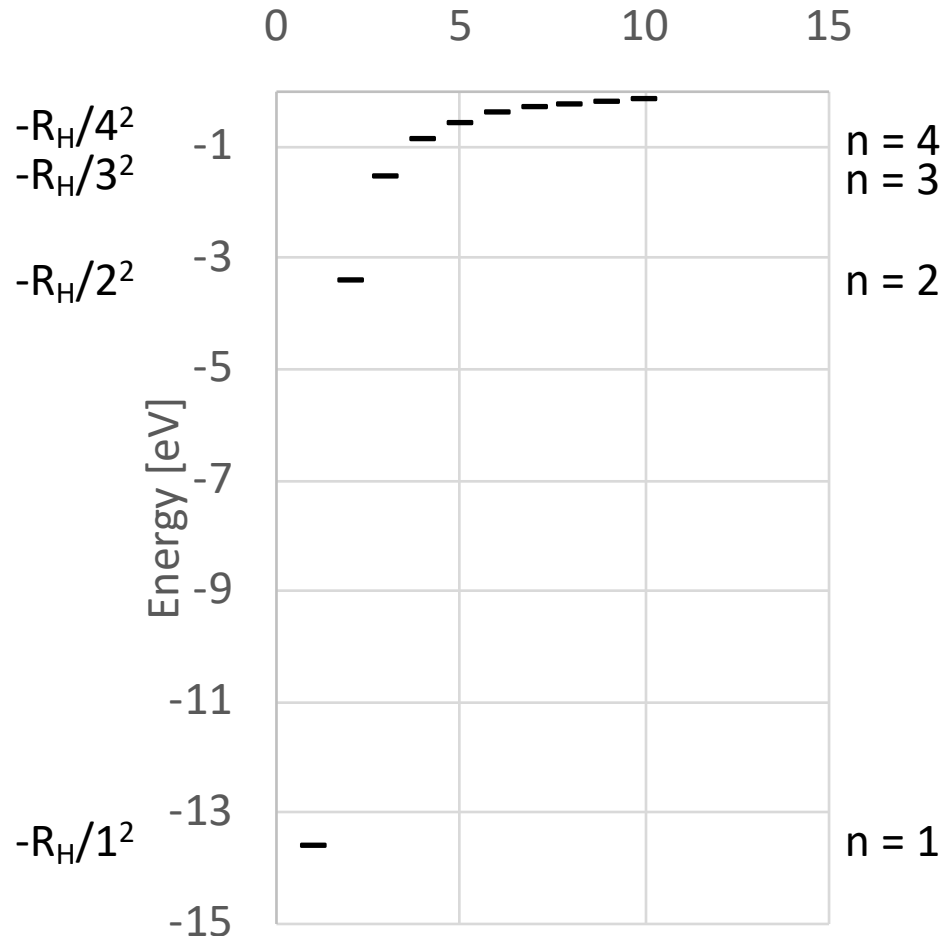
Photon:

$$\lambda = \frac{h \cdot c}{\Delta E}$$

De Broglie:

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{m \cdot v} \sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}$$

Relativiste $v < c$



Les niveaux les plus stables correspondent aux orbites proches du noyau et ont une faible énergie (grande énergie négative)

10. Résumé

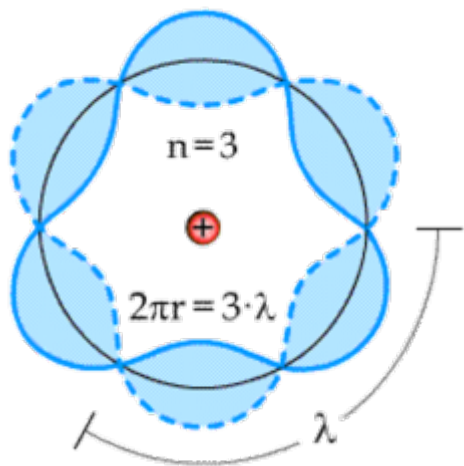
1.7. Le modèle ondulatoire de l'atome

Modèle de Bohr

L'électron est décrit comme une particule avec une trajectoire précise.

Lois de la mécanique classique selon Newton.

Case quantique: définit seulement le niveau d'énergie de l'électron (orbite)

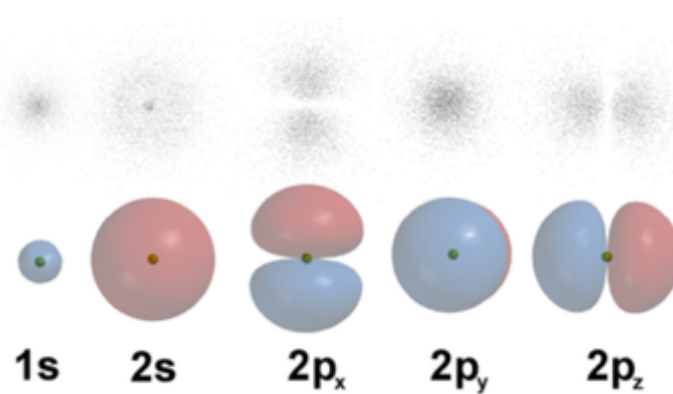


Ondulatoire (Schrödinger)

L'électron est décrit par une fonction d'onde Ψ liée à la probabilité de présence.

Lois de la mécanique quantique selon Schrödinger.

Orbitale: définit à la fois le niveau d'énergie et la probabilité de présence de l'électron.



10. Résumé

1.8. Les quatre nombres quantiques

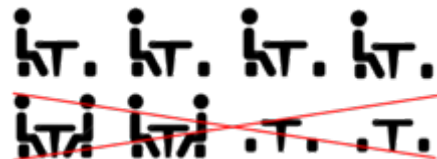
L'état d'un électron dans un atome (énergie, région d'espace) est défini par **quatre nombres quantiques**

n	l	m_l	m_s
(principal)	(secondaire)	(magnétique)	(spin)
$n \geq 1$	$0 \leq l \leq n-1$	$-l \leq m_l \leq l$	$\pm 1/2$



Principe d'exclusion de Pauli: Dans un atome, il ne peut exister deux électrons définis par le même groupe de quatre nombres quantiques.

La règle de Hund: L'arrangement le plus stable est celui correspondant au maximum d'électrons de spins parallèles.

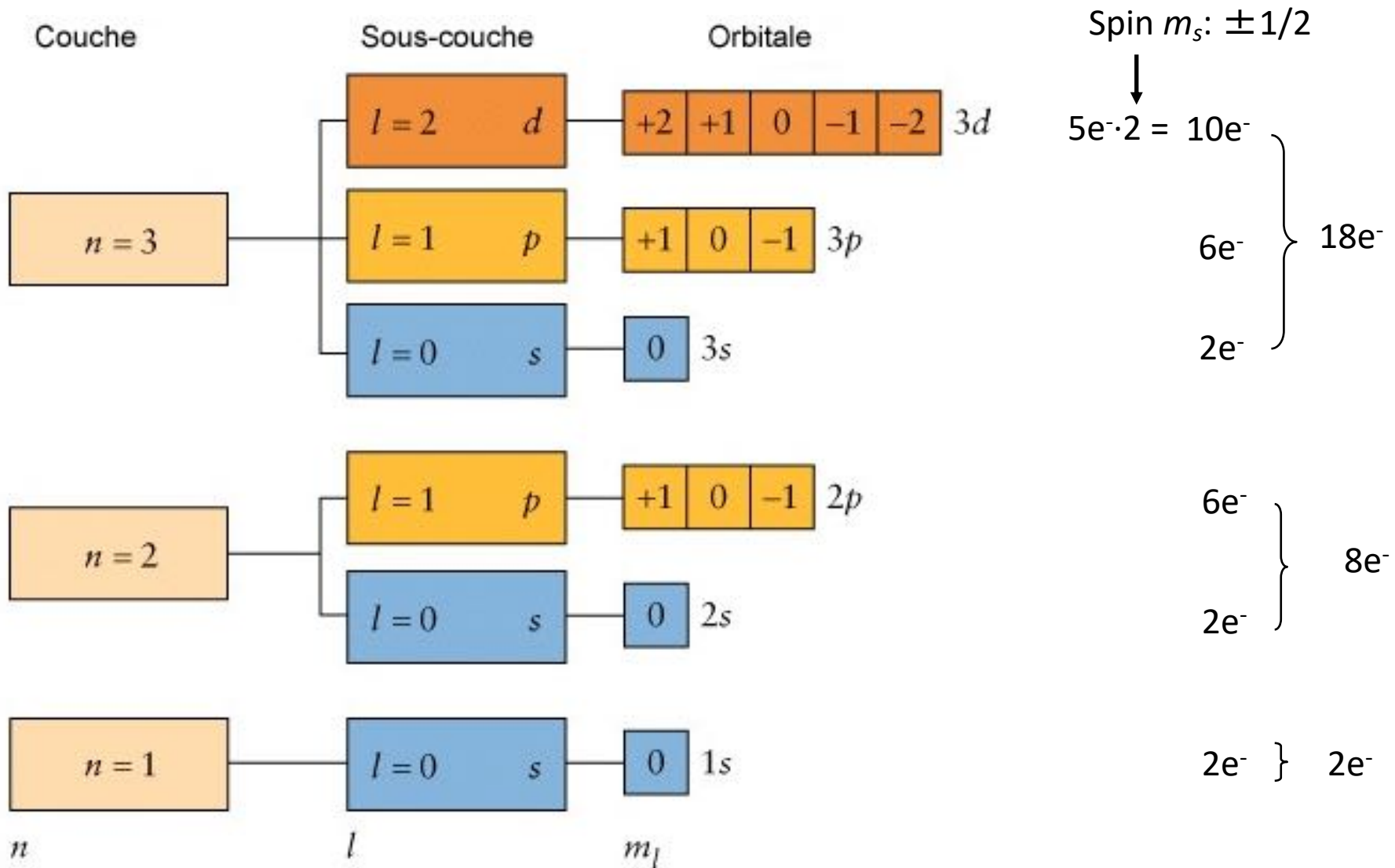


	fermions (3 générations de la matière)			bosons (forces)
	I	II	III	
masse →	2,4 MeV/c²	1,27 GeV/c²	171,2 GeV/c²	0
charge →	2/3	2/3	2/3	0
spin →	1/2	1/2	1/2	1
nom →	u up	c charm	t top	γ photon
Quarks	4,8 MeV/c² -1/3 1/2 d down	104 MeV/c² -1/3 1/2 s strange	4,2 GeV/c² -1/3 1/2 b bottom	0 0 1 g gluon
	<2,2 eV/c² 0 1/2 ν _e neutrino électronique	<0,17 MeV/c² 0 1/2 ν _μ neutrino muonique	<15,5 MeV/c² 0 1/2 ν _τ neutrino tauique	91,2 GeV/c² 0 1 Z⁰ boson Z⁰
	0,511 MeV/c² -1 1/2 e électron	105,7 MeV/c² -1 1/2 μ muon	1,777 GeV/c² -1 1/2 τ tau	80,4 GeV/c² ±1 1 W⁺ boson W
Leptons				



10. Résumé

1.8.1. Couches, sous-couches et orbitales



10. Résumé

1.8.2. Les orbitales

	$s (l=0)$	$p (l=1)$			$d (l=2)$					$f (l=3)$						
	$m=0$	$m=0$	$m=\pm 1$		$m=0$	$m=\pm 1$		$m=\pm 2$		$m=0$	$m=\pm 1$		$m=\pm 2$		$m=\pm 3$	
	s	p_z	p_x	p_y	d_{z^2}	d_{xz}	d_{yz}	d_{xy}	$d_{x^2-y^2}$	f_z	f_{xz}	f_{yz}	f_{xyz}	$f_z(x^2-y^2)$	$f_x(x^2-3y^2)$	$f_y(3x^2-y^2)$
$n=1$																
$n=2$																
$n=3$																
$n=4$																
$n=5$										...	...	...	...	...	...	...
$n=6$					...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...
$n=7$		...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...

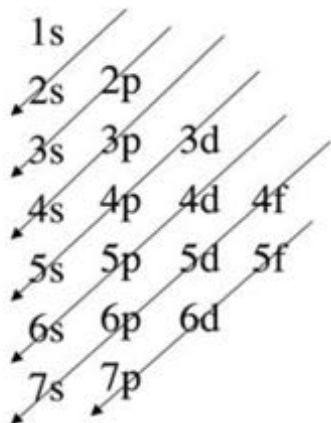
n principal	l secondaire	m_l magnétique	m_s spin
$n \geq 1$	$0 \leq l \leq n-1$	$-l \leq m_l \leq l$	$\pm \frac{1}{2}$

10. Résumé

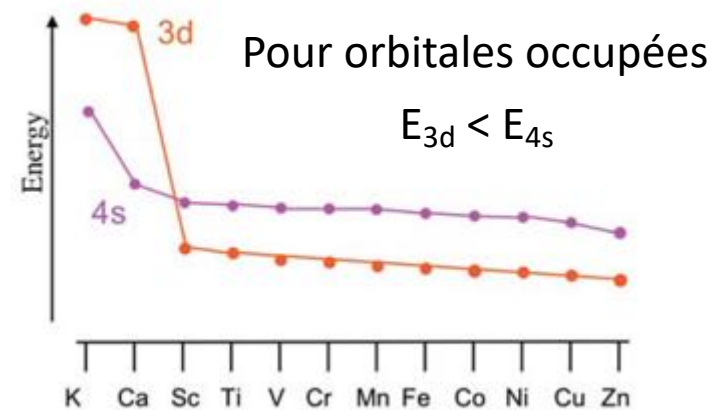
1.10. Configuration électronique et 1.11. tableau périodique

Découpage du tableau périodique suivant le remplissage des sous-couches.

$1s^1$	1s					1s	$1s^2$
$1s^2 2s^2$	2s					2p	$1s^2 2s^2 2p^6$
$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$	3s					3p	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$
$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$	4s			3d		4p	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6$
	5s			4d		5p	
	6s	4f		5d		6p	
	7s	5f		6d			



Les orbitales d à moitié ou complètement remplies sont plus stables



*Les électrons occupent l'orbitale 4s avant l'orbitale 3d (l'atome a une énergie plus basse lorsque l'électron occupe l'orbitale 4s plutôt que 3d).

10. Résumé

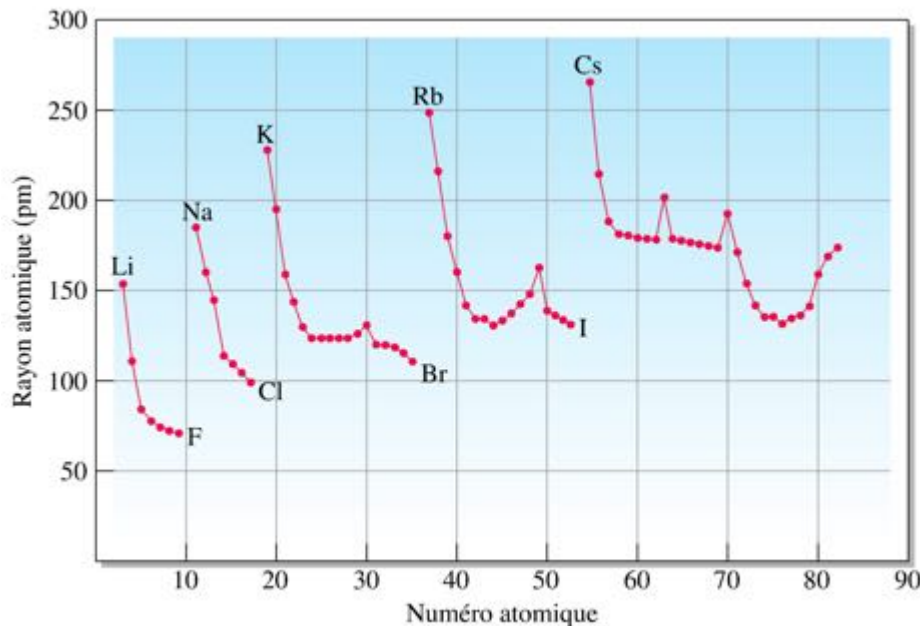
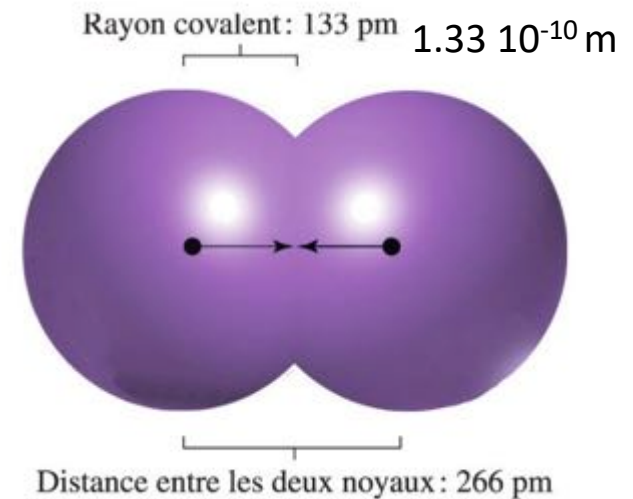
1.12. Propriété des éléments: Tendances périodiques

Rayon atomique

Définitions:

1) demi distance entre les centres d'atomes voisins (données expérimentales)

2) calcul, mathématiquement l'atome n'est pas fini, on définit une zone où on a 90% de probabilité de trouver les électrons)

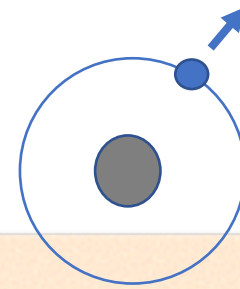


Tendance périodique: attraction électrostatique entre le noyau et les électrons de valence

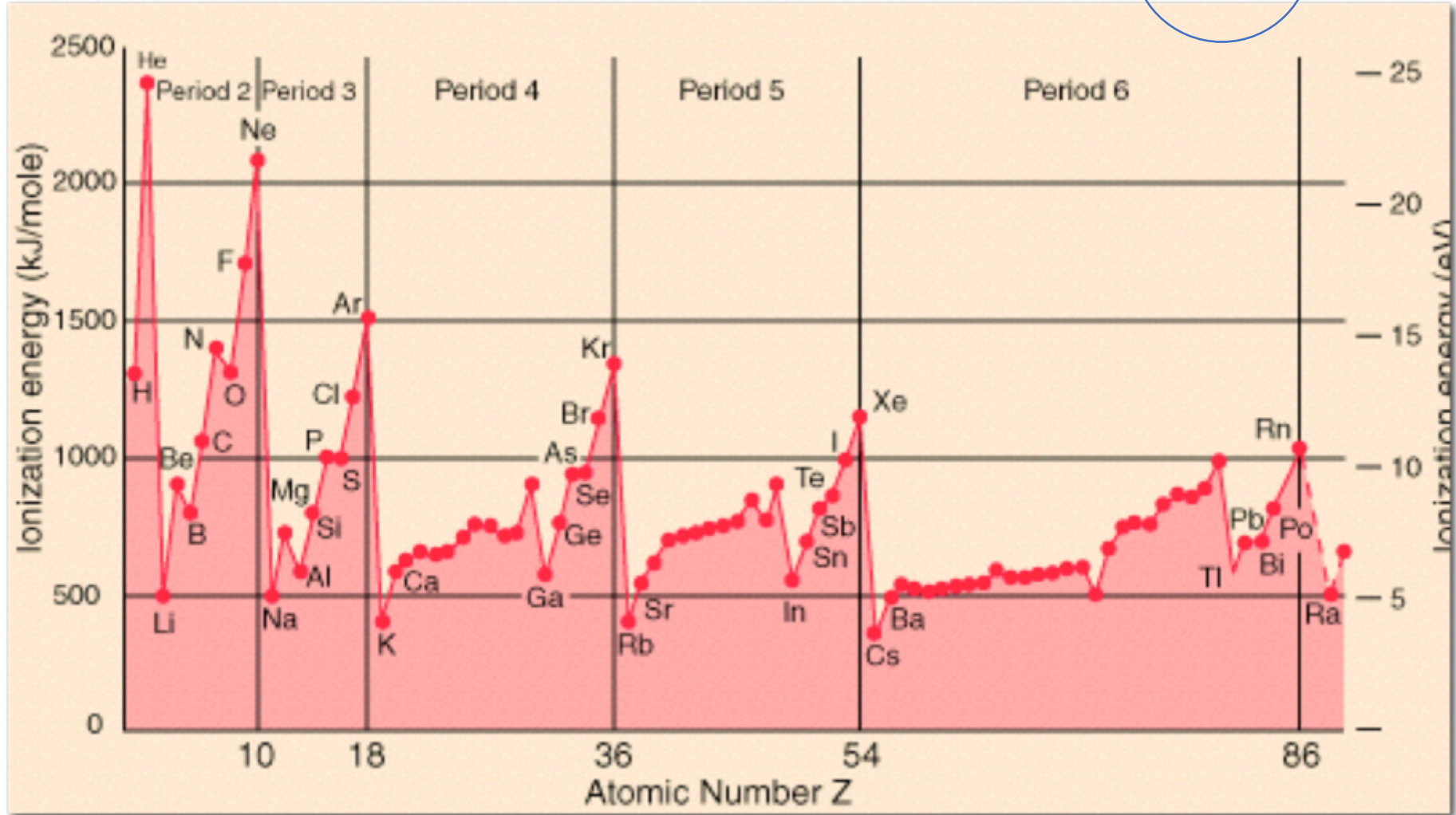
le rayon atomique diminue le long d'une période (attraction électrostatique augmente, plus de charges sur le noyau) Z_{eff}

Le rayon atomique augmente entre chaque période (attraction électrostatique diminue car la distance "moyenne" entre l'électron et le noyau augmente) r

