

TOUT LE

PASS & LAS

EN FICHES

TOUT LE TRONC COMMUN DU PARCOURS ACCÈS SANTÉ

2026
2027

Coordonné par **Alexandre FRADAGRADA**

EDISCIENCE

Crédits iconographiques (CC BY)

James Dewey Watson, National Institutes of Health ; Francis Crick, Marc Lieberman ; Theodor Schwann, Rudolf Hoffmann ; Marie François Xavier Bichat, Godefroy Engelmann ; Karl Ernst von Baer, collection Wellcome ; Marie Curie, fondation Nobel ; Claude Bernard, Fielding Hudson Garrison ; William Sealy Gosset, auteur inconnu ; Alcmeon de Croton, médaille en bronze, auteur inconnu ; Claude Galien, lithographie de Vignerons ; Jonas Salk, SAS Scandinavian Airline ; Hippocrate de Cos, gravure par Louis Figuier ; Johann Gregor Mendel, photographe inconnu.

© Dunod, 2026

11, rue Paul Bert, 92240 Malakoff
www.dunod.com

ISBN 978-2-10-089863-3

Avant-propos

Le livre

Vous avez entre les mains un ouvrage de synthèse pour faciliter vos révisions, d'une part tout au long de l'année car il faut apprendre plusieurs fois pour bien retenir, et aussi à l'approche du concours. Il s'agit donc de fiches de cours synthétiques et souvent visuelles.

Dans chaque module, les auteurs ont choisi les sujets les plus couramment enseignés. Mais, pour vous, c'est votre programme qui est la référence. Il peut donc vous arriver d'avoir à supprimer quelques notions qui figurent dans ce livre et d'en rajouter d'autres. Rassurez-vous : ce ne sera pas fréquent.

À la fin de la plupart des fiches, vous trouverez des questions du type Vrai-Faux pour une vérification rapide de votre bonne compréhension.

Certains d'entre vous auront à passer, fin juin, un « deuxième groupe d'épreuves » sous la forme d'un oral. Vous trouverez dans ce livre des éléments pour vous aider dans votre préparation.

Un autre grand changement que vous devez avoir constamment en tête : le redoublement est supprimé en PASS. C'est donc une raison supplémentaire pour travailler encore plus avec l'aide des deux nouvelles éditions 2026 :

- Tout le PASS & LAS en QCM et exercices
- Tout le PASS & LAS en fiches

Les auteurs

Nous, les auteurs, sommes expérimentés dans l'aide à la préparation au concours PASS. Nous avons donc tout fait pour que ce livre vous soit utile.

Mais nous nous permettons de vous redire cette évidence : votre réussite dépend d'abord de votre travail personnel.

Bon courage !

Alexandre Fradagrada, coordinateur de l'ouvrage
pass.dunod@gmail.com



Les auteurs

Simon BEAUMONT

Professeur agrégé de chimie en classes préparatoires PC au lycée Saint Rémi de Roubaix et en écoles d'ingénieur JUNIA HEI. Professeur de SSH au CAPPEC de Lille.

Jérôme CARLETTO

Docteur en Aspects Moléculaires et Cellulaires de la Biologie, coordinateur pédagogique et formateur en préparations privées.

Samir CHERRAK

Docteur en pharmacie.

Romain FERRY (†)

Professeur agrégé de biochimie-génie biologique, docteur en biologie marine, lycée Bellevue (Fort-de-France) et Université de la Martinique.

Édouard FOUGÈRE

Docteur en pharmacie.

Alexandre FRADAGRADA

Professeur agrégé hors classe de biochimie-génie biologique, docteur en biologie cellulaire et moléculaire, responsable de la licence professionnelle de pharmacovigilance (École Nationale de Chimie Physique Biologie, Paris) et formateur en préparations privées.

Daniel FREDON

Maître de conférences de mathématiques appliquées.

Arnaud GÉA

Formateur en préparations privées.

Élise MARCHE

Professeure agrégée de chimie à l'ENCPB-lycée Pierre-Gilles de Gennes.

Michel METROT

Professeur agrégé de sciences physiques, inspecteur pédagogique régional.

Laurence SEBELLIN

Docteur en médecine, formateur en préparations privées.

Table des matières

Partie I Chimie	1
Classification périodique	4
1. L'atome	5
2. Structure des molécules	11
3. Le premier principe de la thermodynamique	15
4. Le deuxième principe de la thermodynamique	21
5. Équilibres acido-basiques	27
6. Équilibres d'oxydo-réduction	38
7. Les piles	42
8. Cinétique chimique	47
9. Reconnaître et nommer les molécules organiques	57
10. Représentation des molécules organiques	62
11. Isomérie	65
12. Descripteurs stéréochimiques	68
13. Chiralité et activité optique	72
14. Réactivité	76
15. Les alcènes et les alcynes	83
16. Les composés benzéniques	88
17. Les dérivés monohalogénés	92
18. Les alcools	99
19. Les Amines	103

Table des matières

20. Les dérivés carbonylés	106
21. Les acides carboxyliques et leurs dérivés	112
Corrigés des V-F de chimie	119
Partie II Biochimie - biomolécules	125
1. Monosaccharides et dérivés	127
2. Polysaccharides et dérivés	137
3. Lipides simples	147
4. Lipides complexes	155
5. Cholestérol et dérivés	160
6. Lipides messagers	165
7. Lipides circulants	172
8. Des acides aminés aux protéines	175
9. Hémoprotéines et immunoglobulines	195
10. Enzymologie	206
11. Régulation enzymatique	212
12. Métabolisme du glucose	223
13. Cycle de Krebs et bêta-oxydation	233
14. Métabolisme lié aux acides aminés	239
Corrigés des V-F de biochimie	248
Partie III Biologie moléculaire - génome	257
1. Les nucléotides	259
2. L'ADN	269
3. Réplication et réparations	275
4. Le génome humain	285
5. Organisation des gènes	288

6. Les outils et les techniques de biologie moléculaire	290
7. La transcription et son contrôle	294
8. La traduction	303
Corrigés des V-F de biologie moléculaire	311
Partie IV Biologie cellulaire	313
1. La cellule	315
2. Les membranes	318
3. Le système endomembranaire	321
4. Les autres organites	325
5. Le cytosquelette	327
6. Le noyau	331
7. La matrice extra-cellulaire et les jonctions	334
8. Cycle cellulaire, sénescence, apoptose et cancer	337
9. Signalisation cellulaire	341
10. Analyse de résultats expérimentaux	343
Corrigés des V-F de biologie cellulaire	349
Partie V Histologie	353
1. Présentation de l'histologie Méthodes d'étude des tissus	355
2. Les épithéliums	359
3. Les tissus conjonctifs	364
4. Les tissus musculaires	377
5. Les tissus nerveux	385
Corrigés des V-F d'histologie	390
Partie VI Biologie de la reproduction	393
1. Généralités en embryologie	395