10. Résumé



1.13. Energie d'ionisation

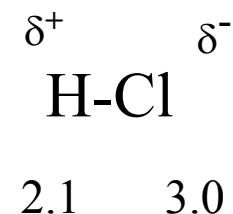
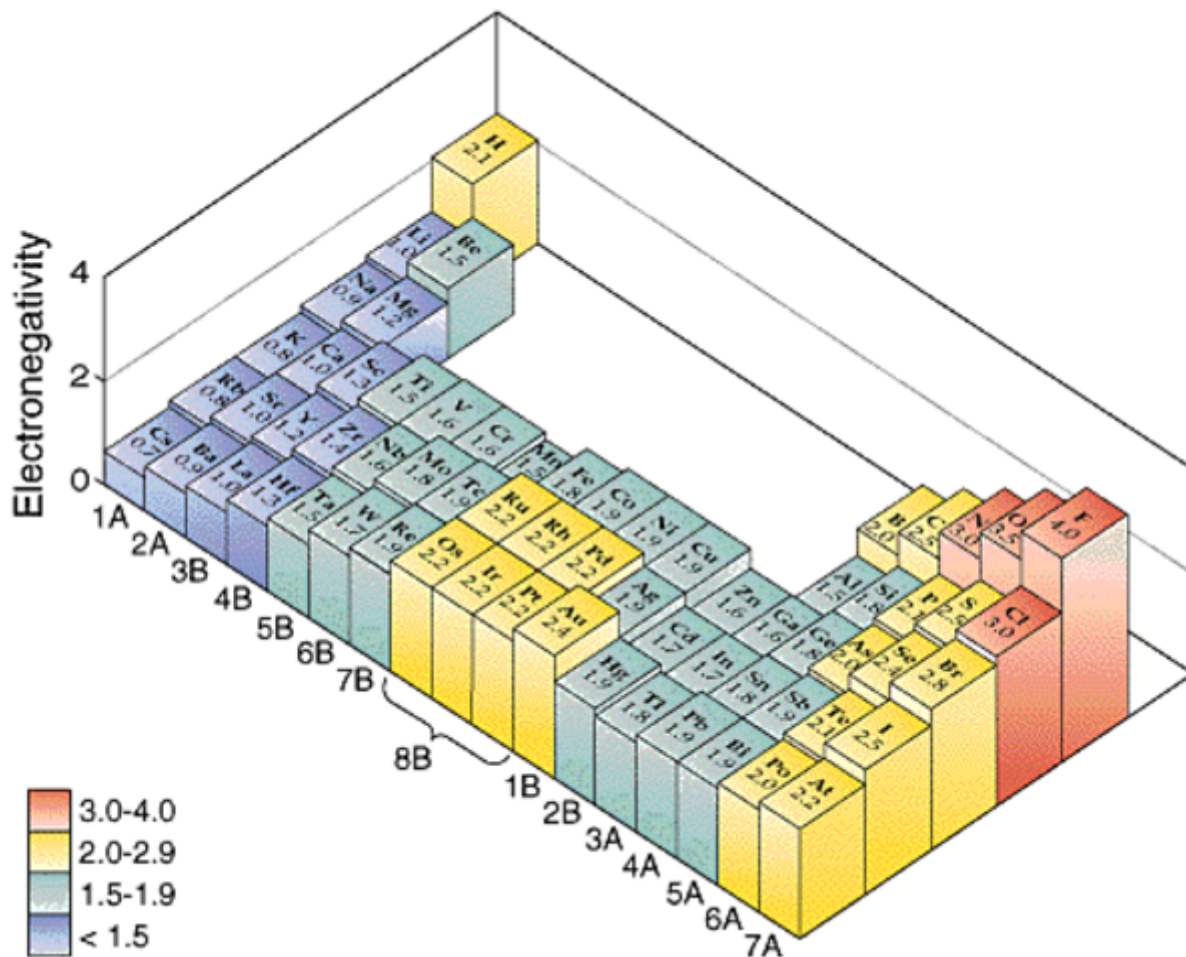


10. Résumé

1.15. Electronégativité

Traduit le pouvoir **électroattracteur** d'un atome lorsqu'il est engagé dans une liaison.

Echelle arbitraire proposée par Pauling allant de 0 à 4.



10. Résumé

2. Liaisons chimiques et réactivité

2.1. Introduction: Liaison chimique

2.1.1. Types de Liaisons (différence d'électronégativité)

2.1.2. La conséquence de l'électronégativité pour les liaisons

2.1.3. Caractère ionique et électronégativité

2.1.4. Propriétés des composés ioniques

2.1.5. Liaisons polaires et non polaires, Moment dipolaire

2.2. Théorie de Lewis

2.2.1. Représentation de Lewis pour les éléments

2.2.2. Structure de Lewis: Liaison ionique

2.2.3. Méthodologie: Représentation de Lewis (liaisons covalentes)

2.2.4. Structure de résonance: exemple l'ozone

2.2.5. Charge formelle (CF) d'un atome dans la structure de Lewis

2.2.6. Limites de validité de la représentation de Lewis

2.3. La théorie valence shell electron pair repulsion (VSEPR)

2.3.1. La théorie valence shell electron pair repulsion (VSEPR)

2.3.2. Ecriture des structures de Lewis

2.3.3. Structure des molécules

2.3.4. Molécule de type A₄: structure tétraédrique

2.3.5. Structure des molécules

2.4. Géométrie de molécules

2.4.1. Structures du type AX_n et AX_nE_m

2.4.2. La polarité des molécules

2.5. Recouvrement des orbitales

2.5.1. Liaison dans le méthane (CH₄): quatre liaisons identiques

2.6. Hybridation

2.6.1. L'hybridation sp³

2.6.2. L'hybridation ne se limite pas au carbone

2.6.3. L'hybridation sp² du carbone

2.6.4. La double liaison

2.6.5. Liaison délocalisée et résonance

2.6.6. L'hybridation sp et la triple liaison du carbone

2.6.7. Hybridation pour structures ayant une valence étendue

2.6.8. Structure des molécules

2.6.9. Hybridation des atomes dans une molécule complexe

2.6.10. Hybridation des atomes dans une molécule complexe

2.6.11. Liaison σ / liaison π

2.6.12. Hybridation: sommaire

2.6.13. Limites de la théorie de Lewis

10. Résumé

2. Liaisons chimiques et réactivité

2.7. La théorie des orbitales moléculaires

- 2.7.1. Combinaison linéaire d'orbitales atomiques
- 2.7.2. Orbital moléculaire de la molécule H_2
- 2.7.3. Orbitale liante et antiliante d'hydrogène (H_2)
- 2.7.4. Ordre de liaison
- 2.7.5. Orbitale liante et antiliante de lithium (Li_2)
- 2.7.6. OM résultant de la combinaison des orbitales atomiques 2p
- 2.7.7. Magnétisme des molécules
- 2.7.8. Ordre et stabilité des liaison

2.8. Forces intermoléculaires

- 2.8.1. Force de Van der Waals, London
- 2.8.2. Comparaison forces intermoléculaires
- 2.8.3. Les propriétés spéciales de l'eau
- 2.8.4. Liaison hydrogène et structure de l'ADN (Acide désoxyribonucléique)
- 2.8.5. App. macroscopique des forces de Van der Waals: le gecko

2.9. Equation chimique

- 2.9.1. Classification des réactions
- 2.9.2. Stoechiométrie
- 2.9.3. La mole
- 2.9.4. Masse molaire de la formules moléculaires
- 2.9.5. Stoechiométrie de la réaction équilibrée
- 2.9.6. Stoechiométrie, masse et volume

2.10. Reaction chimique

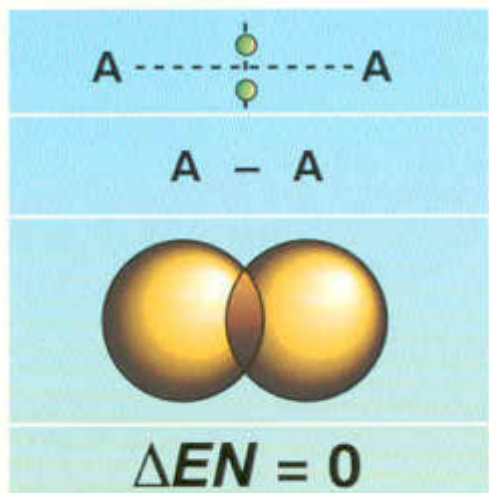
- 2.10.1. Conditions standard
- 2.10.2. Constante des gaz parfaits R
- 2.10.3. Réactif limitant
- 2.10.4. Rendement de formation d'un produit B: η_B [%]
- 2.10.5. Unités de concentrations pour solutions
- 2.10.6. Types de réactions chimiques
- 2.10.7. Réactions avec transfert d'électrons
- 2.10.8. Definition: Oxydant et réducteur
- 2.10.9. Le degré d'oxydation (d.o)
- 2.10.10. Règles définissant le degré d'oxydation
- 2.10.11. Reaction RedOx et le degré d'oxydation
- 2.10.12. Equilibrage de l'équation chimique

10. Résumé

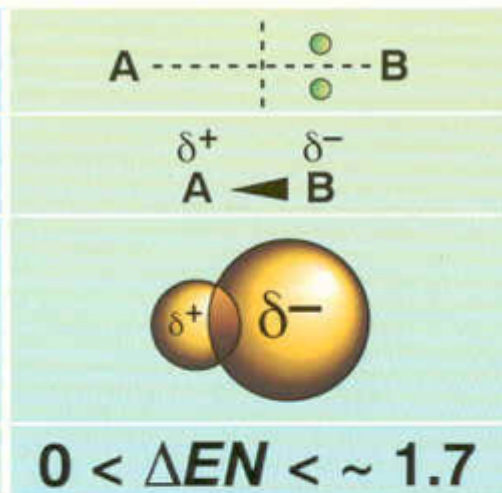
2.1. Introduction: Liaison chimique

La conséquence de l'électronégativité pour les liaisons

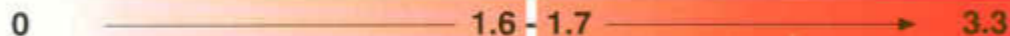
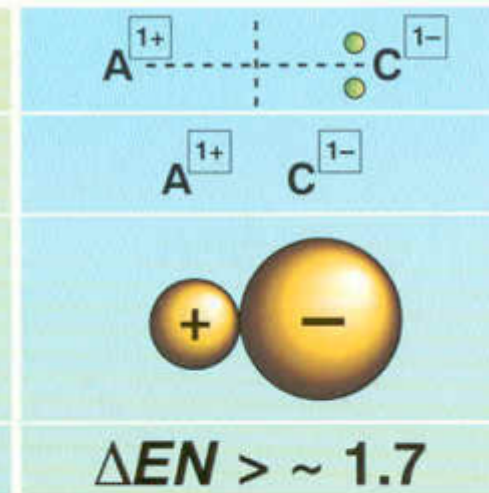
Liaison covalente parfaite



Liaison covalente



Liaison ionique



	ΔEN
F ₂	0
N ₂	0
S ₈	0
H ₂	0

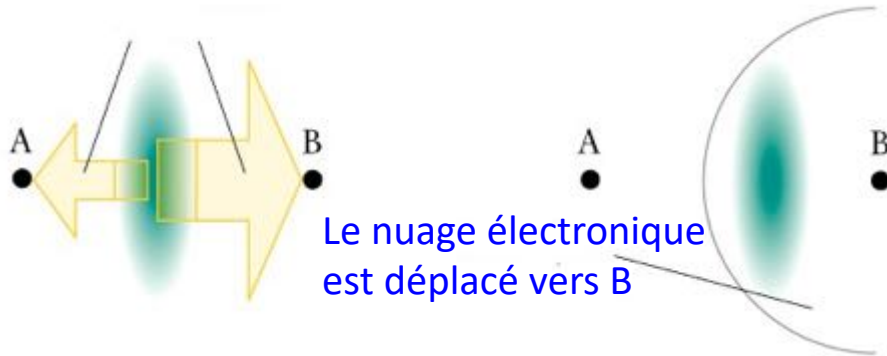
	ΔEN	$\mu / 10^{-30} \text{ C.m}$
H ₂ O	1.4	6.1
CO ₂	1.0	0.0
NH ₃	0.9	4.9
CH ₄	0.4	0.0

	ΔEN
CsCl	2.3
NaCl	2.1
CaCl ₂	2.0
MgF ₂	2.8

10. Résumé

2.1.5. Liaisons polaires et non polaires, Moment dipolaire

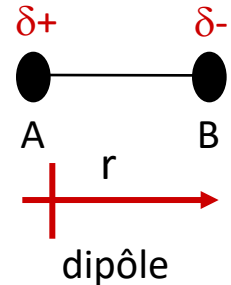
Pouvoir électroattracteur relatif



$\delta+$ = atome le moins électro-négatif

$\delta-$ = atome le plus électro-négatif

charge partielle

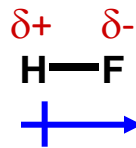


Exemples



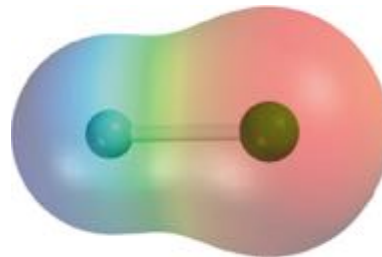
$$\Delta EN = 0$$

Liaison non polaire



$$\Delta EN = 3.98 - 2.2 = 1.78$$

Liaison polaire



Moment dipolaire HF)
 $\mu = r \cdot \delta$ [C m] = 1.9 Debye
1D = $3.34 \cdot 10^{-30}$ Cm

*convention (chimie)
dipôle orienté du + vers le –

Charge formelle (CF) d'un atome dans la structure de Lewis

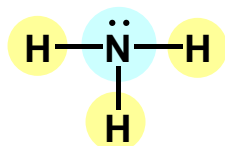
$$CF = \left[\begin{array}{c} \text{nombre d'électrons de valence} \\ \text{dans l'atome libre} \end{array} \right] - \left[\begin{array}{c} \text{nombre d'électrons} \\ \text{des paires libres} \end{array} \right] - \frac{1}{2} \left[\begin{array}{c} \text{nombre d'électrons de} \\ \text{liaisons} \end{array} \right]$$

10. Résumé

2.2. Théorie de Lewis (liaisons covalentes) Méthodologie

1. Dénumbrer les **électrons de valence** de tous les atomes de la molécule ou de l'ion.
2. Dessiner le **squelette** de la molécule en reliant les atomes les uns aux autres par une paire d'électrons; l'atome le moins électronégatif occupe la **place centrale**. (H, F sont toujours des atomes périphériques)
3. Compléter les **octets** des atomes liés à l'atome central.
4. Placer les électrons restants sur l'atome central.
5. Si les nombres d'électrons disponibles est insuffisant, introduire des **liaisons multiples** et attribuer les charges de l'ion.

Exemple



► **Atome périphérique** : lié seulement à un autre atome



► **Atome central** : lié à au moins deux autres atomes de la structure

Tutorial (Lewis structures)

<http://www.youtube.com/watch?v=ulyopnxjAZ8>

<http://www.kentchemistry.com/links/bonding/lewisdotstruct.htm>

10. Résumé

2.3. La théorie valence shell electron pair repulsion (VSEPR)

La méthode VSEPR

La molécule est symbolisée par:

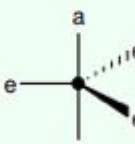
$A X_n E_p$

A : atome central

X : ligand, avec un nombre n

E : doublet électronique libre , de nombre p.

Sans la présence de paires non liantes, la molécule est symbolisée par: $A X_n$

n+p	Electron Pair Arrangement	Molecular Shape	Examples
2		linear 180°	AX ₂ linear BeCl ₂ , CO ₂
3		trigonal planar 120°	AX ₃ trigonal planar AEX ₂ bent BCl ₃ , CH ₃ ⁺ SnCl ₂ , NO ₂ ⁻
4		tetrahedral 109.5°	AX ₄ tetrahedral AEX ₃ pyramidal AE ₂ X ₂ bent CH ₄ , PO ₄ ³⁻ NH ₃ , ClO ₃ ⁻ H ₂ O, SeF ₂
5		trigonal bipyramidal 120° & 90°	AX ₅ trig bipyramid AEX ₄ "see saw" AE ₂ X ₃ T-shaped AE ₃ X ₂ linear PF ₅ , SeCl ₅ ⁺ SF ₄ , BrF ₄ ⁺ ClF ₃ , XeO ₃ ²⁻ XeF ₂ , ICl ₂ ⁻
6		octahedral 90°	AX ₆ octahedral AEX ₅ square pyramid AE ₂ X ₄ square planar SF ₆ , PCl ₆ ⁻ BrF ₅ , SF ₅ ⁻ XeF ₄ , IF ₄ ⁻

(A = central atom, X = terminal atom, E = lone pair)

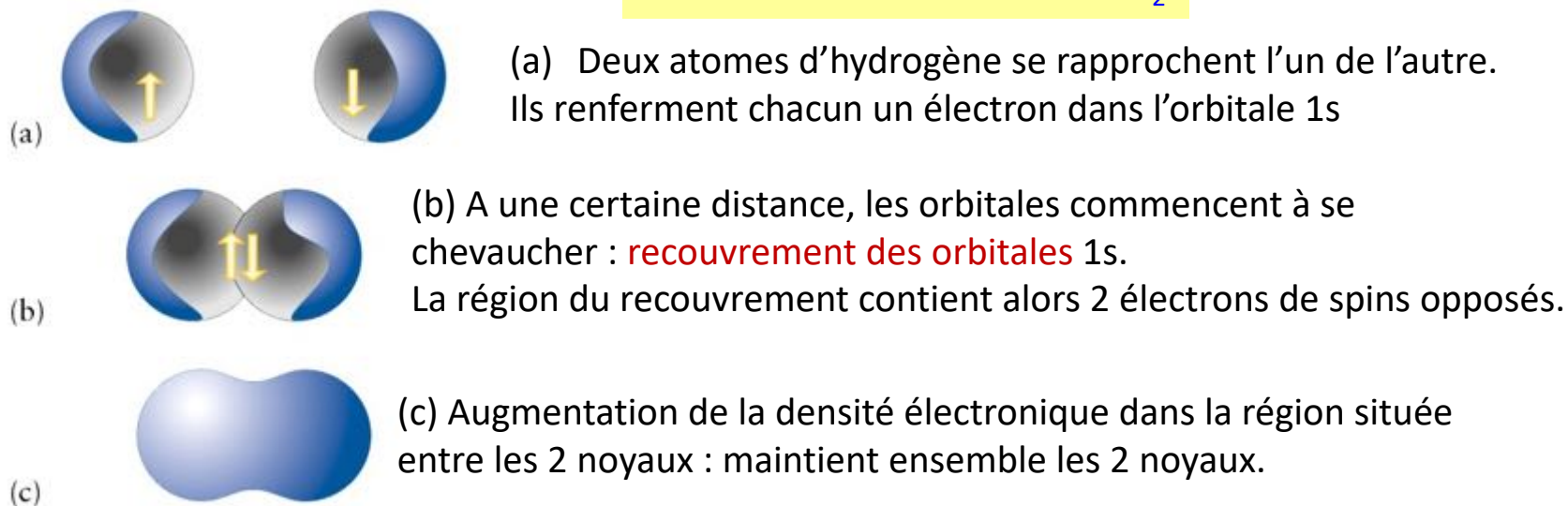
10. Résumé

2.5. Recouvrement des orbitales

Comment expliquer la formation de liaisons au niveau des orbitales?

Théorie de la liaison de valence: une liaison covalente résulte de la formation d'un doublet d'électrons de spins opposés dans la région du recouvrement de deux orbitales atomiques

Formation d'une molécule de H_2



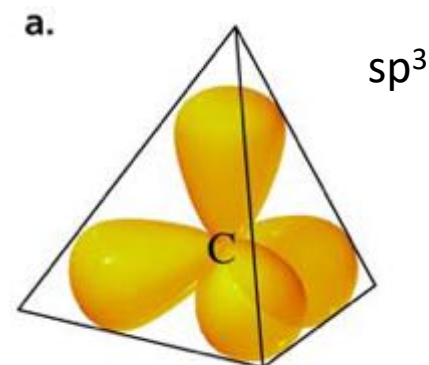
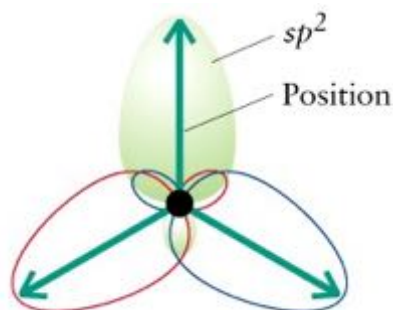
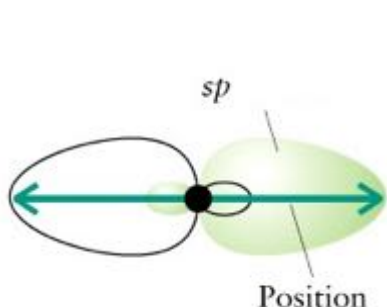
LES ELECTRONS CELIBATAIRES DES ATOMES PERMETTENT LA FORMATION DE LIAISONS CHIMIQUES

10. Résumé

2.6. L'hybridation sp^3

schémas principaux d'hybridation

- ➡ L'hybridation d'une orbitale s et d'une orbitale p conduit à deux orbitales hybridées sp
- ➡ L'hybridation d'une orbitale s et de deux orbitales p conduit à trois orbitales hybridées sp^2
- ➡ L'hybridation d'une orbitale s et de trois orbitales p conduit à quatre orbitales hybridées sp^3



Géométrie de quelques molécules simples

Nbre d'orbitales atomiques

Géométrie

Hybridation

2
3
4
5
6

linéaire
trigonal plan
tétraèdre
trigonal bipyramidal
octaédrique

sp
 sp^2
 sp^3
 sp^3d
 sp^3d^2

Formalisation du REPV

10. Résumé

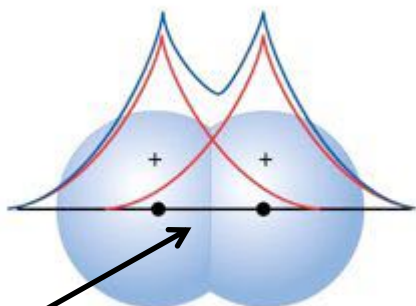
2.7. La théorie des orbitales moléculaires

Orbitale moléculaire : Combinaison linéaire d'orbitales atomiques

* Dans le cadre de ce cours on ne considère que les molécules diatomiques. L'analyse des molécules plus compliquées nécessite des calculs importants (ordinateur)

Molécule d'hydrogène (H_2)

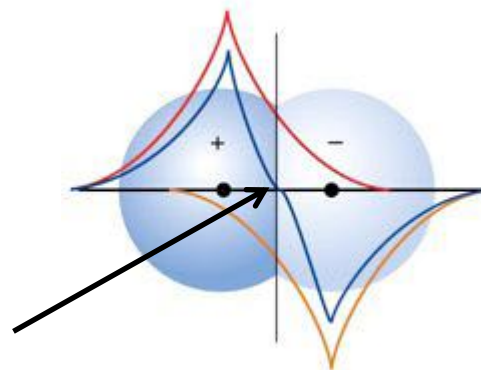
$$\Psi_s = H_a(1s) + H_b(1s)$$



Grande probabilité de présence des électrons

Energie plus basse que celle des orbitales atomiques => orbitale liante σ_{1s}

$$\Psi_{As} = H_a(1s) - H_b(1s)$$



Région d'amplitude diminuée

noeud

Energie plus élevée que celle des orbitales atomiques => orbitale anti-liante σ_{1s}^*

10. Résumé

2.7. La théorie des orbitales moléculaires

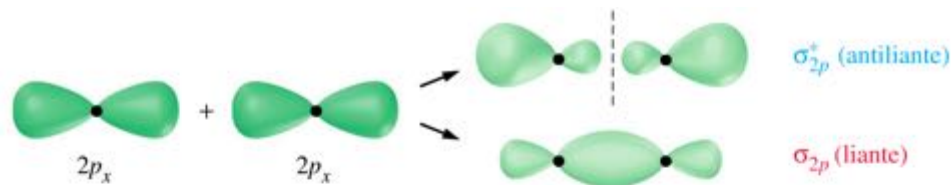
OM résultant de la combinaison des orbitales atomiques 2p

Importance de la symétrie:

Recouvrement

axial

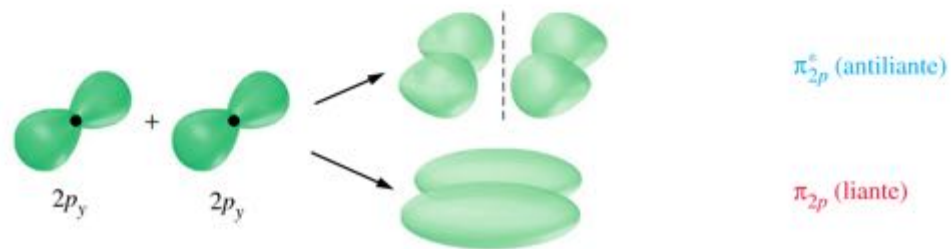
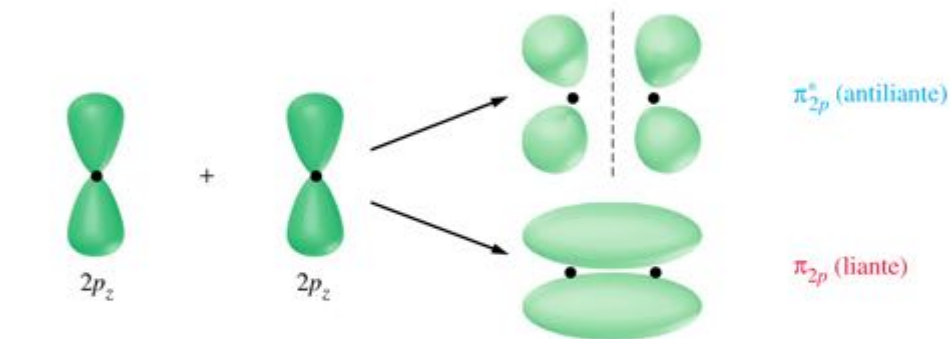
Liaison σ



Recouvrement

latéral

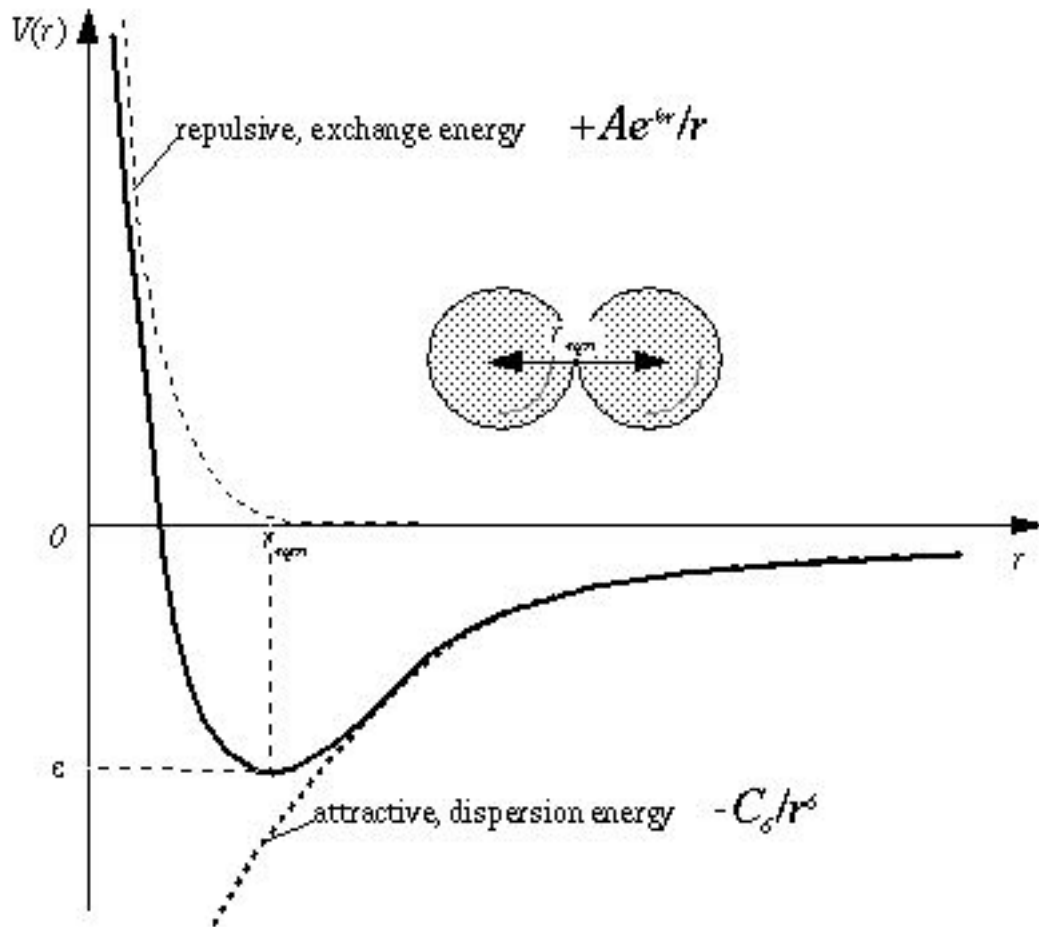
Liaison π



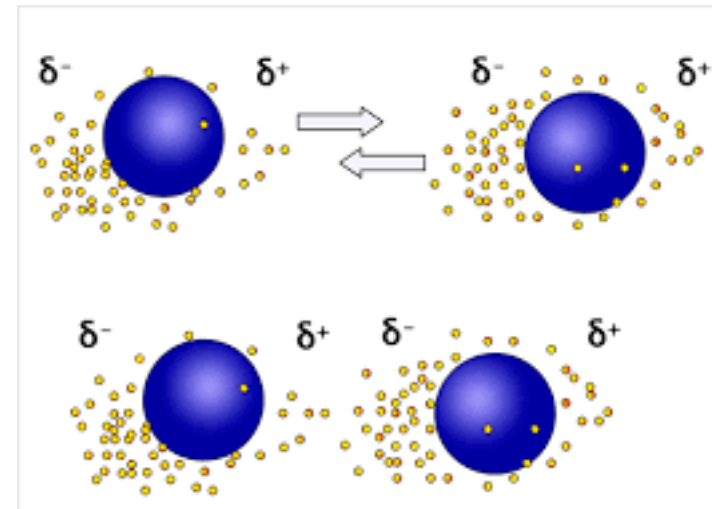
10. Résumé

2.8. Forces intermoléculaires

Force de Van der Waals, London



$$\left(P + \frac{n^2 \cdot a}{V^2}\right)(V - n \cdot b) = n \cdot R \cdot T$$

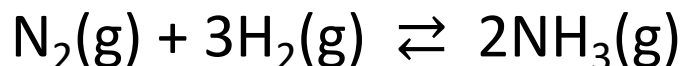


10. Résumé

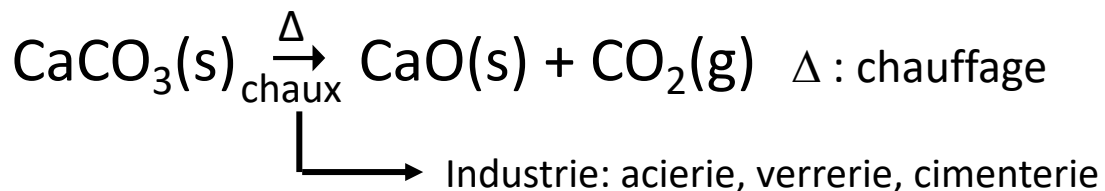
2.9.1. Classification des réactions

Par type de réaction

1) Equilibre (cas général, défini par thermodynamique)



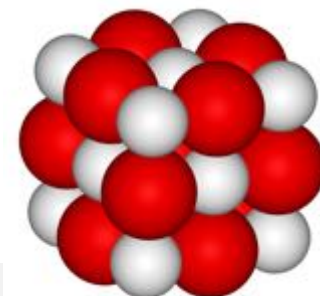
2) Réaction complète (équilibre déplacé)



L'oxyde de calcium, «chaux vive», est un produit obtenu par calcination du calcaire à 825 °C.

Loi de conservation de masse

Les coefficients stoechiométriques sont introduits pour **équilibrer** les réactions: même nombre d'atomes de chaque élément de part et d'autre de la flèche.



Par transformation chimique

- | | |
|---|---------------------|
| ➤ Transfert de protons | acide-base |
| ➤ Transfert d'électrons | oxydation-réduction |
| ➤ Fixation de ligands | complexation |
| ➤ Substitution, dissociation, précipitation.... | |

10. Résumé

2.10.8. Definition: Oxydant et réducteur

Oxydant (Ox): Espèce susceptible de capter des électrons (accepteur d'électrons).

Exemple: L'ion cuivre (II) Cu^{2+} peut capter 2 électrons pour donner un atome de cuivre Cu :



Réducteur (Red): Espèce capable de libérer des électrons (donneur d'électrons).

Exemple: Le métal Fe se transforme en ion Fe^{2+} en libérant 2 électrons :



Oxydant/Réducteur (Ox/Red): L'oxydant et le réducteur associés (oxydant/réducteur) forment le couple rédox.

Dans l'écriture d'un couple redox, l'oxydant est placé à gauche et séparé du réducteur par une barre oblique (Fe^{2+}/Fe)



10. Résumé

2.10.10. Règles définissant le degré d'oxydation (d.o.)

Dans un composé:

- L'atome le **plus électronégatif** est considéré comme **recevant les électrons**.
- Le **fluor** a toujours un d.o. égal à **-1**.
- Les **métaux alcalins** (Li, Na, etc.) ont toujours un d.o. égal à **+1**.
- Les **métaux alcalino-terreux** (Be, Mg, etc.) ont toujours un d.o. égal à **+2**.
- L'**hydrogène** possède dans la quasi-généralité des cas un d.o. égal à **+1**, à l'exception des hydrures de métaux où il a un d.o. de **-1**,
- L'**oxygène** a le plus souvent un d.o. égal à **-2**, à l'exception des peroxydes.
- Dans une **espèce** chimique **neutre** (molécule ou radical), **la somme des d.o.** des atomes **est nulle**. En revanche si le composé est chargé, cette somme est égale à la charge de l'ion.

10. Résumé

3. Thermodynamique

3.1. Thermodynamique classique

- 3.1.1. Histoire de la thermodynamique classique
- 3.1.2. Particularités de la thermodynamique chimique
- 3.1.3. Système, environnement, univers
- 3.1.4. Introduction fonction d'état
- 3.1.5. Définitions: Fonction d'état, Grandeurs, Equation d'état
- 3.1.6. Énergie interne

3.2. 1^{ère} principe de la thermodynamique

- 3.2.1. 1^{ère} principe pour un système fermé
- 3.2.2. Conséquences du 1^{ère} principe de la thermodynamique
- 3.2.3. Réaction à volume constant

3.3. Définition de l'Enthalpie H

- 3.3.1. Changements d'États à pression constante
- 3.3.2. Enthalpie de la Réaction
- 3.3.3. Enthalpie (molaire) standard de réaction ΔH_r^0

3.4. Méthodes pour calculer l'enthalpie d'une réaction ΔH_r

- 3.4.1. Méthode 1: Enthalpie standard de formation ΔH_f^0 [kJ/mol]
- 3.4.2. Enthalpies molaires standards ($p = 1$ bar) de formation à 298 K tabuler.
- 3.4.3. Calcul de l'enthalpie standard (molaire) de la réaction ΔH_r^0 [kJ/mol]

3.4.4. Méthode 2: Loi de Hess

3.4.5. Calcul de ΔH_r^0 par la loi de Hess

3.4.6. Méthode 3: Calcul de ΔH_r^0 par enthalpies de liaisons

3.4.7. Enthalpie de dissociation de liaison tabuler

3.4.8. Calcul de la combustion du glucose

3.5. Limitations du 1^{ère} principe de la thermodynamique

3.5.1. 1^{ère} Définition de l'Entropie S

3.5.2. 2^{ème} Définition de l'Entropie S

3.5.3. Confrontation

3.5.4. Calcul de l'entropie $S = k \cdot \ln(W)$

3.6. 2^{ème} principe de la thermodynamique

3.6.1. Entropies molaires standard

3.6.2. Processus endothermique

3.6.3. Estimation de changement de l'entropie dans une réaction

3.7. Prédiction de la spontanéité d'une réaction

3.7.1. Enthalpie libre (énergie de Gibbs)

3.7.2. Enthalpie libre standard ΔG^0

3.7.3. Spontanéité de réaction ($\Delta G^0 < 0$) et température

3.7.4. Thermodynamique de la pile à combustible H_2/O_2

10. Résumé

3. Thermodynamique

- 3.7.5. Transformation de l'énergie chimique en énergie électrique + thermique
- 3.7.6. L'énergie chimique en énergie électrique + thermique
- 3.7.7. Réaction chimique devient spontané
- 3.7.8. Thermodynamique «culinaire»
- 3.7.9. Calcul de l'enthalpie libre d'une réaction chimique

3.8. Enthalpie libre, potentiel chimique et l'équilibre

- 3.8.1. Relation entre ΔG , μ et Q , K
- 3.8.2. Relation entre $\Delta_r G$ et $\Delta_r G^0$
- 3.8.3. Enthalpie libre (énergie de Gibbs) et équilibre
- 3.8.4. La composition du mélange à l'équilibre dépend de $\Delta_r G^0$
- 3.8.5. $\Delta_r G$ pour des concentrations arbitraires

3.9. Description (cinétique) de l'équilibre chimique

- 3.9.1. Le coefficient d'activité d'une espèce i (γ_i)
- 3.9.2. Activité (a_i) d'un constituant i
- 3.9.3. Le quotient réactionnel Q
- 3.9.4. Evolution d'une réaction (traitement quantitatif)

3.10. La constante d'équilibre (K)

- 3.10.1. K en concentration et pression pour système homogène
- 3.10.2. Relations entre les différentes expressions de la constante d'équilibre
- 3.10.3. Equilibre hétérogène

3.11. L'équilibre chimique

- 3.11.1. Traitement qualitatif de l'équilibre (Principe de Le Châtelier)
- 3.11.2. Déplacement de l'équilibre par addition ou soustraction de réactif
- 3.11.3. Déplacement de l'équilibre par variation de pression
- 3.11.4. Déplacement de l'équilibre par variation de température
- 3.11.5. Traitement quantitative de l'équilibre
- 3.11.6. Variation de K avec la température (Equation Van't Hoff)
- 3.11.7. L'équation de Clausius-Clapeyron
- 3.11.8. L'équation Van't Hoff et de Clausius-Clapeyron

3.12. Déterminer de l'équilibre d'une réaction en fonction de la température (T) à pression constante

- 3.12.1. La constante d'équilibre (K) en fonction de la pression partielle
- 3.12.2. La constante d'équilibre (K) en fonction de la température
- 3.12.3. Calcul numérique $\Delta H(T)$ et $\Delta S(T)$
- 3.12.4. Déterminer la pression partielle d'équilibre à la température (T)
- 3.12.5. Équilibre en fonction de la température (T)

10. Résumé

3.2. 1^{ère} principe de la thermodynamique

U(énergie interne) = somme de toutes les énergies

$\Delta U_{\text{système}} = Q + W$ (U est une fonction d'état mais pas Q ni W)

ΔU ne dépend pas du chemin entre l'état initial et final contrairement à la chaleur Q et au travail W

Chaleur fournie à un système + le travail réalisé sur un système = augmentation de l'énergie interne d'un système

En considérant l'environnement, on peut écrire les 2 corollaires suivants:

Corollaire 1: Conservation de l'énergie

$$\Delta U_{\text{environnement}} = -Q - W$$

chaleur fournie à l'environnement par le système et le travail fait par le système sur l'environnement

Corollaire 2:

$$\Delta U_{\text{univers}} = \Delta U_{\text{système}} + \Delta U_{\text{environnement}} = 0$$

L'énergie de l'univers est constante (l'énergie interne de tout système isolé est constante)

10. Résumé

3.3. Définition de l'Enthalpie H

Les réactions chimiques sont étudiées plutôt à **pression constante** (1bar).

A pression constante, un travail $W = -p \cdot \Delta V$ est fourni (perdu) par le système (ce travail est compté négativement lorsque le volume augmente d'où le signe négatif).

$W = -p \cdot \Delta V$: énergie perdue par le système sous forme de travail lorsque V augmente

Definition de l'enthalpie H (fonction d'état)

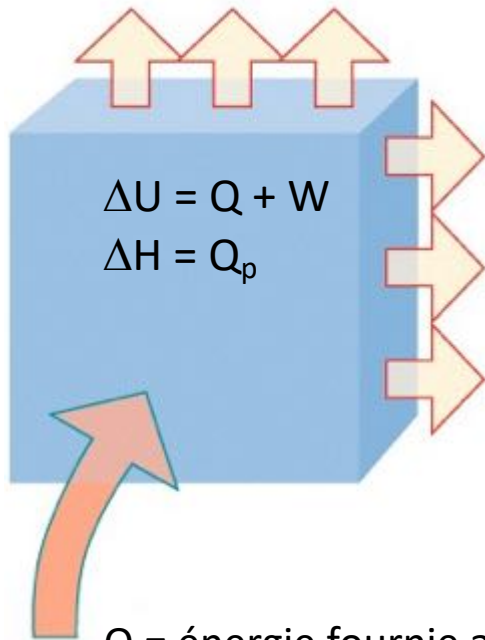
$$H = U + p \cdot V \text{ (pression externe, volume du système)}$$

$$\Delta H = \Delta U + p \cdot \Delta V \text{ (pour } \Delta p = 0 \text{)}$$

$$\text{avec } \Delta U = W + Q = -p \cdot \Delta V + Q \quad (\text{premier principe})$$

$$\text{donc } \Delta H = Q_p$$

La variation d'enthalpie du système ΔH est égale à la chaleur Q_p fournie au système, à pression constante.



Q = énergie fournie au système sous forme de chaleur

10. Résumé

3.5. Limitations du 1^{ere} principe de la thermodynamique

3.5.1. 1^{ere} Définition de l'Entropie S

Variation d'entropie

Pour un système dans lequel une quantité de **chaleur Q** est échangée de manière réversible, à la température T:

$$\Delta S = \frac{Q_{rev}}{T}$$

3.5.2. 2^{eme} Définition de l'Entropie S

Cet effet devient très important si le **nombre de configurations** est grand

$$S = k \cdot \ln(W)$$

W = nombre de configurations énergétiquement équivalentes

$$k = 1.38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K} = R/N_A$$

processus spontané $\Delta S > 0$ = processus irréversible → désordre augmente

10. Résumé

3.6. 2^{ème} principe de la thermodynamique

Réactifs (R) → Produits (P)

$$\Delta S_r^0 = \sum n_P (S^0)_P - \sum n_R (S^0)_R$$

En J/(K mol), n = coefficient stoechiométrique
 S^0 = entropie molaire standard

3^{ème} principe de la thermodynamique

L'entropie d'une substance pure, parfaitement cristalline (ordre parfait) est nulle à zéro K.

➡ L'entropie est définie selon une échelle absolue (contrairement à l'énergie interne et à l'enthalpie)

$S^0(\text{gaz}) \gg S^0(\text{liquides, solides})$

➡ Dans une réaction, une variation du nombre de moles gazeuses prédomine, en général, sur toute autre variation d'entropie.