Table des matières

2. Première semaine de développement	397
3. Deuxième semaine de développement	400
4. Troisième semaine de développement	405
5. Quatrième semaine de développement	410
6. Le développement des principaux organes	414
7. Méiose et production des gamètes mâles et femelles	420
8. La fécondation	425
9. Utérus, cycle menstruel et hormones	428
Corrigés des V-F de biologie de la reproduction	431
Partie VII Physique	435
1. Généralités	437
2. Liquides, gaz et solutions	439
3. Les solutions	445
4. Propriétés colligatives des solutions	449
5. Noyau atomique	451
6. Stabilité et instabilité nucléaires	458
7. Cinétique des transformations radioactives	468
8. Interaction des particules chargées avec la matière	474
9. Interaction des rayonnements électromagnétiques avec la matière (particule neutre)	479
10. Dosimétrie	485
11. Radioprotection	493
12. Détection des rayonnements ionisants	497
13. Mécanique des fluides	501
14. Propriétés dynamiques	505
15. Les différents compartiments liquidiens	510

16. Les différents types de transports membranaires	514
17. Les lois qui régissent les échanges à travers les membranes	518
Corrigés des Vrai-Faux de la physique	521
Partie VIII Physiologie	525
1. La fonction d'homéostasie	527
2. Les compartiments liquidiens de l'organisme	551
3. Équilibre acido-basique	560
4. Circulation sanguine	570
5. L'électrocardiogramme	576
6. Notions de base d'électrophysiologie	586
7. Potentiels électriques des neurones	591
8. Jonction neuro-musculaire	600
Corrigés des V-F de la physiologie	604
Partie IX Biostatistiques	609
1. Dérivées et primitive	612
2. Fonctions usuelles	615
3. Équations différentielles	617
4. Statistique descriptive à une dimension	619
5. Statistique descriptive à deux dimensions	622
6. Langage des événements	626
7. Probabilités	629
8. Probabilités conditionnelles	633
9. Variables aléatoires discrètes	636
10. Variables aléatoires continues	641
11. Estimation	645

Table des matières

12. Généralités sur les tests statistiques	648
13. Tests sur les proportions	650
14. Tests sur les moyennes et les variances	653
15. Tests du χ^2	658
16. Liaison entre deux caractères quantitatifs	660
17. Tests non paramétriques.....	661
18. Bilan des principaux tests statistiques.....	665
19. Évaluation d'un test diagnostique.....	667
20. Facteurs de risque d'une maladie.....	671
21. Notions d'épidémiologie	674
Corrigés des V-F de biostatistiques.....	676
 Partie X Anatomie	 687
1. Généralités en anatomie.....	689
2. Appareil locomoteur	690
3. Membre supérieur (membre thoracique)	701
4. Membre inférieur (membre pelvien).....	712
5. Rachis et tronc.....	725
6. Appareil digestif	738
7. Appareil cardio-vasculaire.....	758
8. Appareil respiratoire.....	773
9. Système nerveux.....	784
10. Organes des sens	811
11. Appareils urinaire et génital.....	828

12. Système tégumentaire	840
Corrigés des V-F d'anatomie	844
Partie XI Le médicament.....	861
1. Pharmacologie du médicament	863
2. Pharmacocinétique	869
3. Pharmacie galénique	877
4. La législation pharmaceutique	887
Corrigés des Vrai-Faux de médicament	898
Partie XII Santé publique.....	899
1. Repères biographiques.....	901
2. Bioéthique et éthique médicale	907
3. Le secret médical	909
4. Consentement éclairé du patient.....	912
5. Don d'organes et greffes.....	915
6. Interruption Volontaire de Grossesse	918
7. Médecine et fin de vie Loi Léonetti.....	921
8. Le handicap	926
9. Dossiers médicaux et pharmaceutiques	933
10. Définitions et déterminants de santé.....	935
11. Indicateurs de santé	937
12. Prévention en santé	940
13. Éthanol.....	943
14. Les drogues et produits stupéfiants	947
15. Le tabac	952
16. Histoire et structures des hôpitaux en France	956

Table des matières

17. Protection sociale en France	959
18. Protection universelle maladie (PUMA) et CMU-C.....	964
19. Organisation du système de soins à l'étranger	966
Partie PASS : Les oraux.....	971
Les oraux.....	972

Partie I

Chimie



Louis Joseph Gay-Lussac (1778 - 1850)

Chimiste et physicien français, il est connu pour ses travaux sur la physique des gaz. En chimie, il découvre le bore, le cyanogène et l'acide cyanhydrique.

Et n'oubliez pas le « degré Gay-Lussac » qui mesure la concentration en alcool des boissons.



Table de la chimie

Classification périodique.....	4
--------------------------------	---

Chimie générale

1. L'atome	5
2. Structure des molécules	11
3. Le premier principe de la thermodynamique	15
4. Le deuxième principe de la thermodynamique	21
5. Équilibres acido-basiques	27
6. Équilibres d'oxydo-réduction	38
7. Les piles	42
8. Cinétique chimique	47

Chimie organique

9. Reconnaître et nommer les molécules organiques	57
10. Représentation des molécules organiques	62
11. Isomérie	65
12. Descripteurs stéréochimiques.....	68
13. Chiralité et activité optique	72
14. Réactivité.....	76
15. Les alcènes et les alcynes	83
16. Les composés benzéniques.....	88
17. Les dérivés monohalogénés	92
18. Les alcools	99

19. Les Amines	103
20. Les dérivés carbonylés	106
21. Les acides carboxyliques et leurs dérivés	112
Corrigés des V-F de chimie	119

Classification périodique

[illegible]

1. COMPOSITION DE L'ATOME

- L'**atome** est formé d'un noyau central chargé positivement et d'électrons chargés négativement en mouvement autour du noyau.
- Le **noyau** est constitué de nucléons :
 - les **protons** chargés positivement ($e = 1,6 \times 10^{-19}$ coulombs) ;
 - les **neutrons**, neutres.
- Le **numéro atomique** ou nombre de charges Z est le nombre de protons dans le noyau. Le noyau porte une charge positive $+Ze$.
Le numéro atomique est caractéristique de l'élément chimique : $Z = 6$ correspond au carbone, $Z = 17$ au chlore, $Z = 92$ à l'uranium. ...
On connaît aujourd'hui 118 éléments chimiques dont 94 sont naturels.
- Le **nombre de masse** A est le nombre total de nucléons dans le noyau. Le noyau comporte donc $A - Z$ neutrons.
- Deux **isotopes** (étymologiquement « même place » dans la classification) sont deux atomes de même numéro atomique mais de nombre de masse différent. Ils appartiennent au même élément chimique et ont les mêmes propriétés chimiques.

Exemple

■ ${}^{35}_{17}\text{Cl}$ et ${}^{37}_{17}\text{Cl}$ sont deux isotopes de l'élément chlore.

- Les **électrons** gravitent autour du noyau. Chaque électron porte une charge $-e$.
Un atome est neutre, il comporte donc autant de charges positives que de charges négatives, soit autant d'électrons que de protons.

Il ne faut pas dire que Z est le nombre d'électrons, ce n'est pas la définition et ce n'est vrai que pour l'atome.

- En chimie, les réactions n'affectent que les électrons des atomes, ions ou molécules intervenant, le nombre des nucléons n'est pas modifié, il y a donc conservation des éléments chimiques. La modification du noyau atomique relève de la physique nucléaire.

2. STRUCTURE ÉLECTRONIQUE DES ATOMES

2.1 Notion d'orbitale atomique

- On considère que les électrons occupent préférentiellement certaines régions de l'espace autour du noyau. Une orbitale est un volume de l'espace où la probabilité de trouver un électron est de 95 %.
- Chaque orbitale atomique est définie par un triplet (n, ℓ, m) unique de nombres quantiques :
 - n est le nombre quantique principal. C'est un entier strictement positif.
 - ℓ est le nombre quantique secondaire (ou azimutal). C'est un entier positif ou nul, strictement inférieur à n .
 - m_ℓ est le nombre quantique magnétique. C'est un entier compris entre $-\ell$ et $+\ell$.
 - m_s est le nombre de spin. Il vaut $\frac{1}{2}$ ou $-\frac{1}{2}$.
- Le nombre n définit une couche : les couches $n = 1, n = 2, n = 3$ correspondent aux couches K, L, M vues au lycée. Chaque couche comporte une ou plusieurs sous-couches appelées orbitales atomiques (O.A.).
- Le nombre ℓ définit la forme de l'orbitale, à chaque valeur de ℓ , correspond un type d'orbitale (s, p, d, f...).
- Le nombre de valeurs possibles pour m_ℓ donne le nombre d'orbitales de chaque type.

Exemples

Pour $n = 1$

$\ell = 0$ ce qui correspond à une orbitale de type s.

$m_\ell = 0$. Une seule valeur pour m_ℓ , donc une seule orbitale s, on la note **1s**.

Pour $n = 2$

$\ell = 0, m_\ell = 0$, une orbitale s notée **2s**.

$\ell = 1$ ce qui correspond à une orbitale de type p. $m_\ell = -1, 0, 1$. Il y a 3 valeurs pour m_ℓ , donc 3 orbitales p, notées **2p** ($2p_x, 2p_y, 2p_z$).

Pour $n = 3$

$\ell = 0, m_\ell = 0$, une orbitale s notée **3s**.

$\ell = 1, m_\ell = -1, 0, 1$. 3 orbitales p, notées **3p** ($3p_x, 3p_y, 3p_z$).

$\ell = 2$, ce qui correspond à une orbitale de type d. $m_\ell = -2, -1, 0, 1, 2$. Il y a 5 valeurs pour m_ℓ , donc 5 orbitales d, notées **3d**.

Pour l'atome d'hydrogène, l'énergie ne dépend que de n , les orbitales **2s** et **2p** ont la même énergie, on dit qu'elles sont **dégénérées**.

Pour les atomes polyélectroniques, l'énergie de l'orbitale dépend de n et ℓ .

2.2 Répartition des électrons dans les orbitales

- On appelle **structure** ou **configuration électronique** d'un atome ou d'un ion monoatomique la répartition des électrons dans les différentes orbitales atomiques. Cette répartition se fait en respectant les règles suivantes :

- **Règle de Pauli.** Deux électrons ne peuvent pas avoir leurs quatre nombres quantiques identiques. Dans une orbitale, définie par le triplet (n, ℓ, m_ℓ) , les électrons diffèrent forcément par leur nombre de spin. Comme il n'y a que deux valeurs possibles pour m_s ($\frac{1}{2}$ et $-\frac{1}{2}$), il y a au maximum deux électrons par orbitale.
- **Règle de Klechkovski.** Elle permet d'établir l'ordre de remplissage des différentes orbitales. Dans l'état fondamental, les orbitales se remplissent par valeur croissante de l'énergie, c'est-à-dire par valeur croissante de $(n + \ell)$ et par valeur croissante de n pour deux valeurs identiques de $(n + \ell)$.

	1	0	1	2	3	4
n	n+1					
1		¹ 1s				
2		² 2s	³ 2p			
3		³ 3s	⁴ 3p	⁵ 3d		
4		⁴ 4s	⁵ 4p	⁶ 4d	⁷ 4f	
5		⁵ 5s	⁶ 5p	⁷ 5d	⁸ 5f	

Par énergie croissante, on a donc : **1s 2s 2p 3s 3p 4s 3d 4p 5s 4d 5p...**

- **Règle de Hund.** L'état le plus stable est obtenu lorsqu'un maximum d'orbitales de même énergie est occupé par des électrons de spin identique.

Exemple

Pour l'atome d'oxygène, $Z = 8$, il y a 8 électrons à répartir. La structure électronique est $1s^2 2s^2 2p^4$. Dans l'état fondamental, les 4 électrons des orbitales **2p** se répartissent sur les 3 orbitales p, les deux électrons seuls dans leur orbitale ayant un spin identique.

- On observe pour certains atomes, des exceptions à la règle de Klechkovski. Une sous couche à moitié remplie ou complètement remplie confère à l'espèce une grande stabilité. Le remplissage de la couche **3d** avec 5 ou 10 électrons sera particulièrement favorable.

Exemple

La structure électronique du chrome ($Z = 24$) est $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 3d^5$ dans son état fondamental et non $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^4$,
celle du cuivre ($Z = 29$) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 3d^{10}$ et non $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^9$.

3. FORMATION D'IONS MONOATOMIQUES

- Les **ions monoatomiques** sont formés à partir de l'atome par perte ou gain d'un ou plusieurs électrons.
- Pour obtenir la structure électronique d'un cation dans son état fondamental, on retire d'abord les électrons appartenant aux orbitales de plus grande valeur de n .

Exemple

La structure électronique du cobalt Co ($Z = 27$) est : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^7$.

La structure électronique de l'ion Co^{2+} est : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^0 3d^5$
et non $s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^5$.

Exemple

L'atome de chlore contient 17 protons, il est neutre, il contient donc 17 électrons.

L'ion chlorure Cl^- est obtenu à partir de l'atome de chlore par gain d'un électron. Il possède 18 électrons alors que son noyau contient toujours 17 protons, il porte une charge négative.

4. CLASSIFICATION PÉRIODIQUE DES ÉLÉMENTS CHIMIQUES

4.1 Tableau périodique

En 1869, Mendéléïev élaborait une classification basée sur la masse atomique des éléments. L'actuelle classification est assez proche mais les éléments sont classés par numéro atomique croissant. Elle se compose de sept lignes ou périodes et de dix-huit colonnes. Chaque colonne correspond à une famille et contient des éléments ayant la même structure électronique externe, ce qui leur confère des propriétés communes.

Bloc s

- Les éléments de la première colonne constituent la **famille des alcalins**, leur structure électronique est ns^1 , ils tendent donc à former des cations monovalents.
- Les éléments de la deuxième colonne constituent la **famille des alcalino-terreux**, leur structure électronique est ns^2 , ils tendent donc à former des cations bivalents.

Bloc p

- Les éléments de la colonne 13 constituent la **famille du bore**, leur structure électronique est $ns^2 np^1$.
- Les éléments de la colonne 14 constituent la **famille du carbone**, leur structure électronique est $ns^2 np^2$, ils tendent à former quatre liaisons covalentes.
- Les éléments de la colonne 15 constituent la **famille de l'azote**, leur structure électronique est $ns^2 np^3$, ils tendent à former trois liaisons covalentes.
- Les éléments de la colonne 16 constituent la **famille de l'oxygène**, leur structure électronique est $ns^2 np^4$, ils tendent à former deux liaisons covalentes ou des anions bivalents.
- Les éléments de la colonne 17 constituent la **famille des halogènes**, leur structure électronique est $ns^2 np^5$, ils tendent à former une liaison covalente ou des anions monovalents.