Entropies molaires standard (25°C)

Substance	S_m^0 J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹
GASES	
ammonia, NH ₃	192.4
carbon dioxide, CO ₂	213.7
hydrogen, H ₂	130.7
nitrogen, N ₂	191.6
oxygen, O ₂	205.1
LIQUIDS	
benzene, C ₆ H ₆	173.3
ethanol, C ₂ H ₅ OH	160.7
water, H ₂ O	69.9
SOLIDS	
calcium oxide, CaO	39.8
calcium carbonate, CaCO ₃ [*]	92.9
diamond, C	2.4
graphite, C	5.7
lead, Pb	64.8

10. Résumé

3.7. Prédiction de la spontanéité d'une réaction

Enthalpie libre (énergie de Gibbs)

$$\Delta S_{\text{univers}} = \Delta S_{\text{système}} + \Delta S_{\text{environnement}} > 0 \quad \text{réactions spontanées}$$

Pour un système à **pression externe et température de l'environnement constantes**:

$$\Delta S_{\text{environnement}} = \frac{-\Delta_r H^0}{T}$$

Donc
$$\Delta S_{\text{univers}} = \Delta S_r^0 + \frac{-\Delta_r H_r^0}{T}$$



on peut calculer la variation totale d'entropie à partir de données ne concernant que le système seul.

$$-T\Delta S_{\text{univers}} = \Delta H_r^0 - T\Delta S_r^0$$



On peut prévoir la spontanéité d'une réaction en étudiant la **variation d'enthalpie libre du système**

$$\Delta_r G^0 = -T \cdot \Delta S_{\text{univers}} \quad \text{variation d'enthalpie libre (unités: J/mol)}$$

G: enthalpie libre,
énergie de Gibbs

$$\Delta_r G^0 = \Delta H_r^0 - T \cdot \Delta S_r^0$$

$$\Delta_r G^0 < 0$$



Processus spontané

$$\Delta_r G^0 > 0$$



Processus non spontané

Le processus inverse est spontané

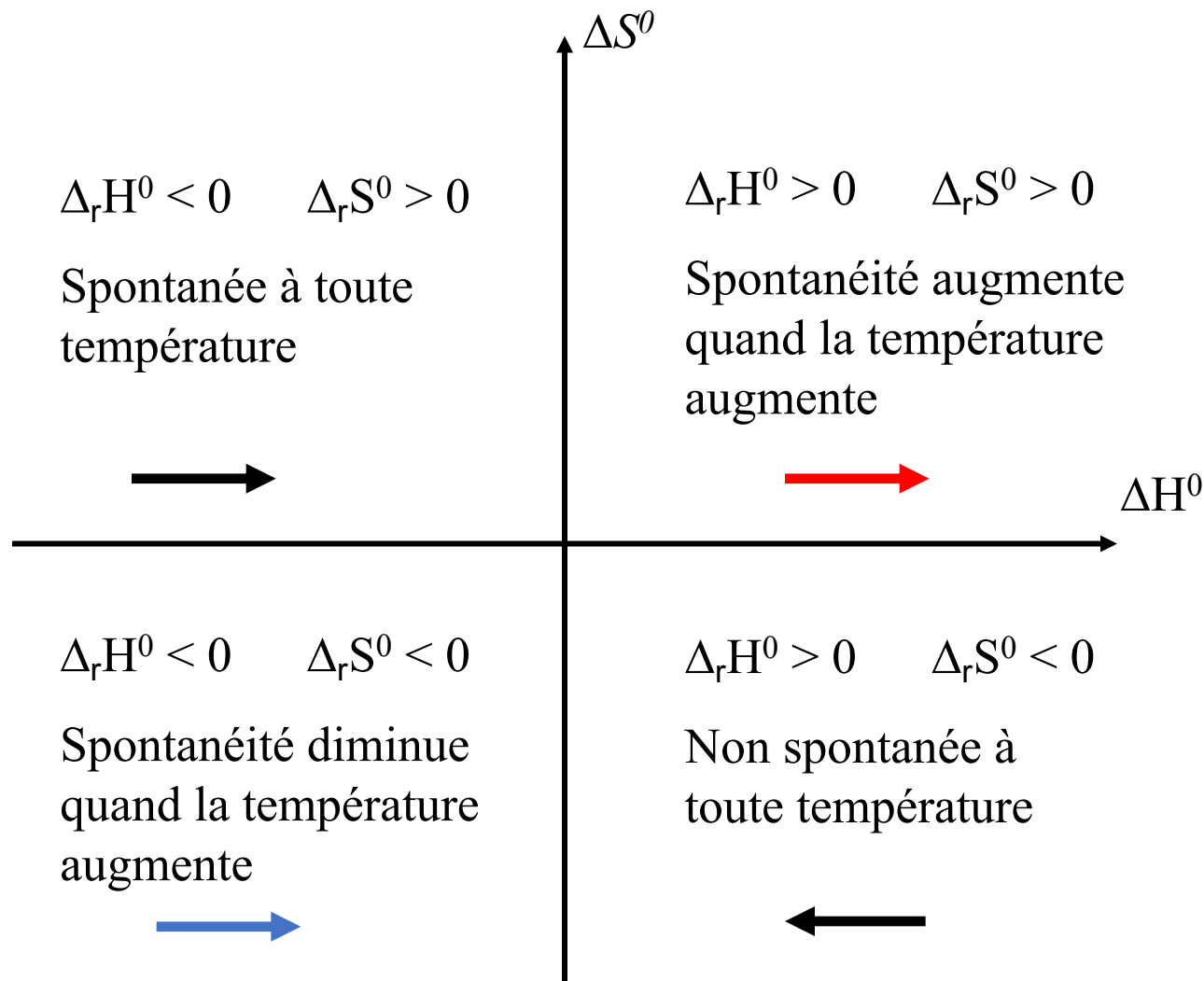
10. Résumé

3.8. Enthalpie libre, potentiel chimique et l'équilibre

3.8.1. Spontanéité de réaction ($\Delta G^0 < 0$) et température

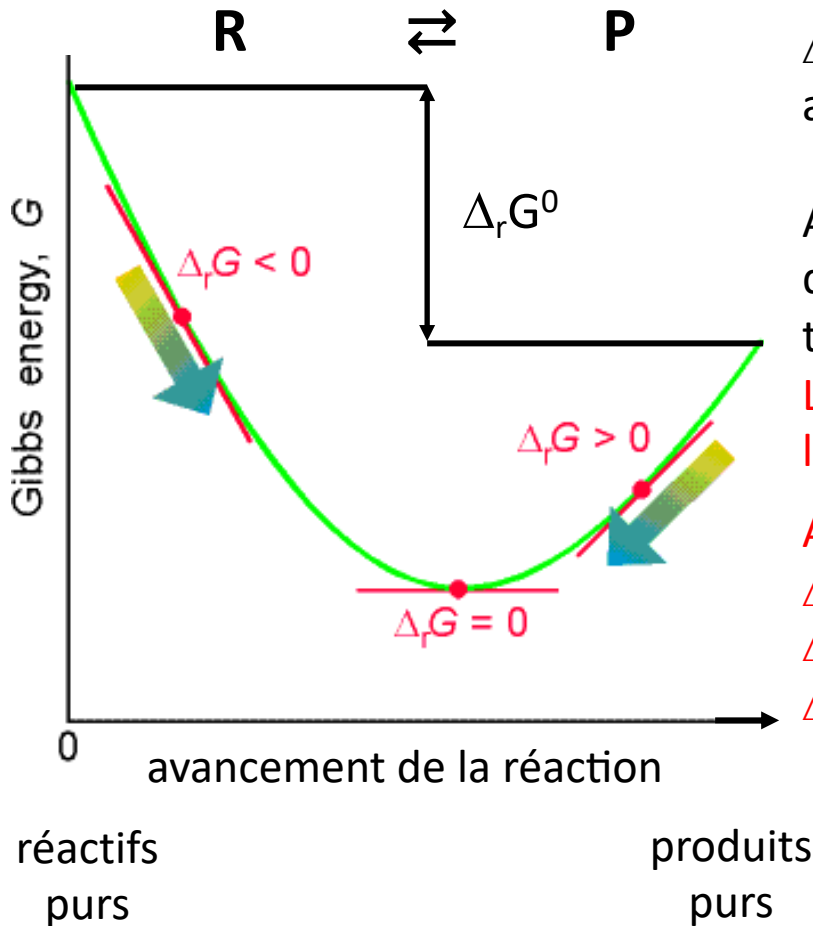
$$\Delta_r G^0 = \Delta_r H^0 - T \cdot \Delta_r S^0$$

Hypothèse: $\Delta_r H^0$, $\Delta_r S^0$
varient peu avec la
température



10. Résumé

3.8.3. Enthalpie libre (énergie de Gibbs) et équilibre



$\Delta_r G^0$: Variation de G pour passer des réactifs purs aux produits purs dans des conditions standards

Au cours de la réaction, nous avons un mélange de réactifs et de produits qui change au cours du temps. $\Delta_r G$ varie au cours de la réaction.

L'entropie du mélange explique la baisse de $\Delta_r G$ et la présence d'un équilibre

A pression et température constante,

$\Delta_r G < 0$, le processus R vers P est spontané

$\Delta_r G > 0$, le processus inverse (P vers R) est spontané

$\Delta_r G = 0$, équilibre R, P

$$\Delta_r G^0 = -R \cdot T \cdot \ln(K)$$

La réaction a tendance à évoluer vers le **point d'enthalpie libre minimum**: composition à l'équilibre

10. Résumé

3.9. Description (cinétique) de l'équilibre chimique

$$\Delta_r G = \Delta_r G^0 + R \cdot T \cdot \ln(Q)$$

A l'équilibre $Q = K$ et $\Delta_r G = 0$

$$\Delta_r G = R \cdot T \cdot \ln\left(\frac{Q}{K}\right)$$

$$\Delta_r G^0 = -R \cdot T \cdot \ln(K)$$

Prévision de l'évolution (pour un mélange donné): on compare Q et K

$Q < K$: $\Delta_r G < 0$

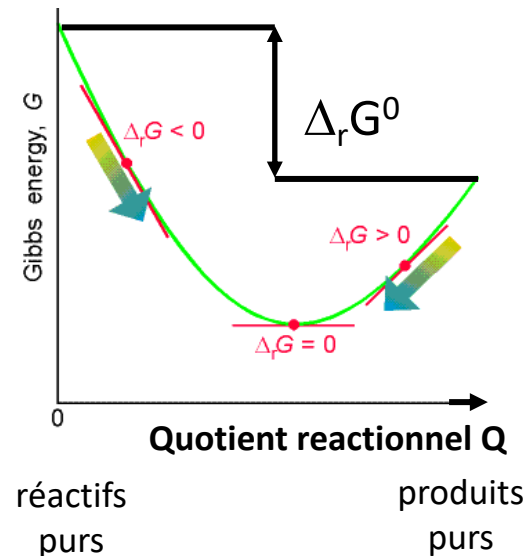
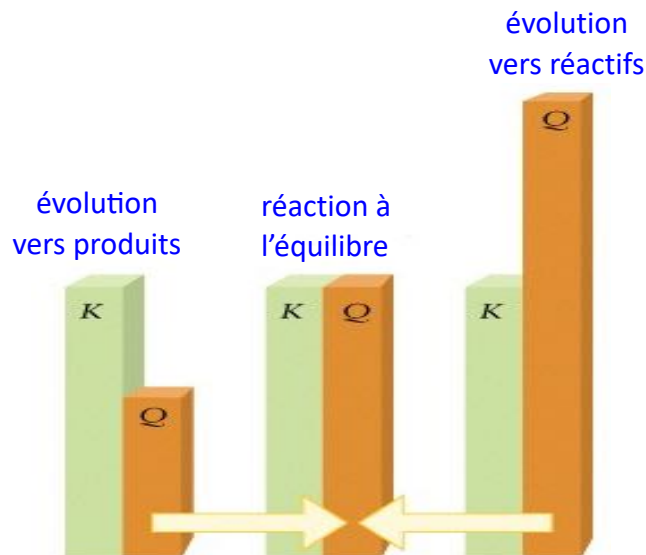
évolution vers la formation de produits

$Q > K$: $\Delta_r G > 0$

évolution en sens inverse

$Q = K$: $\Delta_r G = 0$

composition à l'équilibre, pas d'évolution



10. Résumé

3.11.8. L'équation Van't Hoff et de Clausius-Clapeyron

$$\Delta_r G^0 = \Delta_r H^0 - T \cdot \Delta_r S^0 = -R \cdot T \cdot \ln(K(T)) \quad \text{A l'équilibre, à la température } T$$

$$\frac{d \ln(K(T))}{dT} = - \frac{\Delta_r H^0}{R \cdot T^2} \quad \text{Equation de Van't Hoff}$$

version différentielle (p = const.)

Pour 2 températures T_1 et T_2 :

$$\ln\left(\frac{K(T_2)}{K(T_1)}\right) = \frac{\Delta_r H^0}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) \quad \text{Equation de Van't Hoff}$$

version intégrale (p = const.)

$$K(T_1) = \frac{p_1}{p_0} \quad \text{et} \quad K(T_2) = \frac{p_2}{p_0}$$

$$\ln\left(\frac{p_2}{p_1}\right) = \frac{\Delta H_{\text{vap}}^0}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) \quad \text{Eq. de Clausius-Clapeyron}$$

10. Résumé

4. Acides et bases

4.1. Équilibres chimiques

- 4.1.1. Définition des acides et des bases selon Arrhénius
- 4.1.2. Définition plus générale des acides et des bases (Bronsted-Lowry, 1923)
- 4.1.3. Les acides et les bases de Lewis
- 4.1.4. Constante d'acidité et de basicité
- 4.1.5. Autoprotolyse de l'eau
- 4.1.6. Force relative des paires acide-base conjuguées
- 4.1.7. Échelle pH

4.2. Traitement quantitatif

- 4.2.1. pH d'une solution d'acide fort
- 4.2.2. pH d'une solution d'acide faible
- 4.2.3. Degré de dissociation d'un acide (base) faible
- 4.2.4. pOH d'une solution basique forte
- 4.2.5. pOH d'une solution basique faible
- 4.2.6. Sels dans l'eau : analogue au point 4.2.2. ou 4.2.4.

4.3. Solution tampon

- 4.3.1. Solution tampon: Acide/sel: $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$
- 4.3.2. Calcul du pH d'une solution tampon
- 4.3.3. Calcul du pH d'une solution tampon avec du NaOH
- 4.3.4. Exemple des solutions tampons

4.4. Titrage

- 4.4.1. Titrage d'un acide fort par une base forte
- 4.4.2. Titrage d'un acide faible par une base forte
- 4.4.3. Titrage de base avec acide fort

4.5. Acides polyprotiques

10. Résumé

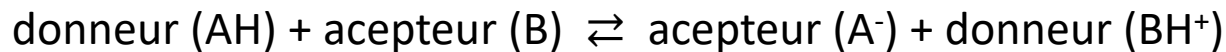
4.1.2. Définition des acides et des bases (Bronsted-Lowry)

Acide → donneur de protons $HA \rightarrow A^- + H^+$

Base → accepteur de protons $B + H^+ \rightarrow BH^+$

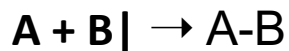
La définition de Brønsted-Lowry s'applique donc aussi dans les milieux non aqueux.

Une réaction acide/base est une réaction d'échange de protons entre deux couples donneur/accepteur.



4.1.3. Les acides et les bases de Lewis

Une **base de Lewis** est une substance **qui peut donner un doublet d'électrons**. Un **acide de Lewis** est une substance **qui peut recevoir un doublet d'électron**.



A: Acid de Lewis

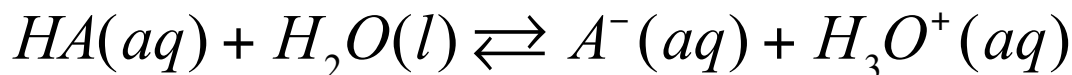
B|: Base de Lewis

10. Résumé

4.1.4. Constante d'acidité et de basicité

➡ Les équilibres de transfert de proton sont décrits par des constantes d'équilibre K_a , K_b .

Pour un acide HA en solution aqueuse:



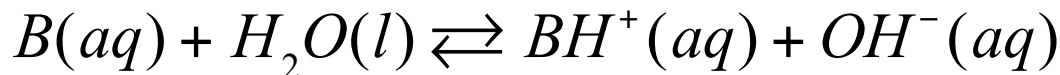
Pour une solution suffisamment diluée, l'activité de H_2O est égale à 1, donc :

constante d'acidité (HA / A⁻)

$$K_a = \frac{([A^-] / 1 \text{ molL}^{-1}) ([H_3O^+] / 1 \text{ molL}^{-1})}{[HA] / 1 \text{ molL}^{-1}} \quad pK_a = -\log K_a$$

Pour une base B en solution aqueuse:

$$\Delta_r G^0 = -RT \ln K_a = 2.303 \cdot RT \cdot pK_a$$



constante de basicité (B / BH⁺)

$$K_b = \frac{([BH^+] / 1 \text{ molL}^{-1}) \cdot ([OH^-] / 1 \text{ molL}^{-1})}{[B / 1 \text{ molL}^{-1}]} \quad pK_b = -\log K_b$$

10. Résumé

4.1.7. Échelle pH

Acidité **pH = $-\log(a_{H^+})$ en général**

Molarité des ions H^+ , échelle logarithmique

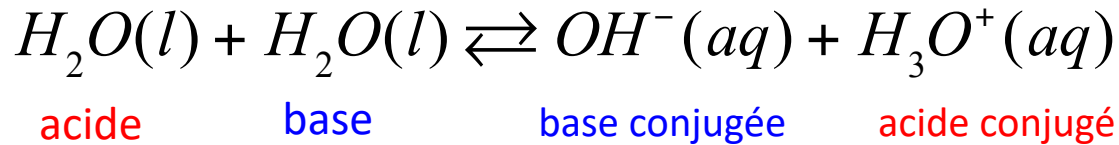
$$pH = -\log([H^+]/1M)$$

pour des concentrations faibles

$$pOH = -\log([OH^-]/1M)$$

4.1.5. Autoprotolyse de l'eau

Réaction d'autoprotolyse de l'eau:



$$\rightarrow K_e = \frac{a(H_3O^+) \cdot a(OH^-)}{a(H_2O)^2} = \frac{a(H_3O^+) \cdot a(OH^-)}{1 \text{ M}^2} = 10^{-14}$$

(activité de l'eau ~ 1 ; liquide pur)

produit ionique de l'eau $pK_e = -\log(K_e) = 14$ à $T = 25^\circ \text{ C}$

Dans l'eau pure à 25° C : $[H_3O^+] = [OH^-] \cong 10^{-7}M$

La concentration en ions H_3O^+ et OH^- est très basse dans l'eau pure.

→ faible conductivité de l'eau distillée

10. Résumé

4.2. Traitement quantitatif des équilibres acide–base dans l'eau

Acid dans l'eau



Autoprotolyse de l'eau



4 équations: K_a , K_e , concentration initiale d'acide c_a donnée; H^+ , OH^- , HA , A^- cherchés

1) Equilibre dissociation: $\frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = K_a$

2) Autoprotolyse de l'eau: $[\text{H}^+][\text{OH}^-] = K_e = 10^{-14}$

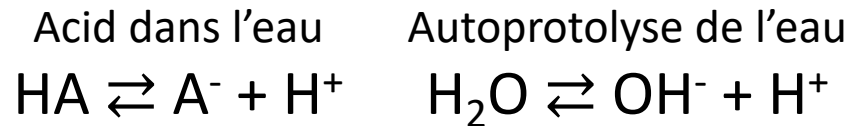
3) Bilan des masses (conservation de masse): $[\text{HA}] + [\text{A}^-] = [\text{HA}]_0 = c_a$

4) Electroneutralité (conservation de charge): $[\text{H}^+] - [\text{OH}^-] - [\text{A}^-] = 0$

Remarque par souci de simplicité, on exprime ici K_a et K_e à partir des concentrations des espèces chimiques. Pour retrouver les constantes d'équilibre adimensionnelles, il faut diviser chaque concentration par 1 M.