- Les éléments de la colonne 18 constituent la **famille des gaz nobles** ou **gaz rares**, leur structure électronique est $ns^2 np^6$: leur couche électronique externe est saturée ce qui leur confère une grande stabilité et une grande inertie. Ils existent sous forme de gaz monoatomiques.

Bloc d

- Les éléments des colonnes 3 à 12 sont les **métaux de transition**. On appelle métaux de transition des éléments possédant des orbitales d partiellement remplies ou pouvant former des cations dont la sous couche d est partiellement remplie.

Bloc f

- Le bloc f est constitué des éléments possédant une sous-couche de plus haute énergie de type f (correspondant au nombre quantique azimutal $\ell = 3$). Ces deux lignes de 14 colonnes sont placées sous le tableau périodique et contiennent les **lanthanides** et les **actinides**.

4.2 Commentaires

On observe, dans la classification, une évolution assez régulière de certaines propriétés des éléments.

- Le rayon atomique d'un atome, qui correspond à la moitié de la distance internucléaire d'une molécule diatomique homonucléaire (pour une liaison simple), diminue dans une période et augmente dans une colonne.
- L'énergie d'ionisation qui correspond à la réaction



augmente régulièrement de gauche à droite, ce qui traduit la plus grande difficulté à arracher un électron aux atomes les plus à droite.

- L'électronégativité mesure l'aptitude d'un atome à attirer à lui les électrons d'une liaison covalente. L'électronégativité augmente quand on se déplace de gauche à droite et de bas en haut dans la classification périodique.

Le Fluor ($Z = 9$) est l'atome le plus électronégatif. Son électronégativité vaut 4 dans l'échelle de Pauling.

VRAI ou FAUX, là est la question

- 1 Le noyau $^{35}_{17}\text{Cl}$ contient 17 neutrons.
☐ Vrai. ☐ Faux.
- 2 Parmi les éléments suivants, c'est l'oxygène qui a le plus d'électrons non appariés : O ($Z = 8$), F ($Z = 9$), Cr^{3+} ($Z = 24$), Br^- ($Z = 35$).
☐ Vrai. ☐ Faux.
- 3 Na ($Z = 11$) appartient à la famille des alcalins.
☐ Vrai. ☐ Faux.

Chimie générale

- 4 Mn ($Z = 25$) est un métal de transition.
☐ Vrai. ☐ Faux.
- 5 Dans la classification périodique le bloc d (colonnes de 3 à 12) correspond aux éléments de transition, c'est-à-dire aux éléments dont la couche d est partiellement remplie.
☐ Vrai. ☐ Faux.
- 6 Pour deux O.A ayant même $(n+1)$, on remplit en premier celle qui possède la plus grande valeur de n .
☐ Vrai. ☐ Faux.
- 7 L'atome de soufre S($Z=16$) possède 4 électrons de valence.
☐ Vrai. ☐ Faux.
- 8 La structure électronique de $_{29}\text{Cu}$ est $1s^2 2s^2 2p^6 4s^2 3d^9$.
☐ Vrai. ☐ Faux.
- 9 Les éléments $_{53}\text{I}$ et $_{35}\text{Br}$ ont des anions dont la configuration électronique est en $ns^2 np^6$.
☐ Vrai. ☐ Faux.

1. FORMULE DE LEWIS

- La formule de Lewis est une représentation de la structure électronique externe d'un édifice polyatomique. On fait figurer le symbole des éléments composant l'espèce ainsi que tous ses électrons de valence. Un électron seul (célibataire) est représenté par un point, un doublet d'électrons par un trait. Les doublets peuvent être localisés sur un atome (doublets libres ou non liants) ou entre deux atomes (doublets liants).
- Les étapes importantes dans la détermination d'une structure sont les suivantes :
 - Détermination de la structure électronique de chaque atome
Ceci permet de déterminer le nombre d'électrons de valence apportés par chaque atome.
 - Prédiction de la valence de chaque atome
On appelle **valence** le nombre de liaisons covalentes engagée par un atome. De nombreux atomes tendent à acquérir une structure externe à 8 électrons (2 pour H), c'est la **règle de l'octet** (ou du **duet**). La valence est alors déterminée en faisant la différence entre 8 et le nombre d'électrons périphériques (2 pour H).
Mais ceci n'est pas toujours vrai, en particulier, si les atomes des deux premières lignes ne peuvent jamais engager plus de quatre liaisons, les atomes des lignes suivantes peuvent dépasser l'octet, ce phénomène s'appelle **hypervalence**.

Exemples

Pour l'hydrogène $Z = 1$, la structure électronique est $1s^1$. Il y a 1 électron périphérique. Sa valence est $2 - 1 = 1$. **L'hydrogène engage une seule liaison covalente.**

Pour le carbone $Z = 6$, la structure électronique est $1s^2 2s^2 2p^2$. Il y a 4 électrons périphériques. La valence est $8 - 4 = 4$. **Le carbone engage quatre liaisons covalentes.**

Pour le soufre $Z = 16$, la structure électronique est $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$. Il y a 6 électrons périphériques. La valence est souvent $8 - 6 = 2$. Le soufre engage deux liaisons covalentes (deux simples ou une double, et il reste sur le soufre deux doublets non liant). Mais le soufre peut également engager 6 liaisons covalentes.

- Détermination du nombre total d'électrons périphériques dans l'espèce
On fait la somme des électrons de valence apportés par chaque atome.

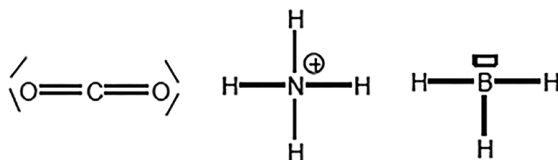
Attention à ne pas oublier les charges pour les ions.

En divisant ce nombre par 2, on obtient le nombre de doublets qui doivent figurer sur la représentation.

- Lorsque, dans la formule de Lewis, un atome est entouré d'un nombre d'électrons différent du nombre d'électrons externes qu'il possède quand il est libre, il porte une charge formelle que l'on fait figurer à côté du symbole de l'atome.

Exemples

- CO_2 . Pour C, $Z = 6$, $1s^2 2s^2 2p^2$. Il y a 4 électrons de valence.
Pour O, $Z = 8$, $1s^2 2s^2 2p^4$. Il y a 6 électrons de valence. Soit au total : $4 + 2 \times 6 = 16$ électrons de valence donc 8 doublets.
- NH_4^+ . Pour H, $Z = 1$, $1s^1$. Il y a donc 1 électron de valence.
Pour N, $Z = 7$, $1s^2 2s^2 2p^3$. Il y a 5 électrons de valence. Il y a une charge positive donc au total $4 \times 1 + 5 - 1 = 8$ électrons de valence donc 4 doublets.
- BH_3 . Pour B, $Z = 5$, $1s^2 2s^2 2p^1$. Il y a 3 électrons de valence. Les 3 H apportent chacun un électron de valence. Au total 6 électrons de valence donc 3 doublets.



La règle de l'octet n'est pas satisfaite pour l'atome de Bore, on peut faire figurer un rectangle vide qui représente une lacune électronique.

2. GÉOMÉTRIE DES MOLÉCULES

- La géométrie des molécules peut être prévue grâce au modèle VSEPR (*Valence Shell Electronic Pairs Repulsion*).
- Les molécules adoptent une géométrie qui vise à minimiser les interactions entre les doublets liants et non liants. Les électrons composant ces doublets exercent les uns sur les autres des forces électriques répulsives. Les doublets s'organisent donc de manière à s'éloigner le plus possible les uns des autres.
- Dans la méthode AXE, on représente l'atome central sous la forme $\text{AX}_\alpha\text{E}_\beta$ où A représente l'atome central, X les atomes liés à l'atome central (et donc α le nombre d'atomes liés à l'atome central) E les doublets non liants (et donc β le nombre de doublets non liants).

α est le nombre d'atomes liés à l'atome central et non le nombre de liaisons covalentes.

- L'organisation des doublets autour de l'atome central dépend de la valeur $\alpha + \beta$, la géométrie de la molécule dépend ensuite du nombre α d'atomes liés à l'atome central.
- Les géométries les plus fréquemment rencontrées sont regroupées dans le tableau suivant :

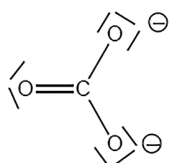
$\alpha + \beta$	$\alpha = 2$	$\alpha = 3$	$\alpha = 4$
2 linéaire			
3 plane trigonale	 molécule coudée	 molécule plane trigonale	
4 tétraédrique	 molécule coudée	 molécule pyramidale	 molécule tétraédrique

- Un doublet non liant occupe un volume supérieur à celui d'un doublet liant, si bien que l'angle entre un doublet liant et un doublet non liant (et a fortiori entre deux doublets non liants) est plus grand que celui entre deux doublets liant.

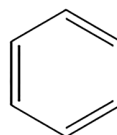
Un doublet non liant repousse davantage les autres doublets. Ceci explique que l'angle entre les liaisons O-H dans H_2O vaille 104° , l'angle entre les liaisons N-H dans NH_3 vaille 107° , l'angle entre les liaisons C-H dans CH_4 vaille 109° .

3. LE PHÉNOMÈNE DE MÉSOMÉRIE

- Pour certaines molécules ou ions moléculaires, un seul schéma de Lewis ne suffit pas à rendre compte de la structure ; comme pour l'ion carbonate ou la molécule de benzène :

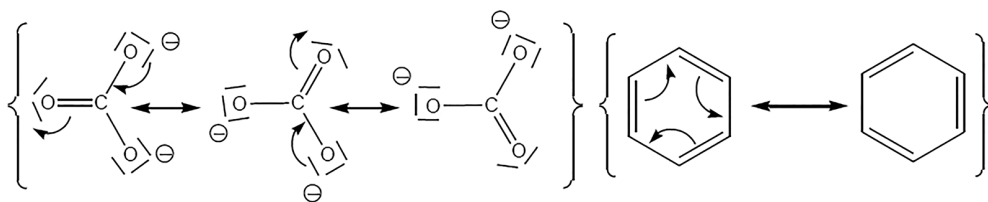


ion carbonate



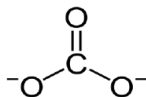
benzène

- Dans l'ion carbonate, le carbone est à égale distance des trois atomes d'oxygène. Les liaisons entre le carbone et l'oxygène ont une longueur intermédiaire entre celle d'une liaison simple et celle d'une liaison double.
- Dans le benzène, les 6 liaisons C-C sont identiques de longueur comprise entre celle d'une simple et celle d'une double.
- Un unique schéma de Lewis n'est pas satisfaisant car ces espèces possèdent des électrons délocalisés. On peut se faire une idée de ce qu'est vraiment la molécule en donnant de celle-ci plusieurs schémas de Lewis ; on indique à l'aide de flèches courbes le mouvement fictif d'électrons permettant de passer de l'un à l'autre). Ces schémas, voir l'exemple page suivante, s'appellent des **formules mésomères limites**.



VRAI ou FAUX, là est la question

- 10** L'azote N peut être hypervalent.
☐ Vrai. ☐ Faux.
- 11** Dans SOCl_2 le soufre est hypervalent.
☐ Vrai. ☐ Faux.
- 12** La molécule d'eau est coudée.
☐ Vrai. ☐ Faux.
- 13** La molécule d'ammoniac a une géométrie plane triangulaire.
☐ Vrai. ☐ Faux.
- 14** La molécule de trichlorure de phosphoryle POCl_3 a une géométrie tétraédrique.
☐ Vrai. ☐ Faux.
- 15** Une forme mésomère sans charge formelle est moins stable qu'une forme mésomère « chargée » cependant la règle de l'octet est prioritaire.
☐ Vrai. ☐ Faux.
- 16** Dans la théorie de Gillespie ou V.S.E.P.R la notation générale de la molécule ou de l'ion formé est AX_pE_q où E caractérise les doublets non liants.
☐ Vrai. ☐ Faux.
- 17** La géométrie de l'ion carbonate CO_3^{2-} est AX_3 , géométrie trigonale plane.



☐ Vrai. ☐ Faux.

Le premier principe de la thermodynamique

3

1. DÉFINITIONS

- La **thermodynamique** est la science qui traite des transferts d'énergie accompagnant les transformations physiques ou chimiques.
- On appelle **système thermodynamique** le corps ou l'ensemble des corps faisant l'objet de l'étude, tout ce qui ne fait pas partie du système constitue le **milieu extérieur**.
- Le système peut échanger de l'énergie avec le milieu extérieur soit sous forme de chaleur soit sous forme de travail :
 - La **chaleur** (Q) est un transfert d'énergie résultant de la différence de température entre le système et le milieu extérieur.

Exemple

- Un litre d'eau qui se refroidit de 60°C à 40°C cède de la chaleur au milieu extérieur.

Une transformation qui libère de la chaleur dans le milieu extérieur est dite **exothermique**, une transformation qui consomme de la chaleur est **endothermique**.

- Le **travail** (W) est un transfert d'énergie susceptible de déplacer une masse.

Exemple

- Un gaz qui se détend en repoussant un piston cède du travail au milieu extérieur.

Ces deux modes de transfert de l'énergie s'expriment en joules (J).

- Par convention, tout ce qui rentre dans le système thermodynamique est compté positivement, tout ce qui en sort est compté négativement.
- L'**énergie interne** U , exprimée en joules, est une grandeur thermodynamique qui représente la somme de toutes les énergies du système. On ne sait pas mesurer l'énergie interne U d'un système mais sa variation ΔU lors d'une transformation.
- Le **premier principe de la thermodynamique** traduit la conservation de l'énergie :

Soit un système thermodynamique évoluant entre deux états en échangeant avec le milieu extérieur la chaleur Q et le travail W , alors la variation d'énergie interne est telle que $\Delta U = Q + W$.

Par conséquent, pour un système isolé (qui n'échange ni matière, ni chaleur, ni travail avec le milieu extérieur) la variation d'énergie interne est nulle.

- L'**énergie interne** est une fonction d'état, c'est-à-dire que sa variation ne dépend que de l'état initial et de l'état final et non du chemin suivi. En revanche travail et chaleur dépendent du chemin suivi, ce ne sont pas des fonctions d'état.