10. Résumé

4.2.1. pH d'une solution d'un acide fort



Soit une solution diluée d'un acide fort:
 $K_a \gg 1$, dissociation complète, c_A

1) Equilibre dissociation: $\frac{[H^+][A^-]}{[HA]} = K_a$

2) Autoprotolyse de l'eau: $[H^+][OH^-] = K_e = 10^{-14}$

$HA \ll [A^-]$, HA négligeable dans le cas d'un acide fort, $[A^-] = C_A$ (approximativement)

3) Bilan des masses (conservation de masse): $[HA] + [A^-] = [HA]_0 = c_a$

4) Electroneutralité (conservation de charge): $[H^+] - [OH^-] - [A^-] = 0$

D'après équation 3: $[A^-] = [HA]_0 = c_a$ avec $[HA] = 0$

D'après équation 4: $[H^+] = [A^-] + [OH^-] = c_a + [OH^-]$

D'après équation 2: $[OH^-] = K_e/[H^+]$ on obtient $[H^+] = c_a + (K_e/[H^+])$

ou $[H^+]^2 - c_a \cdot [H^+] - K_e = 0$

Et finalement on trouve $[H^+] = \frac{c_a}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{c_a}{2}\right)^2 + K_e}$, $\left(\frac{c_a}{2}\right)^2 \gg K_e \quad [H^+] = c_a$

10. Résumé

4.2.2. pH d'une solution d'un acide faible

Soit une solution aqueuse diluée d'un acide faible HA. Concentration initiale $[HA]_0 = c_a$



Exemple: c_a M solution de HA: CH_3COOH : $pK_a = 4.75$ dissociation

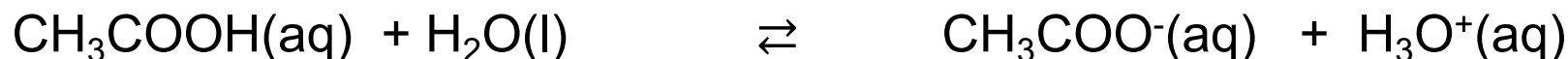
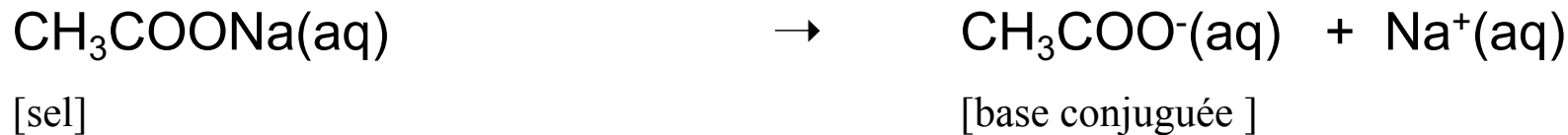
	HA	H_3O^+	A^-
Concentration initiale	c_a	0	0
Variation des concentrations	-x	+x	+x
Concentration finale	$c_a - x$	x	x

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} = \frac{x^2}{c_a - x} \quad x_{1,2} = -\frac{K_a}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{K_a}{2}\right)^2 + c_a \cdot K_a}$$

$$x^2 + x \cdot K_a - c_a \cdot K_a = 0 \quad x = -\frac{K_a}{2} + \sqrt{\left(\frac{K_a}{2}\right)^2 + c_a \cdot K_a} \approx \sqrt{c_a \cdot K_a} \quad \text{pour } c_a \gg K_a$$

10. Résumé

4.3.1. Solution tampon: Acide/sel: $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$



Init.	C_a	C_b	0
Modif.	-x	x	x
Equil.	$C_a - x$	$C_b + x$	x

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{(c_b + x) \cdot x}{(c_a - x)}$$

$$\text{pour } x \ll c_a, c_b \longrightarrow K_a = x \frac{c_b}{c_a}$$

*Pour $x \ll C_a, C_b$; x peut être négligé dans l'expression de la constante d'équilibre

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log\left(\frac{c_b}{c_a}\right) \quad (\text{Equation de Henderson-Hasselbalch})$$

10. Résumé

5. Electrochimie

5.1. Réaction de transfert d'électrons (réaction réduction – oxydation)

5.2. Degrés d'oxydation D.O. des éléments

5.3. Cellule galvanique

5.3.1. Notation pour une cellule galvanique (pile)

5.4. Force électromotrice (tension) d'une pile

5.4.1. Potentiel standard d'électrode, E^0 (Volt)

5.4.2. Potentiel standard ΔE^0 et constante d'équilibre K

5.4.3. Potentiel standard d'électrode, E^0 (Volt)

5.4.5. Mesure du potentiel standard du couple redox Zn^{2+}/Zn

5.4.6. Potentiel standard ΔE^0 d'une cellule galvanique (pile Daniell)

5.4.7. Potentiels standard d'électrode, E^0

5.4.8. Effet de la concentration des réactifs

5.5. Mesures de pH

5.6. Equation de Nernst

5.6.1. Equation de Nernst pour une pile

5.6.2. Equation de Nernst pour une demi-pile

5.7. Loi de Faraday

5.8. Application

5.8.1. Pile de concentration

5.8.2. Electrolyse

5.8.3. Electrolyse: production d'aluminium

5.8.4. Electrolyse: production de l'hydrogene

5.8.5. Pile à combustible H_2-O_2

5.8.6. Bilan énergétique

5.9. Différent Pile

5.10. Corrosion

5.10.1. Mécanisme de la corrosion

5.10.2. La corrosion du fer

5.10.3. Corrosion de contact

5.10.4. La protection de la corrosion

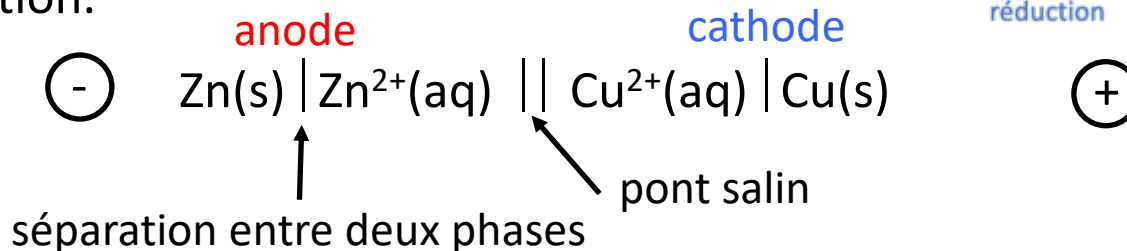
10. Résumé

5. Electrochimie

5.3. Cellule galvanique

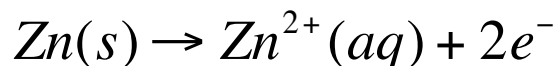
Notation pour une cellule galvanique (pile)

On place l'électrode négative (anode) à gauche, par convention.



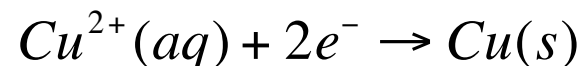
Déf.: Anode

réaction anodique = oxydation



Déf.: Cathode

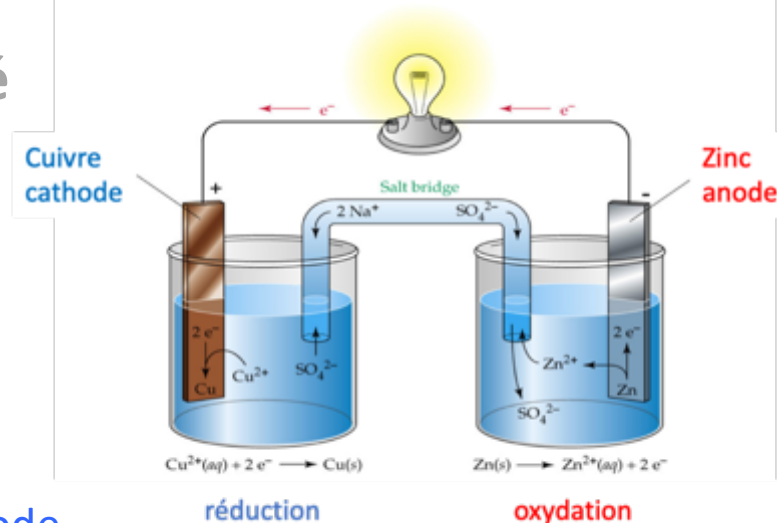
réaction cathodique = réduction



5.4.1. Potentiel standard d'une pile ΔE^0 (Volt)

$$\Delta_r G^0 = -z \cdot F \cdot \Delta E^0 \quad \left[\frac{\text{C}}{\text{mol}} \cdot \text{V} = \frac{\text{C}}{\text{mol}} \cdot \frac{\text{J}}{\text{C}} = \text{J} / \text{mol} \right]$$

$$\Delta E^0 = E^0(\text{cathode}) - E^0(\text{anode})$$

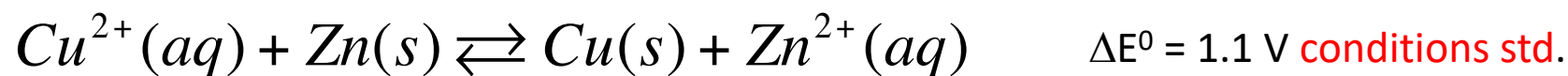


10. Résumé

5.6. Equation de Nernst

5.6.1. Equation de Nernst pour une pile

Pendant l'utilisation d'une pile, sa tension diminue. C'est parce que les concentrations des réactifs et produits des couples redox changent.



Calcul de la f.é.m. aux conditions non standards:

$$\Delta G_r = \Delta G_r^0 + RT \ln Q \quad \text{avec:} \quad \begin{aligned} \Delta G_r &= -zF \Delta E \\ \Delta G_r^0 &= -zF \Delta E^0 \end{aligned}$$

$$\Delta E = \Delta E^0 - \frac{RT}{zF} \ln Q \quad Q = \frac{a(R_1) \cdot a(O_2)}{a(O_1) \cdot a(R_2)} \equiv \frac{[R_1][O_2]}{[O_1][R_2]} \quad \text{quotient de réaction Q:}$$

L'équation de Nernst

$$\text{À l'équilibre: } Q=K \quad \text{avec:} \quad \frac{RT}{zF} \ln K = \Delta E^0 \quad \rightarrow \Delta E=0$$

Quand la réaction redox atteint l'équilibre: $\Delta E = 0$, la pile est "plate".

10. Résumé

5.7. Loi de Faraday

Le nombre de moles n de produit formé par un courant électrique est stoechiométriquement équivalent au nombre de moles d'électrons fourni.

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

$$Q = I \cdot t = n \cdot z \cdot F = m / M \cdot z \cdot F$$

$$n = \frac{I \cdot t}{z \cdot F}$$

n : nombre de moles du produit

Constante de Faraday F :

$$F = e^- \cdot N_A = 96485 \text{ Coulombs}/(\text{mol électrons})$$

I : courant [A]

t : temps [s]

z : nombre d'électrons transférés pour former le produit



10. Résumé

6. Cinétique chimique

6.1. Vitesse de réaction

6.1.1. Loi de vitesse: influence de la stoechiométrie

6.1.2. Réactions d'ordre zéro

6.1.3. Réactions d'ordre 1

6.1.4 Temps de demi-réaction (demi-vie) $t_{1/2}$

6.1.5. Réactions d'ordre 2

6.1.6. Temps de demi-réaction (ordre 2)

6.2 Résumé des ordres de réaction 0, 1, 2

6.3. Déterminer les ordres de réaction

6.3.1. Méthode des vitesses initiales

6.3.2. Méthode des réactifs en excès

6.4. Influence de la température sur la vitesse de réaction

6.4.1. Energie d'activation E_a

6.4.2. Interprétation de l'énergie d'activation

6.4.3. Efficacité des collisions

6.4.4. Influence de la température: énergie d'activation

6.5. Mécanismes des réactions chimiques

6.6. Réactions en plusieurs étapes (multi-étapes)

6.6.1. Réactions successives

6.7. Catalyseur d'une réaction

6.7.1. La catalyse hétérogène

6.8. Procédé Haber -Bosch

6.8.1. Conversion et vitesse procédé Haber -Bosch

6.8.2. Catalyseur: synthèse de l'ammoniac

6.8.3. Mécanisme de la synthèse catalysée d'ammoniac (NH_3)

6.8.4. Validation du modèle cinétique

6.8.5. Biosynthèse de l'ammoniac: nitrogénase bactérienne

6.9. Catalyse enzymatique

6.9.1. Cinétique enzymatique

6.9.2. Relation de Michaelis - Menten

10. Résumé

6.1. Vitesse de réaction

A volume constant, on définit la vitesse d'une réaction chimique v par la **dérivée de la concentration** de l'un des produits par rapport au temps.

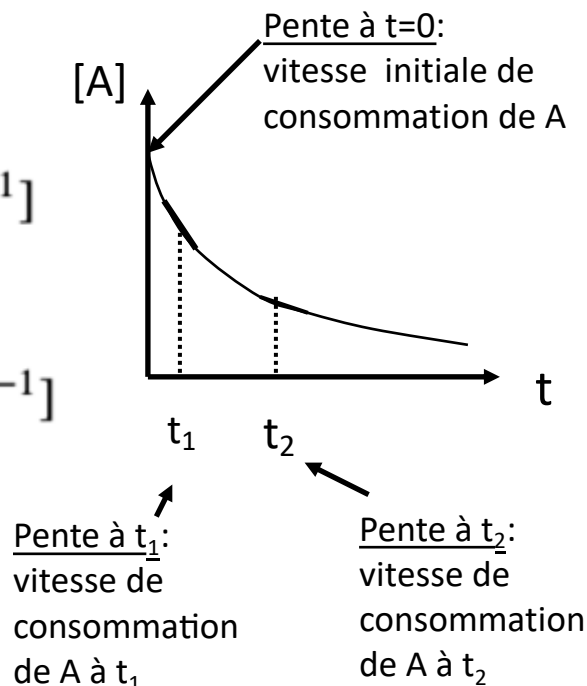


Vitesse de **consommation** de A: $v_A = -\frac{d[A]}{dt} \quad [mol \cdot l^{-1} \cdot s^{-1}]$

Vitesse de **production** de M: $v_M = +\frac{d[M]}{dt} \quad [mol \cdot l^{-1} \cdot s^{-1}]$

Vitesse de **réaction (à volume constant)**:

$$v = -\frac{1}{n_A} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{n_B} \frac{d[B]}{dt} = +\frac{1}{n_M} \frac{d[M]}{dt} = +\frac{1}{n_N} \frac{d[N]}{dt} \quad [mol \cdot l^{-1} \cdot s^{-1}]$$



10. Résumé

6.2 Résumé des ordres de réaction 0, 1, 2

0 ordre: $A \longrightarrow$ Produits

1 ordre: $A \longrightarrow$ Produits

2 ordre: $2A \longrightarrow$ Produits

Ordre global de réaction	Unités de k
Zéro	$\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
Un	s^{-1}
Deux	$\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
Trois	$\text{L}^2 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$

Loi de vitesse	ordre	loi intégrée	forme linéaire
$-\frac{d[A]}{dt} = k$	0	$[A]_t = [A]_0 - kt$	$[A]_t = [A]_0 - kt$
$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]$	1	$[A]_t = [A]_0 e^{-kt}$	$\ln[A]_t = \ln[A]_0 - kt$
$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]^2$	2	$[A]_t = \frac{[A]_0}{1 + kt[A]_0}$	$\frac{1}{[A]_t} = \frac{1}{[A]_0} + kt$

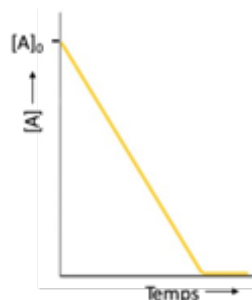
10. Résumé

6.3. Déterminer les ordres de réaction

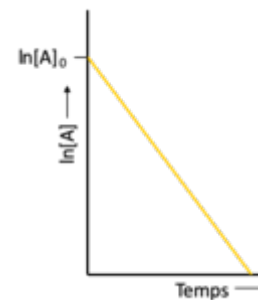
1. Réactions avec un réactif:



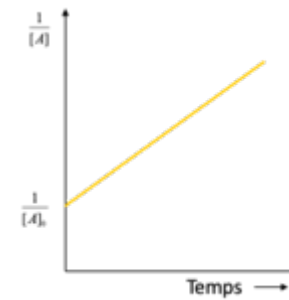
- graphes de $[A]$, $\ln [A]$, $1/A$ vs t



$$\tau_{1/2} = \frac{1}{2k} \cdot [A]_0$$



$$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$$



$$\tau_{1/2} = \frac{1}{k[A]_0}$$

- temps de demi-vie $t_{1/2}$

2. Réactions avec plusieurs réactifs:



- Méthode des vitesses initiales
- Méthode des réactifs en excès

10. Résumé

6.4. Influence de la température sur la vitesse de réaction

La "constante" de vitesse k varie fortement avec la température $k = k(T)$

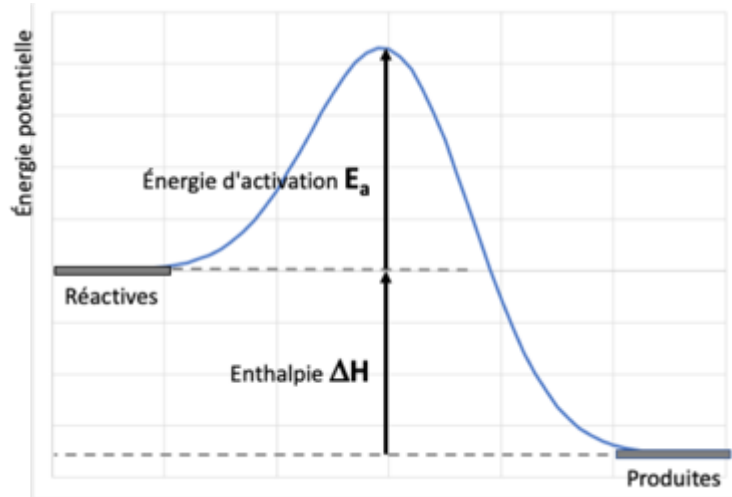
En 1889 Svante Arrhenius proposa l'équation suivante:

$$k = A_f e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

$$\ln k = \ln A_f - \frac{E_a}{RT}$$

pour deux températures:

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$



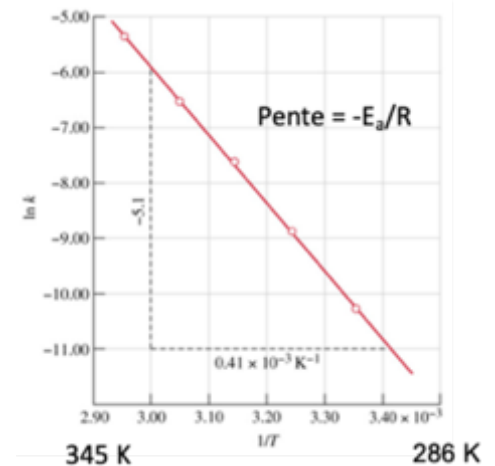
A_f et E_a
indépendants de T

A_f = facteur de fréquence

E_a = énergie d'activation (J mol^{-1})

R = constante de gaz parfait

T = température absolue (K)



10. Résumé

6.6. Réactions en plusieurs étapes (multi-étapes)

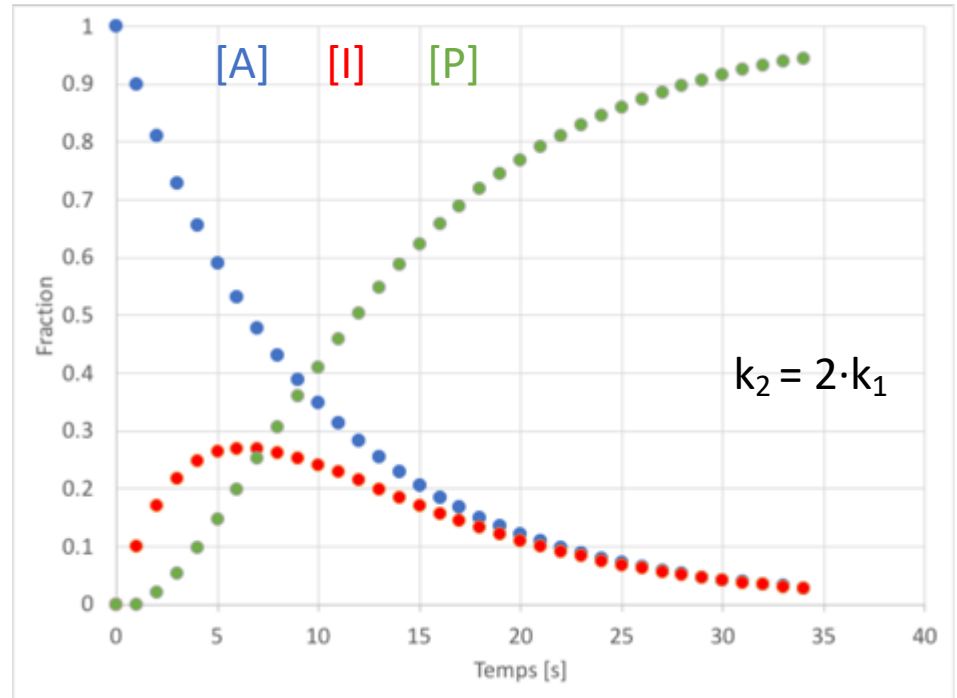


$$v_1 = k_1[A] \quad v_2 = k_2[I]$$

$$-\frac{d[A]}{dt} = v_1 = k_1[A]$$

$$\frac{d[I]}{dt} = v_1 - v_2 = k_1[A] - k_2[I]$$

$$\frac{d[P]}{dt} = v_2 = k_2[I]$$



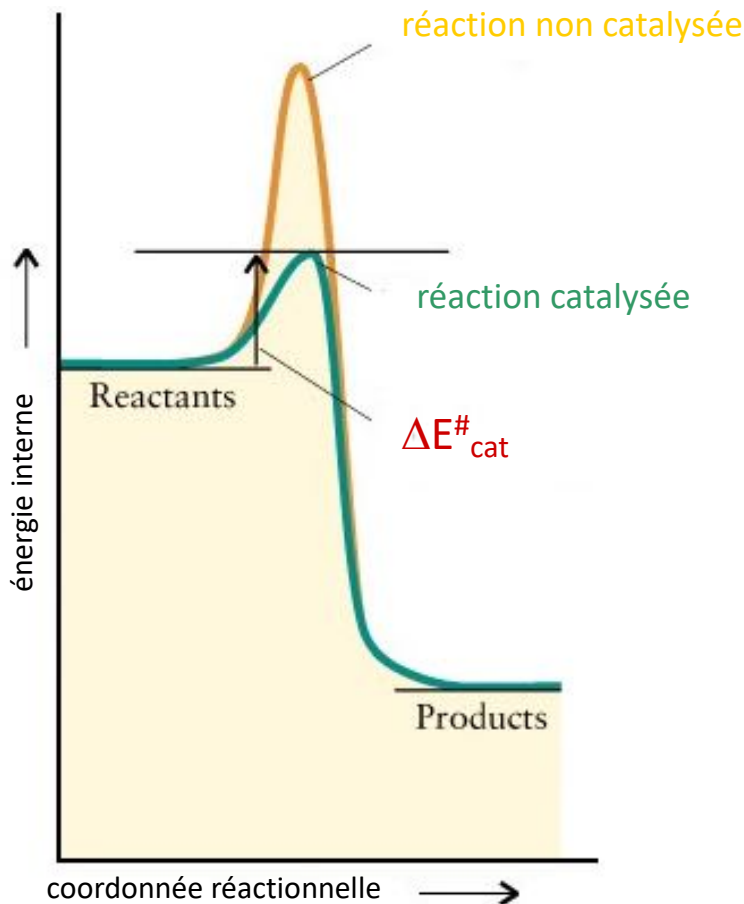
Si $k_1 \ll k_2$ la concentration de I reste faible.

La première étape est déterminante pour la vitesse globale.

10. Résumé

6.7. Catalyseur d'une réaction

Substance qui accroît la vitesse d'une réaction **sans être elle-même consommée**. Elle offre une autre voie ou un autre mécanisme pour passer des réactifs aux produits avec une **énergie d'activation plus faible** que celle de la réaction initiale.



Catalyseur homogène

Se trouve dans la **même phase** que les réactifs

Catalyseur hétérogène

Se trouve dans une **autre phase** que les réactifs.

Souvent : solides finement divisés ou poreux pour offrir la plus grande surface possible à l'adsorption des réactifs

Étude détaillée avec l'aide de surfaces modèles très bien définies (single crystal)

10. Résumé

7. Propriétés des solutions

7.1. Solution

- 7.1.1. Définition de la solution
- 7.1.2. Unités de concentrations
- 7.1.3. Dissolution d'un solide dans un solvant

7.2. Enthalpie de dissolution

- 7.2.1. Dissolution exotherme et endotherme
- 7.2.2. Enthalpie de dissolution des sel dans l'eau

7.3. Solubilité

- 7.3.1. Règle de similitude pour la solubilité
- 7.3.2. Molécules amphiphiles
- 7.3.3. Produit de solubilité K_s
- 7.3.4. Solubilité molaire s
- 7.3.5. L'effet de l'ion commun : précipitation
- 7.3.6. Prévoir la précipitation
- 7.3.7. Loi de Henry

7.4. Propriétés colligatif des solutions

- 7.4.1. Loi de Raoult: Abaissement de la pression de vapeur
- 7.4.2. Elévation de la température d'ébullition
- 7.4.3. Abaissement de la température de congélation
- 7.4.4. Osmose
- 7.4.5. Désaliénation de l'eau de mer par osmose inverse
- 7.4.6. Solutions isotoniques

7.5. Cristallisation

- 7.5.1. Taux de nucléation et croissance
- 7.5.2. Energie de fusion
- 7.5.3. Taille de nucléation

7.6. Mélange, séparation

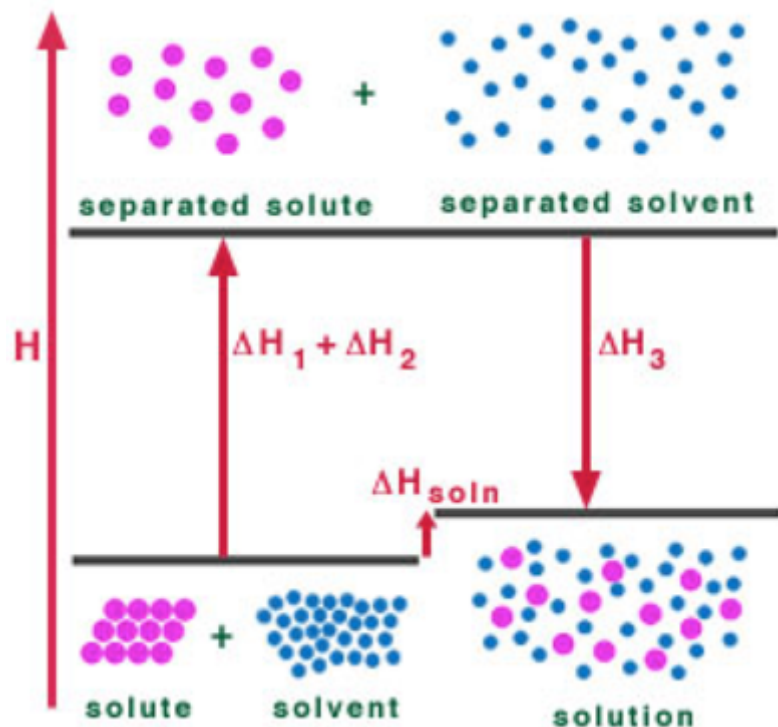
- 7.6.1. Entropie du mélange
- 7.6.2. Travail minimum de séparation
- 7.6.3. Séparation

10. Résumé

7. Propriétés des solutions

7.2. Enthalpie de dissolution

Définition → chaleur libérée ou absorbée par mole de substance qui se dissout pour former une **solution très diluée**, à pression constante.



Les molécules aux caractéristiques semblables peuvent agir réciproquement comme solvant et soluté.

règle de similitude

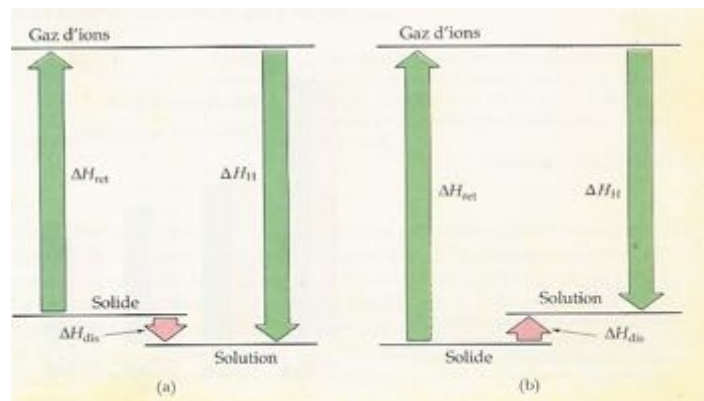
Dissolution d'un solide dans l'eau

- (1) Séparation des molécules du solvant
Enthalpie réticulaire : ΔH_1
- (2) Séparation des molécules du soluté
Enthalpie réticulaire : ΔH_2
- (3) Dissolution des ions séparés dans le solvant. ΔH_3
Pour H_2O : hydratation $\Delta H_3 = \Delta H_{hyd}$

$$\Delta H_{soln} = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3$$

exotherme

endotherme



10. Résumé

7.3.3. Produit de solubilité K_s

Solution saturée: équilibre entre soluté en solution

et soluté non dissous: $A_x B_y(s) \rightleftharpoons x \cdot A^{n+}(aq) + y \cdot B^{m-}(aq)$

Produit de solubilité: $K_s = [A^{n+}]^x \cdot [B^{m-}]^y \left(\frac{\text{mol}}{\text{l}}\right)^{x+y}$

$$K_s = a_{A^{n+}}^x a_{B^{m-}}^y$$
$$= x^x \cdot y^y \cdot s^{(x+y)}$$

Solubilité molaire s = molarité d'une solution saturée = nombre de moles de soluté par litre de solution saturée (mol/L):

$$s = \sqrt[x+y]{\frac{K_s}{x^x \cdot y^y}}$$

7.3.5. L'effet de l'ion commun: précipitation

L'effet d'ion commun est la diminution de la solubilité d'un sel peu soluble en présence d'un sel soluble qui a un ion commun avec lui.

7.3.6. Prévoir la précipitation

On peut utiliser le produit de solubilité pour prévoir si un précipité a tendance à se former lorsqu'on mélange deux solutions.

7.3.7. Loi de Henry $s = k_H \cdot p$ en équilibre k_H : coefficient de Henry (mmol/atm L) [mM/atm]

10. Résumé

7.4. Propriétés colligatif des solutions

7.4.1. Loi de Raoult: Abaissement de la pression de vapeur (p)

$$p = x_{\text{solvant}} \cdot p_{\text{pur}}$$

p_{pur} : pression de vapeur du solvant pur

x_{solvant} : fraction molaire du solvant

p : pression de vapeur du solvant dans la solution

7.4.2. Elévation de la température d'ébullition ($\Delta T_{\text{éb}}$)

$$\Delta T_{\text{éb}} = K_{\text{éb}} \cdot i \cdot m$$

$K_{\text{éb}}$: (solvant) $K_{\text{éb}}(\text{H}_2\text{O}) = 0.512^\circ\text{C kg/mol}$

m : Concentration du soluté (m, molal)

i : facteur de Van't Hoff (nombre de particules)

7.4.3. Abaissement de la température de congélation (ΔT_{cr})

$$\Delta T_{\text{cr}} = K_{\text{cr}} \cdot i \cdot m$$

$K_{\text{cr}}(\text{H}_2\text{O}) = -1.86^\circ\text{C kg/mol}$

m : Concentration du soluté (m, molal)

i : facteur de Van't Hoff (nombre de particules)

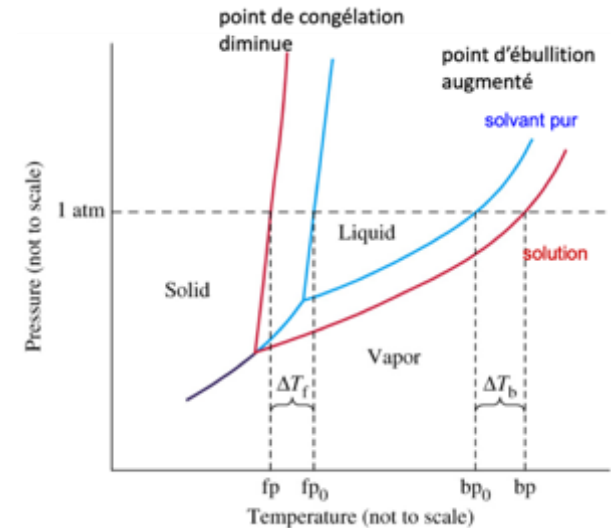
7.4.4. Pression osmotique (Π)

$$\Pi = R \cdot T \cdot i \cdot M$$

M : concentration molaire du soluté dans la solution

R : $8.314 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ constante de gas

i : facteur de Van't Hoff (nombre de particules)



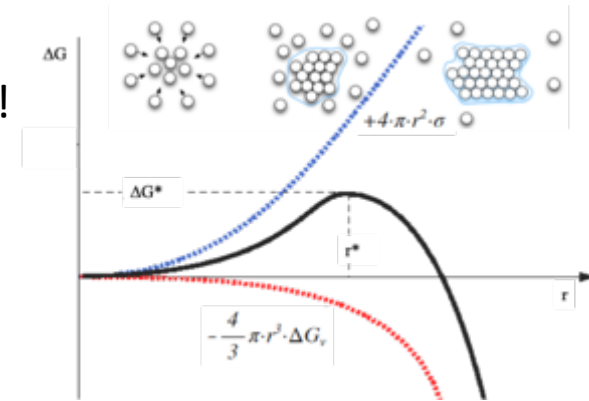
10. Résumé

7.5. Cristallisation

Différencier pour trouver le point stationnaire (auquel le taux de changement d'énergie libre devient négatif). Pas à $\Delta G = 0$!!!

$$W = -\frac{4}{3}\pi \cdot r^3 \cdot \Delta G_v + 4 \cdot \pi \cdot r^2 \cdot \sigma$$

$$\frac{dW}{dr} = 0 \rightarrow r^* = \frac{2 \cdot \sigma}{\Delta G_v}$$

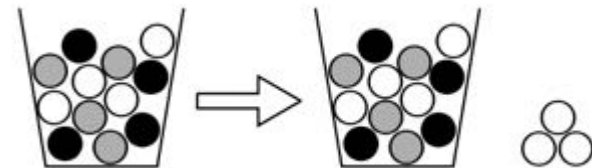


7.6.1. Entropie du mélange

$$\Delta S_{mix} = -R \cdot \sum_i x_i \cdot \ln(x_i)$$

7.6.3. Séparation Extraction $x = N_1/(N_1+N_2)$

$$w_{min}^I = T_0 \cdot R \cdot \ln\left(\frac{1}{x_1}\right)$$



8. Propriétés des métaux

8.1. L' état métallique: Caractéristiques des métaux

8.1.1. Modèle covalent de la liaison métallique :

Théorie des bandes

8.1.2. Les électrons dans les métaux

8.1.3. Energie des bandes

8.1.4. Structure des bandes

8.1.5. Electrons dans les solides

8.1.6. Conductivité

8.2. Les structures cristallines de base

8.2.1. Les trois prototypes

8.2.2. Les réseaux de Bravais

8.2.3. Les classes de cristal

8.2.4. Les structures cristallines des métaux

8.3. Les Phonons

8.3.1. La dispersion des phonons

8.4. Magnétisme

8.4.1. Moment magnétique des atomes

8.4.2. Induction magnétique (B) vs. champ magnétique (H)

8.5. Propriété des métaux

8.5.1. Conduction thermique

8.5.2. Chaleur spécifique

8.5.3. Loi de Dulong-Petit

8.5.4. Résistance électrique

8.6. Intermétallique et alliage

8.6.1. Diagramme de phase

8.6.2. Diagramme de phase de la bronze

8.7. Les métaux alcalins: Général

8.7.1. Corps simples

8.7.2. Réaction avec l'eau

8.7.3. Procédé chlore-alcali

8.7.4. Procédé Solvay

8.8. Métaux alcalinoterreux: Général

8.8.1. Corps simples

8.8.2. Oxydes et hydroxydes

8.9. La triade du cuivre

8.9.1. Corps simples

8.10. Les métaux ferreux

8.11. La famille des métaux platine

8.11.1. Corps simples

8. Propriétés des métaux

8.12. Complexes des métaux de transition

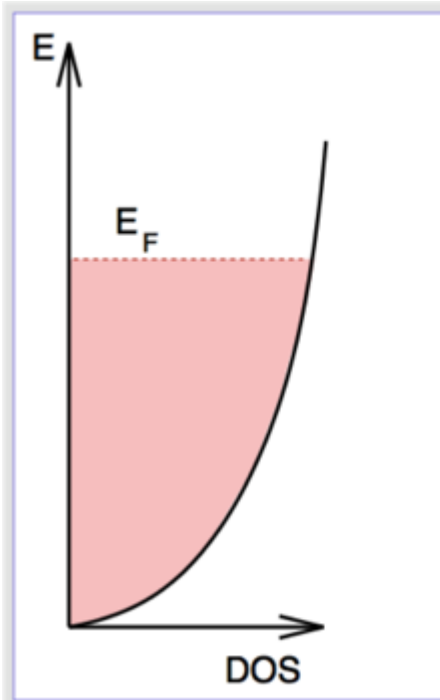
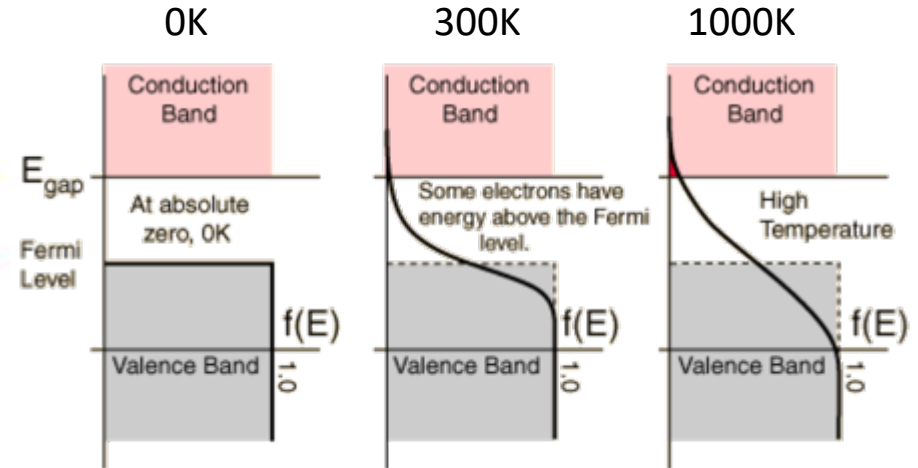
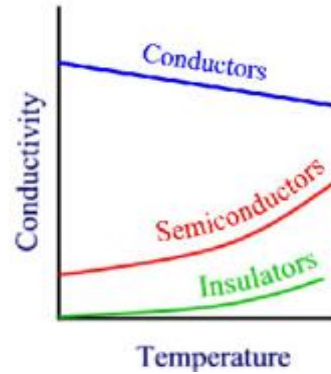
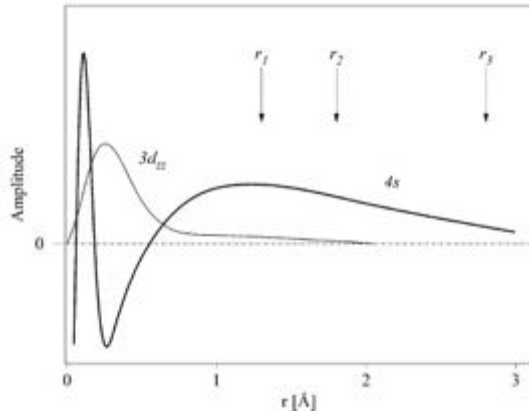
- 8.12.1. Métaux de transition d
- 8.12.2. États d'oxydation des éléments du bloc d
- 8.12.3. Complexes octaédrique des métaux de transition
- 8.12.4. Théorie du champ cristallin octaédrique
- 8.12.5. Déstabilisation des orbitales d induite par un ligand
- 8.12.6. Energie des complexes des métaux de transition
- 8.12.7. Énergie de séparation Δ_o et énergie d'appariement P

8.13. Propriétés des complexes des métaux de transition

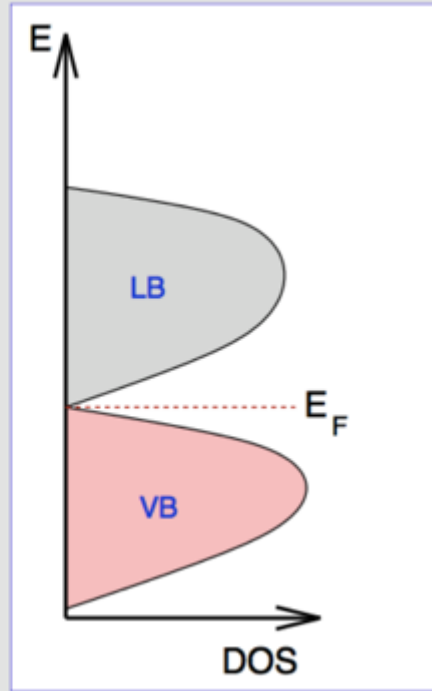
- 8.13.1. Propriétés magnétiques
- 8.13.2. Absorption des photon et transition $t_{2g} - e_g$
- 8.13.3. Couleur des complexes des métaux de transition
- 8.13.4. Couleur du complexe de $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$
- 8.13.5. Champ fort (faible spin) / champ faible (haut spin)
- 8.13.6. Théorie du champ cristallin

10. Résumé

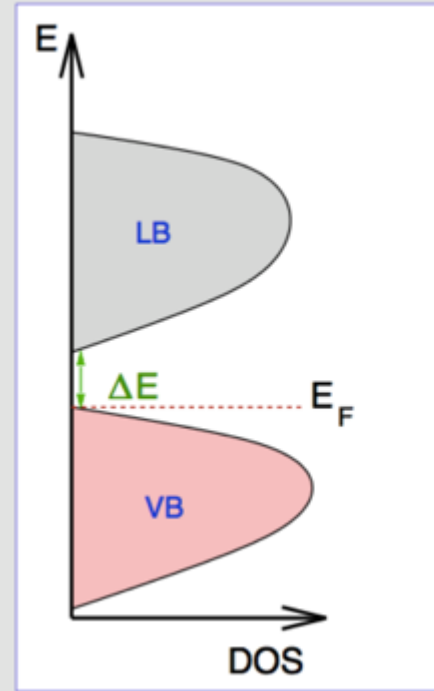
8.1.5. Electrons dans les solides



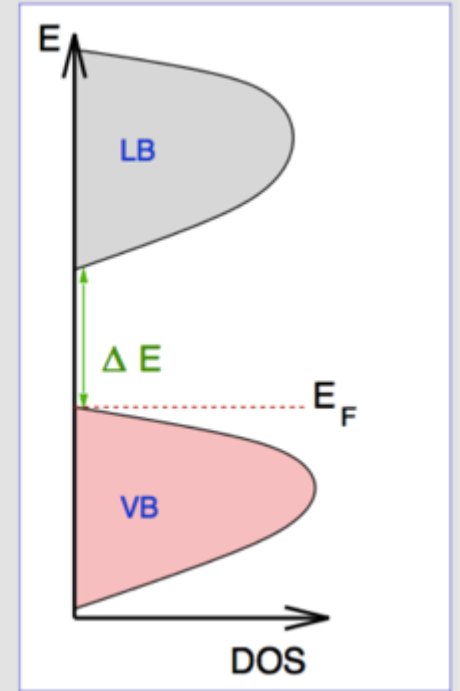
Metal



Half metal



Semiconductor



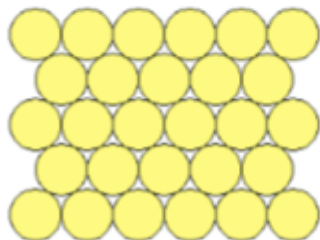
Insulator

10. Résumé

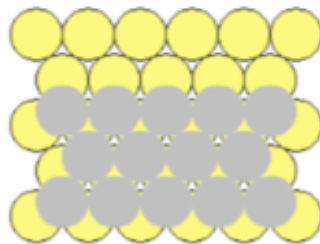
8.2. Les structures cristallines de base

The three most common basic crystal structures are *fcc*, *hcp*, and *bcc*.