On peut montrer que pour des réactions isochores (se faisant à volume constant), $\Delta U = Q_V$.

- L'**enthalpie** H est une fonction d'état définie par $H = U + PV$.

On peut montrer que pour une transformation isobare (se faisant à pression constante), $\Delta H = Q_P$.

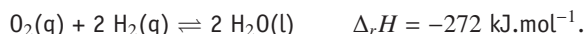
- Si la réaction met en jeu des gaz parfaits la variation d'énergie interne et la variation d'enthalpie sont liées par $\Delta H = \Delta U + RT \Delta n$ où Δn est la variation de quantité de matière de gaz.

2. APPLICATION DU PREMIER PRINCIPE AUX RÉACTIONS CHIMIQUES

2.1 Enthalpie de réaction

- Pour savoir si une réaction chimique libère ou consomme de la chaleur, on est souvent amené à calculer la variation d'enthalpie lors de la transformation chimique. En effet, les réactions s'effectuent le plus souvent dans des réacteurs ouverts, donc à pression constante, on a alors $\Delta H = Q$.
- Puisque la variation d'enthalpie est proportionnelle à la quantité de matière de réactifs, on définit l'enthalpie de réaction en rapportant la variation d'enthalpie à l'unité de quantité de matière d'une espèce intervenant. L'enthalpie de réaction s'exprime donc en kJ.mol^{-1} .

Exemple



Cela signifie que, lors de la réaction entre deux moles de H_2 et une mole de O_2 pour former deux moles de H_2O , l'enthalpie du système diminue de 572 kJ. Si la réaction se fait à pression constante, c'est la chaleur qui est dégagée dans le milieu extérieur.

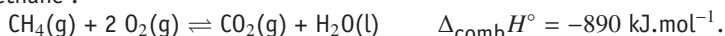
- La valeur de $\Delta_r H$ dépend des conditions opératoires et pour comparer les effets thermiques de différentes réactions, il faut qu'elles aient lieu dans les mêmes conditions. On choisit donc, pour chaque température, un état particulier appelé **état standard** : l'état standard d'un corps est le corps pur dans son état physique le plus stable la température considérée et sous une pression P° exactement égale à 1 bar. L'**enthalpie standard de réaction**, $\Delta_r H^\circ$ est l'enthalpie de réaction quand toutes les espèces intervenant dans la réaction sont dans leur état standard.

- Le signe de $\Delta_r H^\circ$ permet de prévoir le caractère endo ou exothermique d'une réaction :
Si $\Delta_r H^\circ < 0$, la réaction est exothermique, elle dégage de la chaleur dans le milieu extérieur.
Si $\Delta_r H^\circ > 0$, la réaction est endothermique, elle consomme de la chaleur.
Si $\Delta_r H^\circ = 0$, la réaction est athermique, il n'y a pas d'échange de chaleur avec le milieu extérieur.

Exemple

La combustion complète d'un hydrocarbure est la réaction de l'hydrocarbure avec le dioxygène de l'air pour former exclusivement du dioxyde de carbone et de l'eau. Ce sont des processus très exothermiques : $\Delta_{\text{comb}} H^\circ < 0$ et grand en valeur absolue.

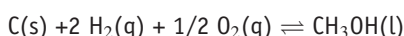
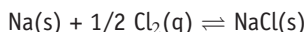
Pour le méthane :



2.2 Réaction de formation

- Pour calculer des enthalpies standards de réaction on utilise souvent la notion de réaction de formation. On appelle **réaction de formation** d'une espèce chimique à la température T, la réaction au cours de laquelle une mole de cette espèce est formée dans son état standard à partir des corps de référence des éléments constituant cette espèce.
- Les corps de références sont les corps simples les plus abondants, pris dans leur état standard à la température T : C(s) pour le carbone, $\text{O}_2(\text{g})$ pour l'oxygène, Na(s) pour le sodium ...

Exemple



Ces réactions ne sont généralement pas des réactions réellement utilisées pour préparer l'espèce considérée.

- L'enthalpie standard d'une réaction de formation s'appelle **enthalpie standard de formation**.

L'enthalpie standard de formation d'un corps pur dans son état standard est nulle :



2.3 Loi de Hess

- Le fait que l'enthalpie soit une fonction d'état rend possible la détermination de l'enthalpie d'une réaction à partir des enthalpies de réactions connues. En effet puisque la variation d'enthalpie ne dépend pas du chemin suivi, on peut imaginer décomposer une réaction en une succession de réactions dont on connaît l'enthalpie de réaction.
- On utilise en particulier les enthalpies standard de formation. On peut imaginer que la réaction se déroule en deux étapes :

- d'abord les réactifs sont décomposés en les corps de référence correspondant aux éléments chimiques,
- puis à partir de ces corps de référence, les produits sont formés.

Le résultat est connu sous le nom de **loi de Hess** : l'enthalpie standard de réaction est la somme des enthalpies standard de formation des espèces intervenant dans la réaction affectée de leur coefficient stœchiométrique algébrique ν_i ($\nu_i > 0$ pour les produits, $\nu_i < 0$ pour les réactifs).

$$\Delta_f H^\circ(T) = \sum_i \nu_i \Delta_f H_i^\circ(T).$$

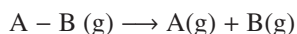
Exemple

Pour la réaction de combustion du méthane :

$$\Delta_{\text{comb}} H^\circ(\text{CH}_4, g, T) = \Delta_f H^\circ(\text{CO}_2, g, T) + 2\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}, g, T) - \Delta_f H^\circ(\text{CH}_4, g, T)$$

2.4 Enthalpie de dissociation des liaisons covalentes

L'enthalpie du processus :



est appelée **enthalpie standard de dissociation de la liaison A–B**.

On la note $\Delta_{\text{diss}} H^\circ(\text{A} - \text{B}, g)$ ou plus simplement $D_{\text{A-B}}$.

L'enthalpie de liaison est toujours positive, le processus de rupture est endothermique.

L'enthalpie de dissociation d'une liaison dépend de la molécule dans laquelle la liaison se trouve. Par exemple l'enthalpie de la liaison C–H n'est pas la même dans le méthane que dans le benzène. Cependant, le plus souvent on utilise des enthalpies de liaisons moyennes.

Attention dans certains exercices, on donne l'énergie de liaison souvent notée E_l , c'est une valeur négative. Cela correspond au processus de formation de la liaison à partir des atomes gazeux : $E_l = -D_{\text{A-B}}$.

Il faut retenir que le processus de rupture est toujours endothermique alors que le processus de formation est toujours exothermique : $E_l < 0$ et $D_{\text{A-B}} > 0$.