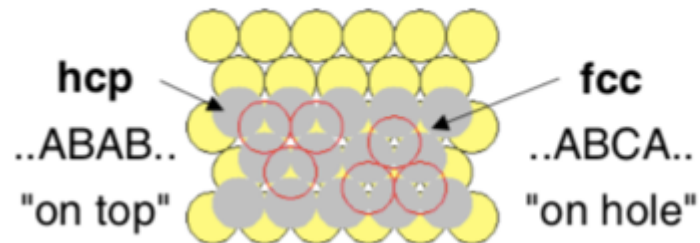
first layer: hexagonally close-packed



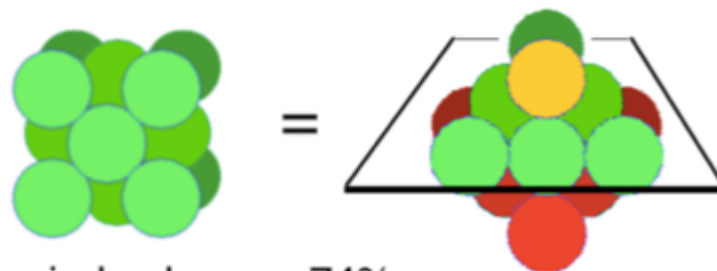
second layer: sits in hollow sites



third layer: two possible locations



fcc: face-centred cubic,
coordination number CN = 12



occupied volume = 74%

hcp: hexagonal
close-packed, CN = 12



occupied volume = 74%

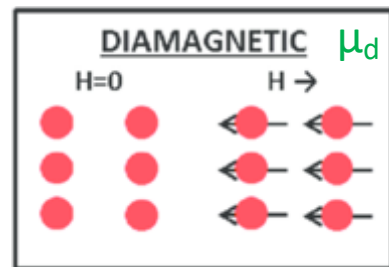
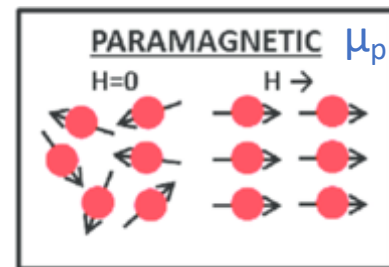
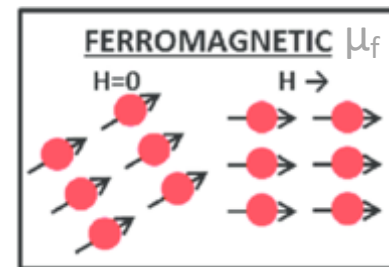
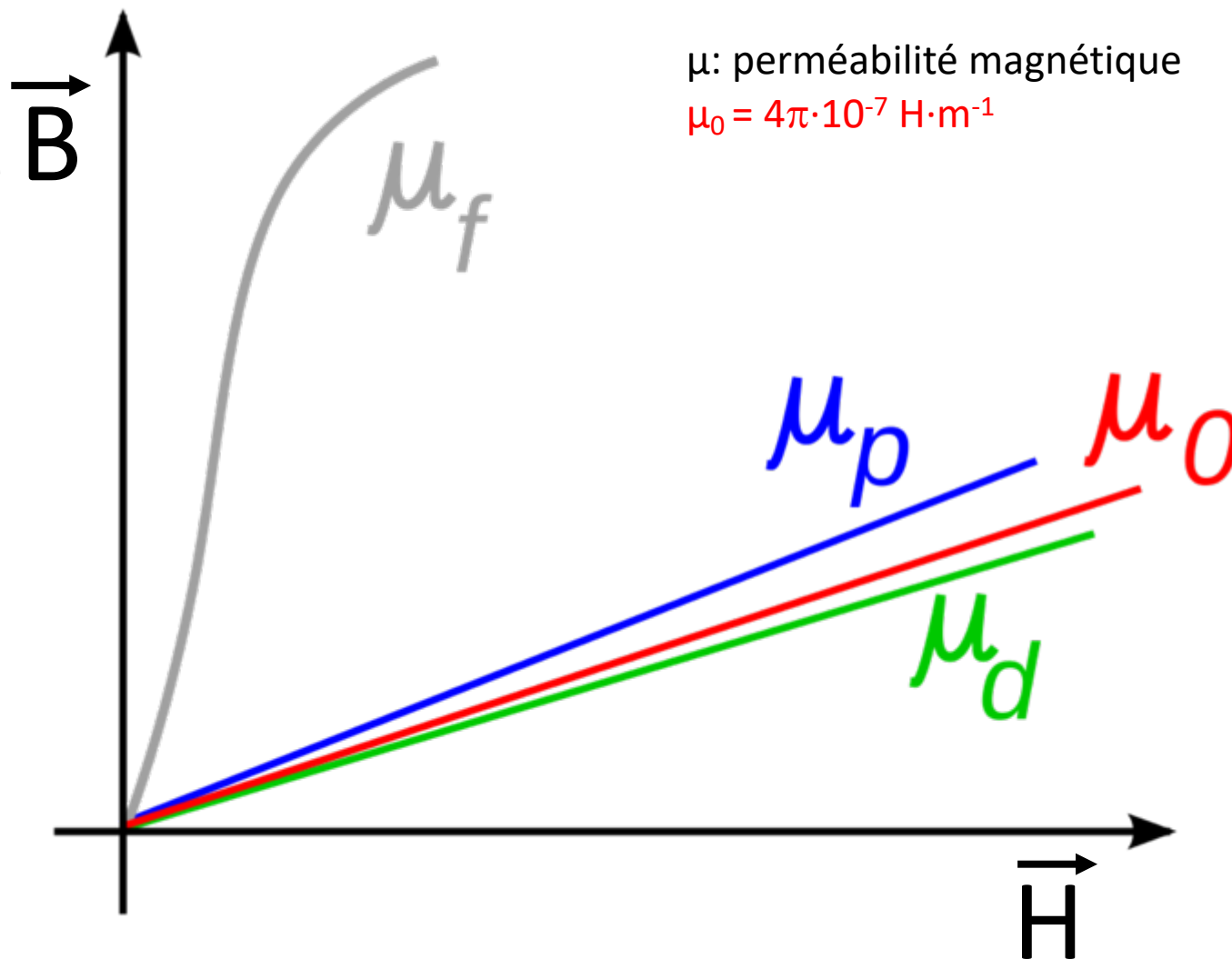
bcc: body-centred
cubic, CN = 8



occupied volume = 68%

10. Résumé

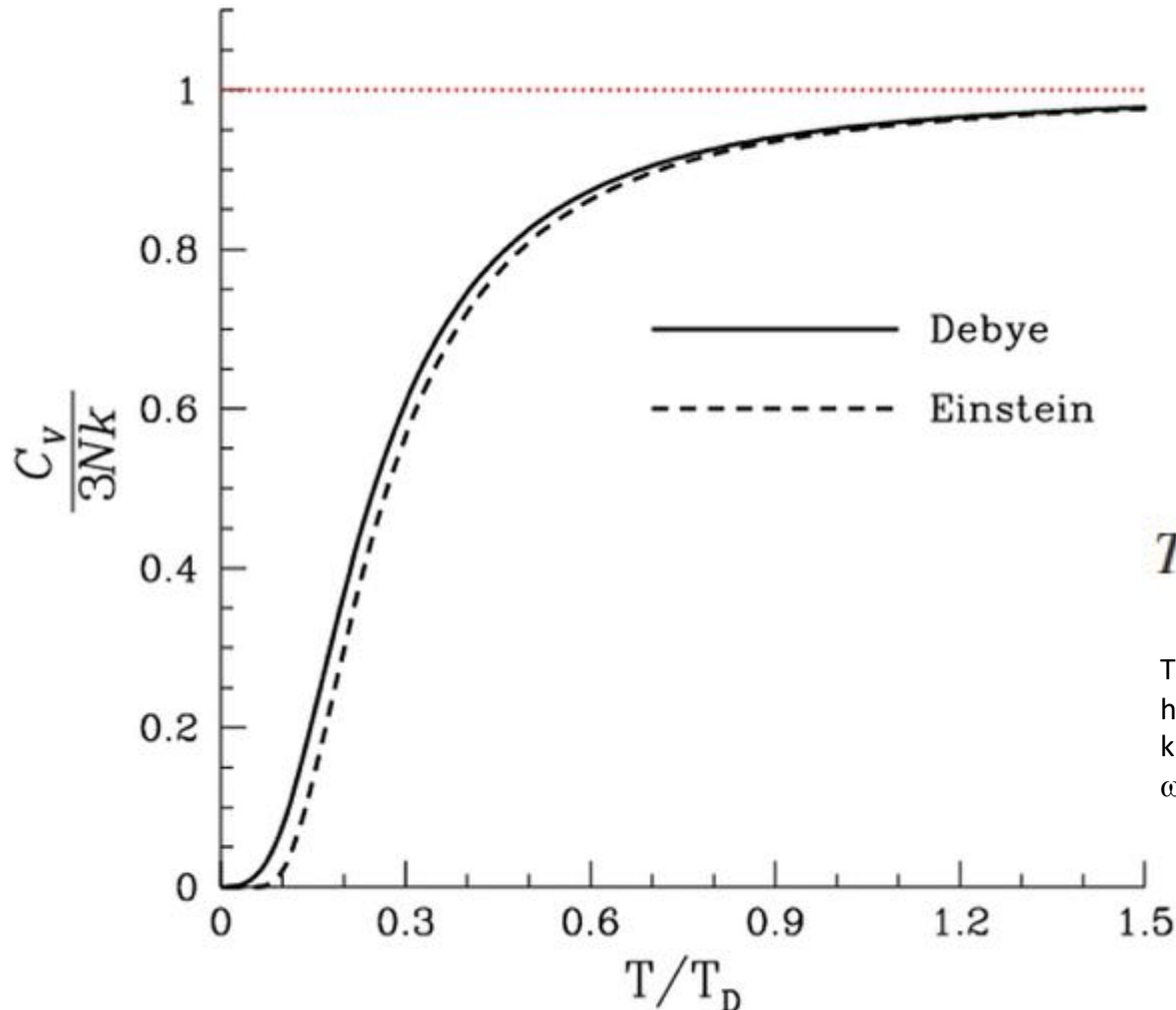
8.4.2. Induction magnétique (B) vs. Champ magnétique (H)



10. Résumé

8.5.2. Chaleur spécifique (c_v)

Cours de la chaleur spécifique $c_v = dQ/dT$ selon le modèle de Debye. Dans ce modèle, les matériaux ne diffèrent que par la valeur des températures de Debye.



$$c_v(T) = 3 \cdot N \cdot k = 3 \cdot R$$

$$\text{Chaleur: } \Delta Q = n \cdot c_v \cdot \Delta T$$

n: nombre de mol

V: volume

T: temperature

R: constant de gaz ($8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$)

$$T_D = \frac{h \cdot \omega_{\max}}{k}$$

T_D : temperature de DEBYE

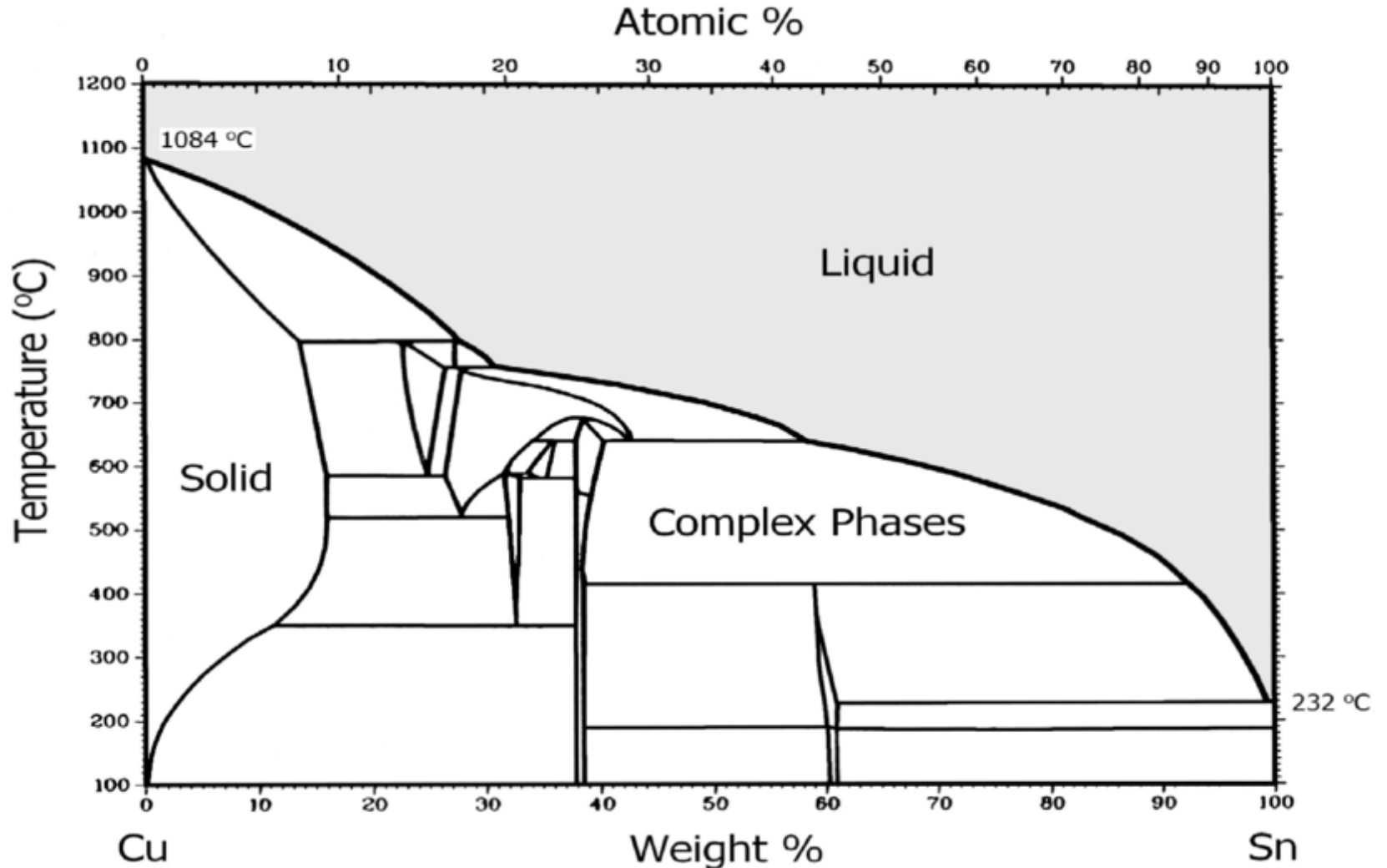
h: constante de Planck ($h = 6.626 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$)

k: constante de Boltzmann ($k = 1.38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K} = R/N_A$)

$\omega_{\max}$: Freq. max des phonon

10. Résumé

8.6.2. Diagramme de phase de la bronze



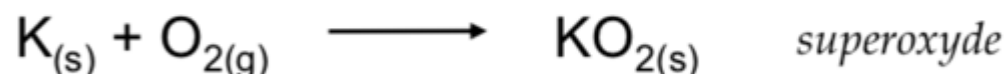
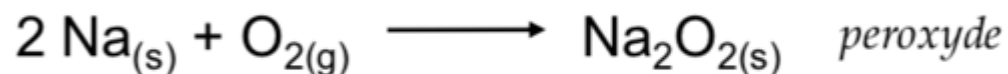
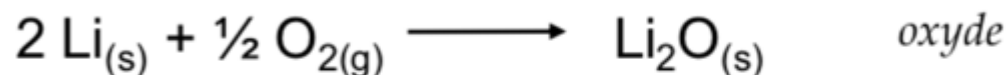
10. Résumé

8.7. Les métaux alcalins: Généralités

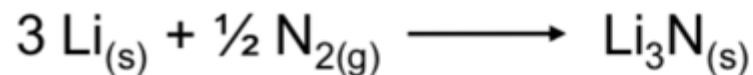
Les corps simples alcalins sont des métaux mous qui sont extrêmement réactifs. Il faut les stocker sous atmosphère inerte (N₂ ou même Ar pour Li).

Métal	P. F. [°C]	E° [V]	X
Li	180.5	- 3.03	1.0
Na	97.8	- 2.71	1.0
K	63.2	- 2.92	0.9
Rb	39.0	- 2.93	0.9
Cs	28.5	- 2.93	0.9

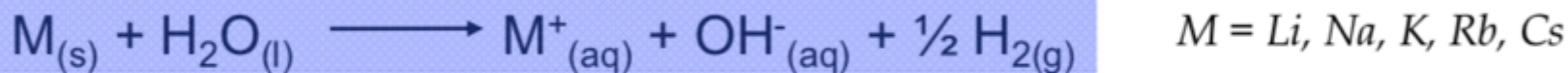
Réactivité des métaux alcalins à l'air



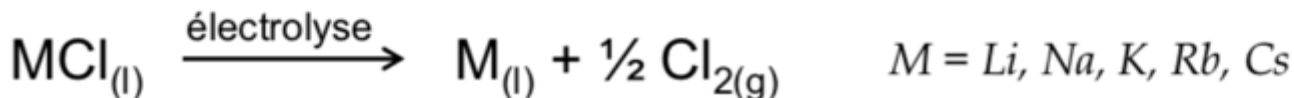
Le lithium réagit même avec l'azote :



Réactivité des métaux alcalins envers l'eau (réaction la plus caractéristique)



Elaboration des métaux alcalins par électrolyse des chlorures en fusion

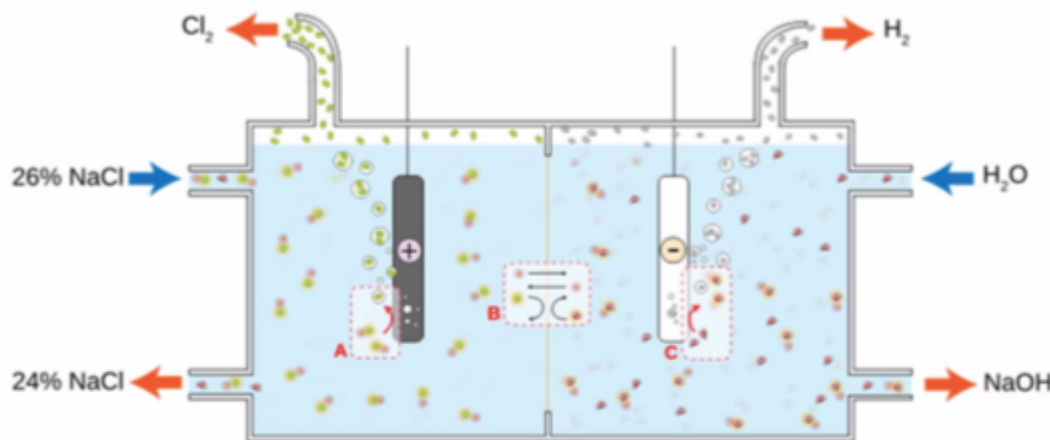
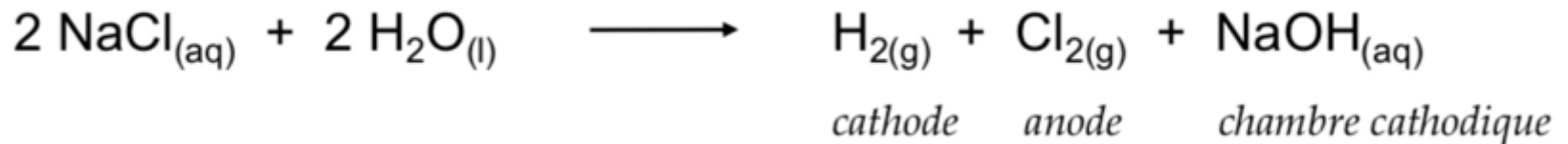


10. Résumé

8.7.3. Procédé chlore-alcali

Le procédé chlore-alcali permet de fabriquer à la fois les trois produits de base H_2 , Cl_2 et NaOH de la production industrielle par électrolyse de saumure $\text{NaCl}/\text{H}_2\text{O}$, dont la capacité mondiale est estimée à $50 \cdot 10^6$ tonnes par an.

Processus électrochimique global



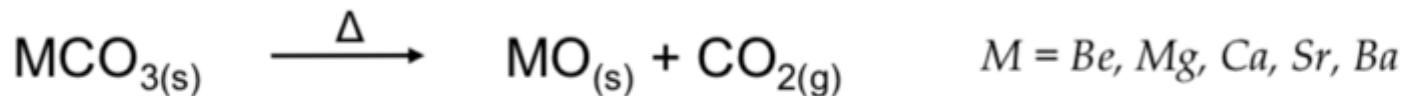
La demi-réaction $2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- = \text{H}_2$ se déroule à la cathode et la demi-réaction $2 \text{Cl}^- = \text{Cl}_2 + 2 \text{e}^-$ à l'anode. La membrane semiperméable permet le passage des cations Na^+ , raison pour laquelle NaOH s'enrichit dans la chambre cathodique.

10. Résumé

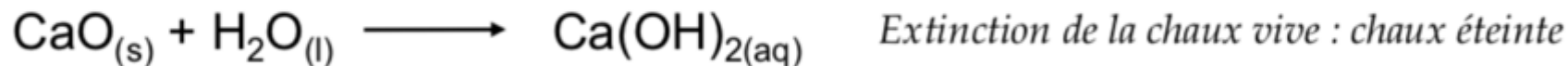
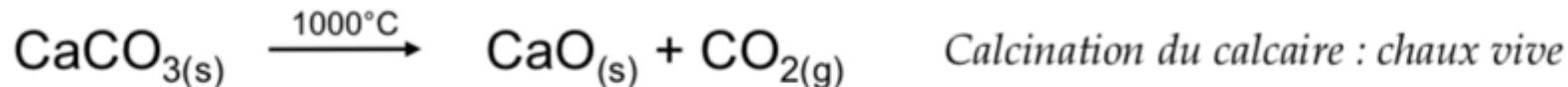
8.8. Métaux alcalinoterreux: Oxydes et hydroxydes

Les oxydes alcalinoterreux sont accessibles par décomposition thermique des carbonates correspondants, et les hydroxydes alcalinoterreux par hydrolyse des oxydes ainsi obtenus.

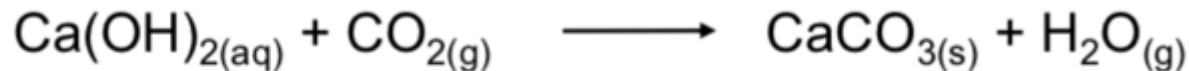
Décomposition thermique des carbonates alcalinoterreux et hydrolyse



Chimie basée sur le calcaire comme matériau de construction



Le mortier (utilisé pour le briquetage) est un mélange de chaux éteinte, de sable et d'eau. Le durcissement du mortier est dû à la formation de calcaire suite à l'absorption du gaz carbonique.

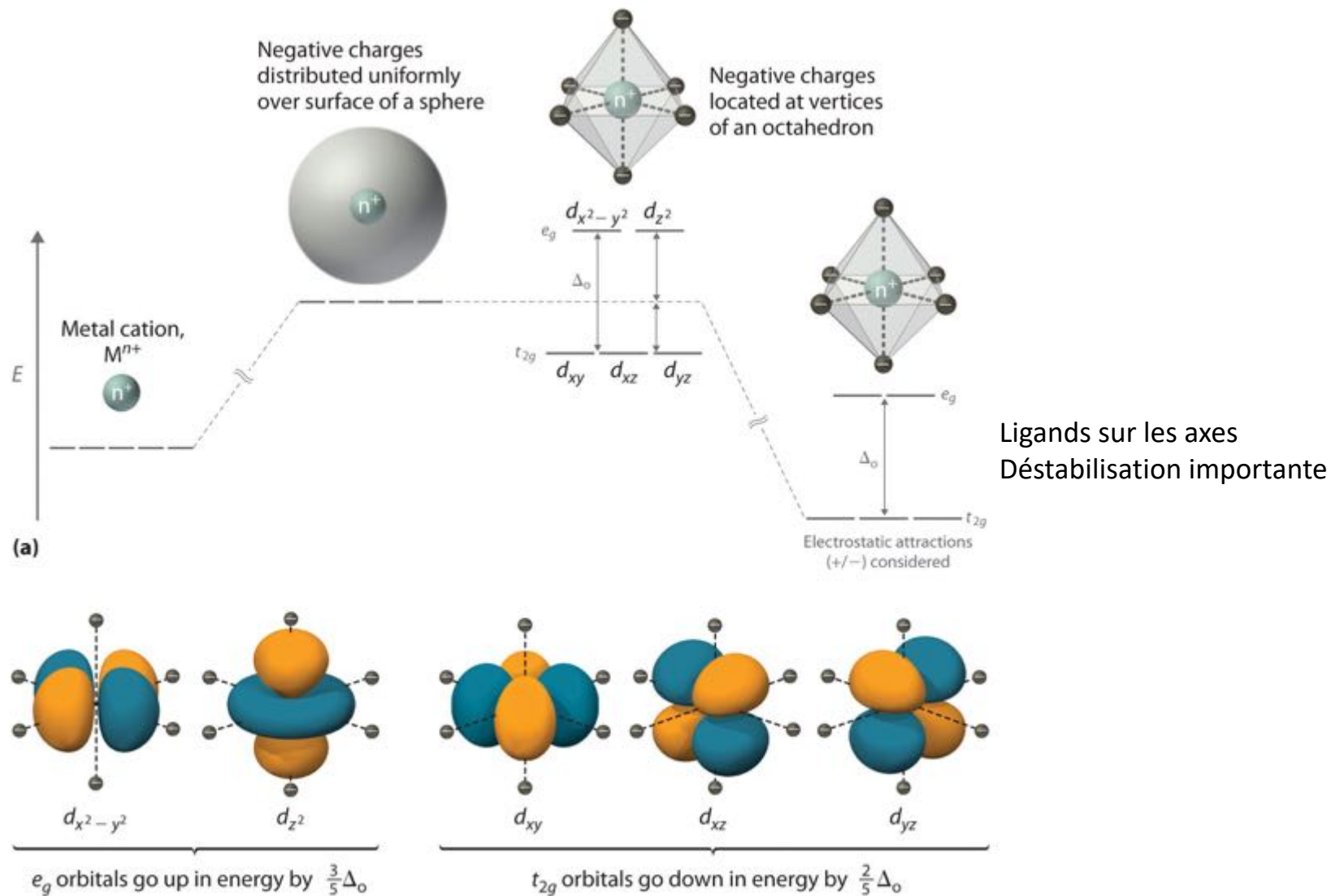


CaCO_3 est aussi utilisé en sidérurgie et pour la production de papier, d'aliments et de cosmétiques, CaO pour la fabrication de ciment et de béton et Ca(OH)_2 comme antiacide pour la neutralisation de gaz, du sol et des eaux.

10. Résumé

8.12. Complexes des métaux de transition

8.12.3. Complexes octaédrique des métaux de transition

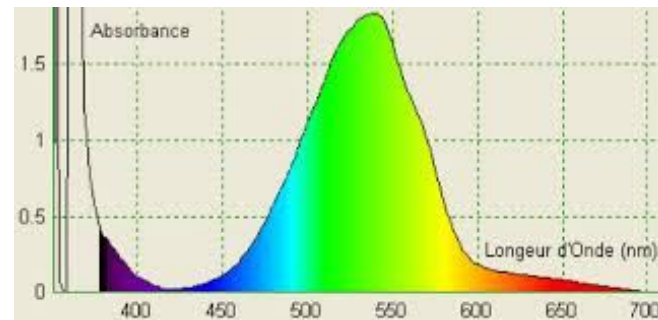


10. Résumé

8.13.3. Couleur des complexes des métaux de transition

On explique la **couleur** des complexes des éléments de transition par des **transitions électroniques (du type d-d)**.

Ces transitions résultent de l'adsorption d'un photon de la lumière visible et **la couleur observée correspond à la couleur complémentaire de la lumière absorbée**.



couleur complémentaire



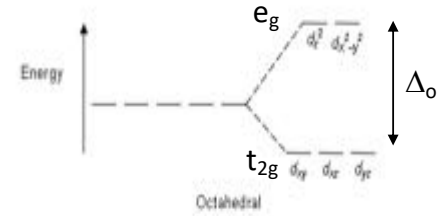
10. Résumé

8.13.5. Champ fort (faible spin) / champ faible (haut spin)

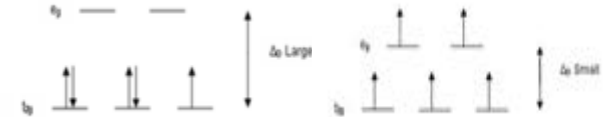
1. Écrire la **configuration électronique** des cations des métaux de transition

Fe^{2+} est $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6$

2. Connaître le **diagramme de séparation des énergies** induite par un arrangement octaédrique des ligands. Connaître la nomenclature des **orbitales t_{2g} , e_g** .



3. En utilisant la théorie du champ cristallin octaédrique, écrire la configuration électronique de ces cations dans un complexe à **champ fort (spin faible) et champ faible (spin fort)**



4. Reconnaître un complexe diamagnétique et paramagnétique. **Calculer le spin total. Calculer le moment magnétique (en multiple de μ_B)**

$$\mu = \mu_B \sqrt{n(n+2)}$$

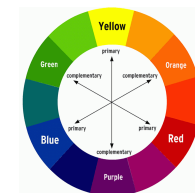
n : nombre d'électrons célibataires
 $\mu_B = 5.79 \cdot 10^{-5} \text{ eV/T}$

5 Calculer la longueur d'onde (et la fréquence) de la lumière absorbée par ces complexes à partir de **l'énergie du champ cristallin Δ_o** (et vice versa)

$$\lambda = h \cdot c / \Delta_o$$

$h = 6.62608 \times 10^{-34} \text{ J s}$
 $c = 2.997925 \times 10^8 \text{ m/s}$

6. Estimer la couleur d'un complexe à partir d'une valeur de Δ_o en utilisant le diagramme des **couleurs complémentaires**



10. Résumé

9. Chimie de la surface

9.1. Surface et Interface

- 9.1.1. "Dispersion", l'autre relation A/V
- 9.1.2. Nombre d'atome à la surface
- 9.1.4. La surface spécifique d'une particule (A/m)
- 9.1.5. Représentation schématique d'une surface
- 9.1.6. Qu'est-ce qu'une interface?
- 9.1.7. Différents scénarios de surface et d'interface
- 9.1.8. Frittage

9.2. La structure d'une surface

- 9.2.1. Structure model de la surface
- 9.2.2. Les trois structures de base sont fcc, hcp et bcc
- 9.2.3. Faces en cristal et Indices Miller
- 9.2. 4. Réseau 2D simple
- 9.2.5. Surfaces de cristal idéales
- 9.2.6. Surfaces cristallines - Reconstruction et super-réseaux
- 9.2.7. Défauts de surface et structures
- 9.2.8. Sites de surface et les adsorbant
- 9.2.9. Notation de Wood et Notation de matrice

9.3. Propriétés des surfaces

- 9.3.1. Caractéristiques électroniques et vibratoires des surfaces
- 9.3.2. Énergie de surface
- 9.3.3. Tension surface
- 9.3.4. Mesure de la tension de surface

9.4. Physisorption

- 9.4.1. Adsorption à la surface
- 9.4.2. Physisorption et chimisorption
- 9.4.5. Lennard-Jones Potentiel
- 9.4.6. Isotherme d'adsorption de Langmuir
- 9.4.7. BET et autres isothermes d'adsorption
- 9.4.7. BET et autres isothermes d'adsorption
- 9.4.8. Model d'adsorption BET
- 9.4.9. Type de l'isotherme d'adsorption BET
- 9.4.10. Description de l'isotherme d'adsorption BET
- 9.4.11. Mesurer la surface spécifique au moyen de BET

9.5. Chimisorption

- 9.5.1. Désorption thermique
- 9.5.2. Chaleur d'adsorption par rapport à la couverture
- 9.5.3. Spectroscopie de désorption thermique
- 9.5.4. Déterminer l'énergie d'activation
- 9.5.5. Détermination du temps de résidence
- 9.5.6. Surfaces équipotentiels pour l'énergie d'interaction H_2 et Cu
- 9.5.7. Échange isotopique H, D
- 9.5.8. Calcul DFT de l'énergie de H
- 9.5.9. Energie d'un atome de H dans un métal (calcule DFT)

10. Résumé

9. Chimie de la surface

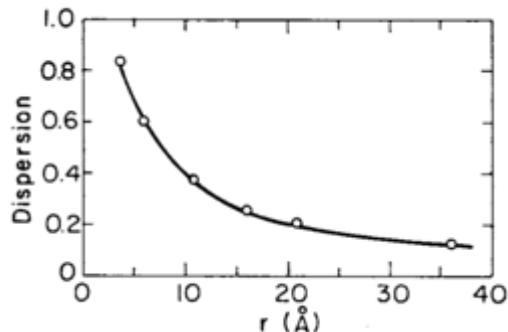
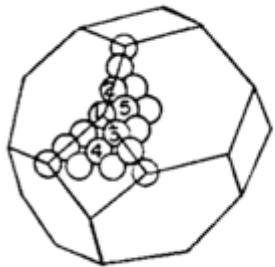
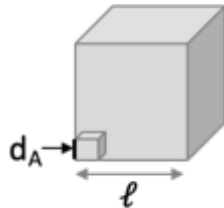
9.1. Surface et Interface

9.1.1. "Dispersion", l'autre relation A/V

La surface spécifique d'un particule (A/m)

Surface specific: $S = \frac{\text{surface}}{\text{poids}}$

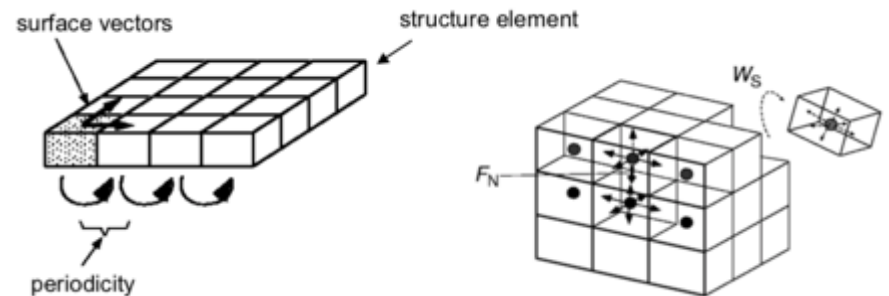
$$S = \frac{6 \cdot \ell^2}{\rho \cdot \ell^3} = \frac{6}{\rho \cdot \ell}$$



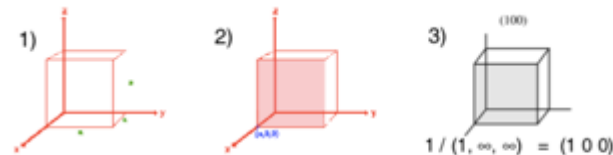
Nombre d'atome a la surface: calcule exacte $N_s = N_{\text{tot}} - N_v$

$$\frac{N_s}{N} = 6 \cdot \frac{d_A}{\ell} - 12 \cdot \frac{d_A^2}{\ell^2} + 8 \cdot \frac{d_A^3}{\ell^3}$$

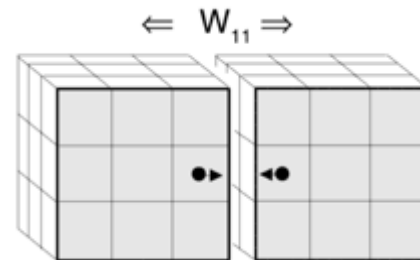
9.1.5. Représentation schématique d'une surface



9.2.3. Faces en cristal et Indices Miller



9.3.2. Énergie de surface W_{11}



10. Résumé

9.4. Physisorption

- van der Waals: écart de comportement des gaz réels par rapport à la loi des gaz parfaits ($p \cdot V = n \cdot R \cdot T$):

$$\left(p + \frac{a}{V^2} \right) (V - b) = R \cdot T$$

↙ volume exclu d'atomes

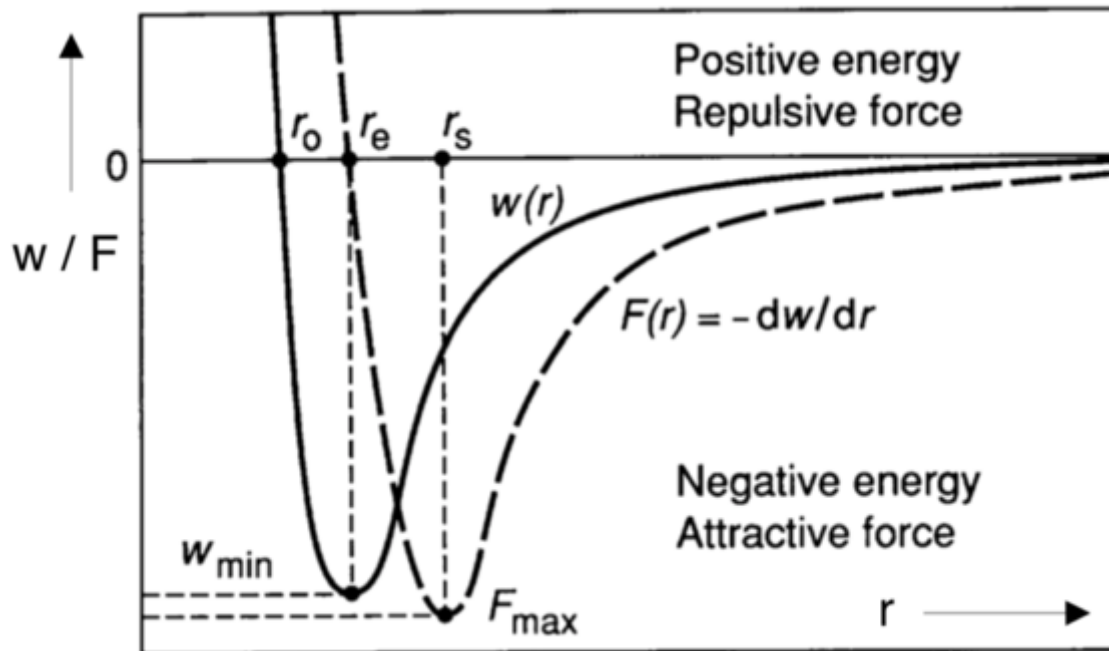
molécules attrayants forces intermoléculaires (forces de van der Waals)

- Mie: "potentiel de paire" d'interaction générale pour décrire les interactions complexes intermoléculaires:

$$w(r) = -\frac{A}{r^n} + \frac{B}{r^m}$$

↙ terme attractif ↘ terme répulsif

- Lennard-Jones:



interaction de **van der Waals**
attrayante à long terme

$$w(r) = -\frac{A}{r^6} + \frac{B}{r^{12}}$$

"sphère dure" à très courte portée

10. Résumé

9.4.6. Isotherme d'adsorption de Langmuir

Isotherme de Henry: la couverture de surface θ dépend linéairement de la pression p (cas particulier de Langmuir pour $\theta = 0$)

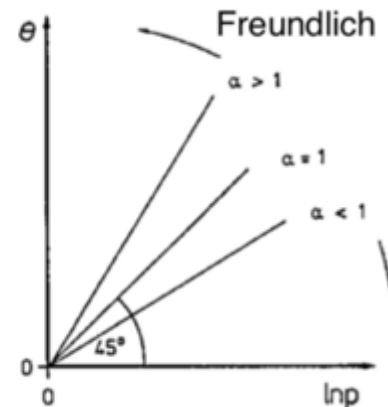
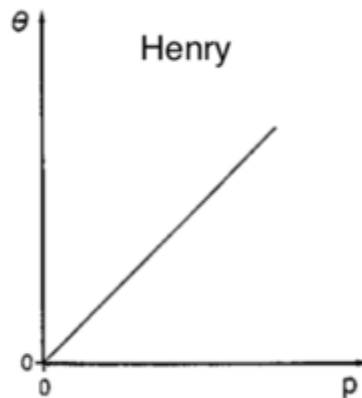
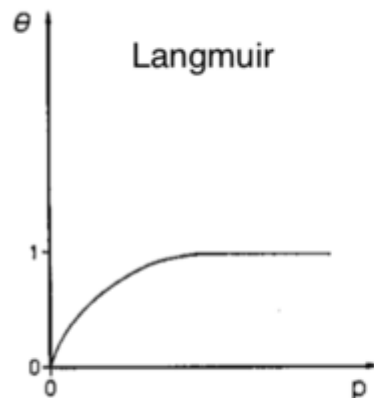
$$\theta = k_H \cdot p$$

Isotherme de Langmuir: hypothèse de a) couverture maximale de la monocouche ($\theta = 1$); b) pas d'interaction entre les atomes / molécules d'adsorbat; c) énergie de liaison indépendante de la couverture; e) équilibre thermodynamique du taux d'adsorption (k_a) et de désorption (k_d), ($d\theta/dt$) égal

adsorption: $\frac{d\theta}{dt} = k_a \cdot p \cdot N \cdot (1 - \theta)$ désorption: $\frac{d\theta}{dt} = k_d \cdot N \cdot \theta \longrightarrow \theta = \frac{K \cdot p}{(1 + K \cdot p)}, \quad K = \frac{k_a}{k_d}$

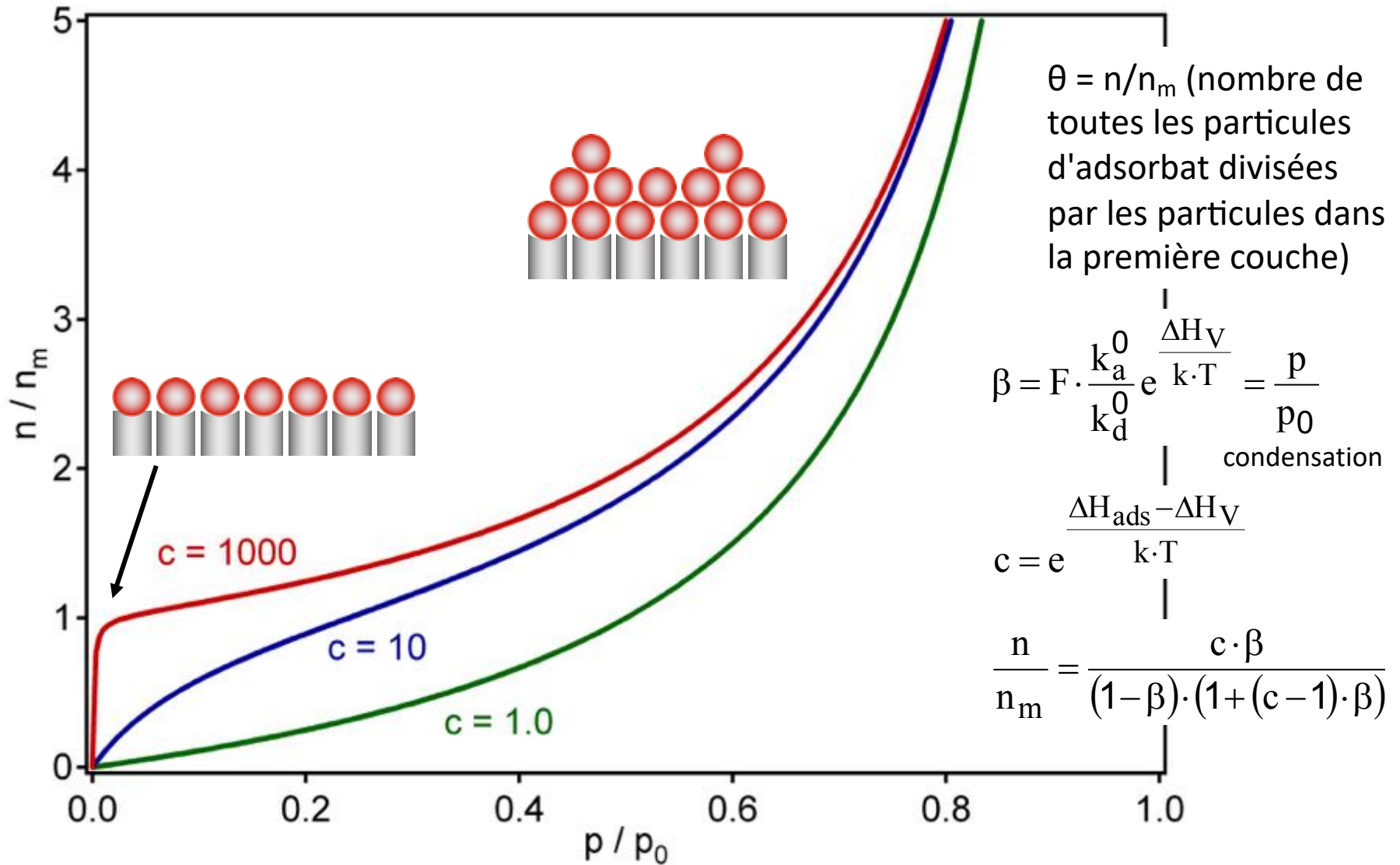
Isotherme de Freundlich: modifications de l'enthalpie d'adsorption de manière logarithmique $\theta = K \cdot p^\alpha$

Isotherme de Tempkin: modifications de l'enthalpie de l'adsorption $\theta = c_1 \cdot \ln(c_2 \cdot p)$



10. Résumé

9.4.10. Description de l'isotherme d'adsorption BET



10. Résumé

9.4.11. Mesurer la surface spécifique au moyen de BET

Exercices: Calculer la surface d'une monocouche des gaz suivants: N₂, H₂, CO₂, Ar

Gas	ρ [g/cm ³]	VdWaals b [cm ³ ·mol ⁻¹]	M [g·mol ⁻¹]	A [m ² ·mol ⁻¹]	d [Å]	d _{VdW} [Å]
H ₂	0.082	26.61	2	71022	3.43	3.53
He	0.147	23.8	4	76397	3.56	3.40
N ₂	0.808	38.7	28	89759	3.86	4.01
CO ₂	1.562	42.67	44	78180	3.60	4.14
Ar	1.43	32.01	40	77747	3.59	3.76
H ₂ O	0.9998	30.49	18	58001	3.10	3.70

$$d = \left(\frac{V_M}{N_A} \right)^{\frac{1}{3}} = \left(\frac{M}{\rho \cdot N_A} \right)^{\frac{1}{3}} \quad d = \left(\frac{b}{N_A} \right)^{\frac{1}{3}}$$

$$A = \frac{V_M}{N_A} \left(\frac{M}{\rho \cdot N_A} \right)^{-\frac{1}{3}} = \left(\frac{M}{\rho} \right)^{\frac{2}{3}} \left(\frac{1}{N_A} \right)^{-\frac{1}{3}}$$

10. Résumé

9.5.1. Désorption thermique