2.5 Détermination d'une enthalpie de réaction à partir des enthalpies de dissociation des liaisons (méthode des cycles de Born-Habber)

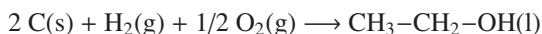
On cherche à exprimer l'enthalpie standard de formation de l'éthanol à partir des données suivantes :

$$D_{\text{H-H}}, D_{\text{O-O}}, D_{\text{C-H}}, D_{\text{C-C}}, D_{\text{C-O}}, D_{\text{O-H}}, \Delta_{\text{vap}} H^\circ(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}, l) \text{ et } \Delta_{\text{sub}} H^\circ(\text{C}, s).$$

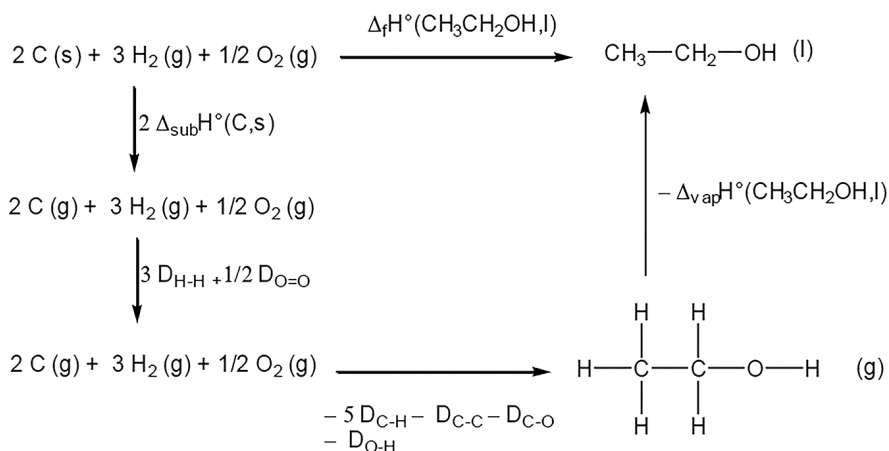
Puisque l'enthalpie est une fonction d'état, on peut décomposer la réaction comme une succession de processus pour lesquels l'enthalpie est connue : on considère que la réaction revient à décomposer tous les réactifs en atomes à l'état gazeux puis à partir des atomes gazeux on reconstruit les produits en regardant quelles liaisons sont à former.

Il faut prendre garde à l'état physique des réactifs et produits.

Il faut d'abord écrire la réaction dont on veut exprimer l'enthalpie standard c'est-à-dire la réaction de formation de l'éthanol :



- Pour passer tous les produits à l'état atomique gazeux, il faut sublimer 2 mol de carbone, dissocier 3 mol de H_2 et $\frac{1}{2}$ mol de O_2 .
- Ensuite on repère les liaisons présente dans l'éthanol : 5 liaisons C-H, une liaison C-C, une C-O, une O-H. Attention par ce processus de formation des liaisons, on obtient l'éthanol gazeux, il faut ensuite le condenser (opération inverse de la vaporisation).
- On peut présenter le résultat sous forme d'un cycle :



On peut écrire :

$$\begin{aligned}
 \Delta_f H^\circ(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH, l}) = & 2\Delta_{\text{sub}} H^\circ(\text{C, s}) + 3D_{\text{H-H}} + \frac{1}{2}D_{\text{O-O}} - 5D_{\text{C-H}} - D_{\text{C-C}} \\
 & - D_{\text{C-O}} - D_{\text{O-H}} - \Delta_{\text{vap}} H^\circ(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH, l}).
 \end{aligned}$$

VRAI ou FAUX, là est la question

- 18** L'enthalpie standard d'une réaction de combustion est toujours positive.
☐ Vrai. ☐ Faux.
- 19** La dissociation d'une liaison est un processus exothermique.
☐ Vrai. ☐ Faux.
- 20** La variation d'enthalpie d'un système lors d'une transformation ne dépend pas du chemin suivi.
☐ Vrai. ☐ Faux.
- 21** La réaction de formation de l'ammoniac gazeux s'écrit :
$$3\text{H}_2(\text{g}) + \text{N}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g})$$

☐ Vrai. ☐ Faux.
- 22** Pour une réaction endothermique $\Delta_r H^0 < 0$.
☐ Vrai. ☐ Faux.
- 23** L'état standard d'un constituant ne dépend pas de sa température.
☐ Vrai. ☐ Faux.

Le deuxième principe de la thermodynamique

4

L'enthalpie standard de réaction permet de dire si la réaction libère et consomme de la chaleur mais ne permet pas de dire si une réaction est thermodynamique favorable ou non.

1. FONCTION ENTROPIE

- L'**entropie** est une mesure du désordre de la matière et de l'énergie : lorsque la matière et l'énergie se désorganise, l'entropie augmente.
- Le second principe de la thermodynamique est un principe d'évolution : toute transformation réelle s'effectue avec augmentation du désordre global (système + milieu extérieur) et donc de l'entropie. On dit encore qu'il y a création d'entropie.
- La variation d'entropie pour un système passant de l'état 1 à l'état 2 en échangeant avec le milieu extérieur la chaleur Q est :

$$\Delta S = \Delta_e S + \Delta_i S$$

$\Delta_e S$ est l'entropie échangée avec le milieu extérieur via les transferts de chaleur.
 $\Delta_e S = Q/T$

$\Delta_i S$ est l'entropie créée à l'intérieur du système : $\Delta_i S \geq 0$.

- L'entropie est une fonction d'état. Sa variation ne dépend pas du chemin suivi.
- L'**entropie molaire standard** S_m° d'une substance est l'entropie d'une mole de cette substance dans son état standard. D'après le troisième principe de la thermodynamique, l'entropie molaire standard d'un corps pur parfaitement cristallisé à $T = 0 \text{ K}$ est nulle.
 S_m° (en $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) est une grandeur toujours positive, qui augmente avec la température et d'autant plus élevée que la matière est désorganisée ; pour un composé donné : $S_m^\circ (\text{gaz}) > S_m^\circ (\text{liquide}) > S_m^\circ (\text{solide})$.
- La variation d'entropie accompagnant une réaction chimique est mesurée par l'**entropie standard de réaction** $\Delta_r S^\circ$, c'est la différence d'entropie molaire entre les réactifs et les produits dans leur état standard :

$$\Delta_r S^\circ = \sum_i \nu_i S_{mi}^\circ$$

où ν_i est le coefficient stœchiométrique algébrique de chaque espèce (positif pour les produits, négatif pour les réactifs).

Exemple

Pour la réaction : $\text{O}_2(\text{g}) + 2 \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$
 on a : $\Delta_r S^\circ = 2S^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) - 2S^\circ(\text{H}_2, \text{l}) - S^\circ(\text{O}_2, \text{l})$

Attention l'entropie molaire d'un corps pur dans son état standard n'est pas nulle.

Le signe de $\Delta_r S^\circ$ indique l'organisation ou la désorganisation de la matière lors de la réaction : en particulier quand la réaction s'accompagne d'une diminution de la quantité de matière gazeuse, le désordre diminue, donc l'entropie diminue et $\Delta_r S^\circ < 0$.

2. ENTHALPIE LIBRE DE RÉACTION

- D'après le second principe de la thermodynamique une transformation réelle ne s'effectue qu'avec augmentation du désordre et donc de l'entropie.

Attention, il faut évaluer la variation totale d'entropie (système + milieu extérieur) lors de la transformation pour pouvoir prévoir le caractère spontané ou non de la transformation.

- Pour une transformation se déroulant à pression et température constante et pour laquelle la variation d'enthalpie est ΔH et la variation d'entropie ΔS , la variation d'enthalpie du milieu extérieur est $-\Delta H$ et par conséquent la variation d'entropie du milieu extérieur est $-\Delta H/T$.

La variation totale d'entropie est alors $\Delta S_{\text{tot}} = \Delta S - \Delta H/T$. Pour que la transformation soit spontanée, il faut que cette grandeur soit positive :

$$\Delta S_{\text{tot}} = \Delta S - \Delta H/T > 0 \iff \Delta H - T\Delta S < 0.$$

- On définit la variation d'enthalpie libre ΔG par : $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$. La transformation est spontanée si $\Delta G < 0$.

L'**enthalpie libre** G (ou **énergie de Gibbs**) d'un système est donc définie par :

$$G = H - TS.$$

- La variation d'enthalpie libre accompagnant une réaction chimique est appelée **enthalpie libre de réaction**. Si la réaction s'effectue dans les conditions standard, on parle d'**enthalpie libre standard de réaction**.

- Pour une réaction chimique pour laquelle l'enthalpie standard de réaction est $\Delta_r H^\circ$ et l'entropie standard de réaction $\Delta_r S^\circ$, on définit l'enthalpie libre standard de réaction par :

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ$$

- L'enthalpie libre standard de réaction peut aussi être calculée à partir des enthalpies libres standard de formation $\Delta_f G_i^\circ$ grâce à la relation :

$$\Delta_r G^\circ = \sum_i \nu_i \Delta_f G_i^\circ$$

où ν_i est le coefficient stœchiométrique algébrique de chaque espèce (positif pour les produits, négatif pour les réactifs).

- Le signe de $\Delta_r G^\circ$ permet de prévoir le caractère endo ou exothermique d'une réaction :
 - Si $\Delta_r G^\circ < 0$, la réaction est **exergonique**, elle se fait spontanément.
 - Si $\Delta_r G^\circ > 0$, la réaction est **endergonique**, elle ne peut pas se faire spontanément.

3. LES ÉQUILIBRES CHIMIQUES

- L'enthalpie libre standard de réaction, définie en terme de réactifs et de produits purs ne permet pas de prévoir le sens d'évolution d'un mélange arbitraire de réactifs et de produits, ni la composition du système à l'équilibre. Pour cela, on a besoin de l'enthalpie libre de réaction, $\Delta_r G$. Cette grandeur permet de déterminer la variation d'enthalpie libre pour une composition donnée du système.
- Pour exprimer $\Delta_r G$ en fonction de $\Delta_r G^\circ$, on utilise l'enthalpie libre molaire $G_{m,i}$ d'un composé A_i :

$$G_{m,i} = G_{m,i}^\circ + RT \cdot \ln a_i \quad \text{où } a_i \text{ est l'activité du composé } A_i.$$

État physique	Activité a_i	$G_{m,i}$
Solide ou liquide purs (ex : solvant)	1	$G_{m,i}^\circ$
Gaz dans un mélange	p_i/P° où p_i est la pression partielle du gaz en bar et P° la pression standard $P^\circ = 1,0$ bar.	$G_{m,i}^\circ + RT \cdot \ln P_i$
Soluté en solution	c_i/c° où c_i est la concentration molaire (en mol.L^{-1}) et c° la concentration standard $c^\circ = 1,0 \text{ mol.L}^{-1}$.	$G_{m,i}^\circ + RT \cdot \ln c_i$

- Lors de la réaction :



l'enthalpie libre de réaction peut s'écrire :

$$\Delta_r G = \nu_3 G_{m,3} - \nu_1 G_{m,1} - \nu_2 G_{m,2}$$

$$\Delta_r G = \nu_3 G_{m,3}^\circ - \nu_1 G_{m,1}^\circ - \nu_2 G_{m,2}^\circ + RT \ln \frac{a_3}{a_1 a_2}$$

$Q_R = a_3/a_1 a_2$ est le quotient de réaction :

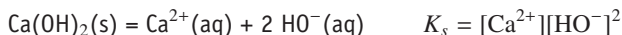
$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q_R$$

On peut maintenant donner la réaction entre $\Delta_r G^\circ$ et la constante d'équilibre K .

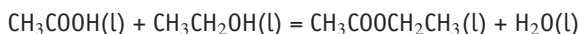
- La **loi d'action de masse** ou **loi de Guldberg et Waage** définit K comme étant une relation entre les activités à l'équilibre des espèces intervenant dans la réaction.

Pour la réaction $\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 \rightleftharpoons \nu_3 A_3$
$$K = \frac{a_3^{eq}}{a_1^{eq} a_2^{eq}}.$$

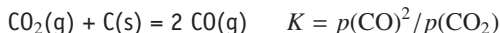
Exemples



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



$$K = [\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3][\text{H}_2\text{O}]/[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}]$$



- La composition du système évolue dans le sens de diminution de l'enthalpie. À l'équilibre, le système n'évolue plus. Le quotient de réaction Q_R est égal à la constante d'équilibre K et $\Delta_r G$ est nulle.

On a donc $0 = \Delta_r G^\circ + RT \ln K$ soit $\Delta_r G^\circ = -RT \ln K$.

- Cette importante relation de la thermodynamique permet de calculer K à partir de $\Delta_r G^\circ$.
 - Si $\Delta_r G^\circ < 0$, $K > 1$, la réaction est spontanée dans le sens direct.
 - Si $\Delta_r G^\circ > 0$, $K < 1$, la réaction est non spontanée dans le sens direct.

En combinant les deux expressions $\Delta_r G^\circ = -RT \ln K$ et $\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ$, on peut écrire $\ln K = -\Delta_r H^\circ/RT + \Delta_r S^\circ/R$.

Dans un domaine de température où $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$ peuvent être considérés comme indépendants de la température, la courbe $\ln K = f(1/T)$ donne une droite de pente $-\Delta_r H^\circ/R$ et d'ordonnée à l'origine $\Delta_r S^\circ/R$.

4. LOIS DE DÉPLACEMENT DES ÉQUILIBRES CHIMIQUES

- La valeur de $\Delta_r G^\circ$ permet de prévoir si une réaction est spontanée, elle permet de calculer la constante d'équilibre de la réaction et donc de déterminer la composition du système à l'équilibre. Il est maintenant intéressant de savoir s'il est possible de modifier la composition d'un système à l'équilibre ou plus exactement de déplacer l'équilibre.
- La modification de l'un des paramètres de l'équilibre (température, pression, concentration ...) peut entraîner un déplacement de l'équilibre dans un sens ou dans un autre. Le **principe de Le Chatelier** ou **principe de modération** permet de prévoir ce déplacement. Il s'énonce de la façon suivante :

Toute modification d'un paramètre de l'équilibre entraîne une évolution du système qui tend à minimiser les effets de cette modification. On dit aussi que l'évolution du système modère la modification imposée.

■ Effet de la température

- À la température T : $\Delta_r G^\circ(T) = -RT \ln K(T) = \Delta_r H^\circ(T) - T \Delta_r S^\circ(T)$.
- À la température T' : $\Delta_r G^\circ(T') = -RT' \ln K(T') = \Delta_r H^\circ(T') - T' \Delta_r S^\circ(T')$.
- En supposant que $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$ sont indépendants de la température $\Delta_r H^\circ(T) = \Delta_r H^\circ(T')$ et $\Delta_r S^\circ(T) = \Delta_r S^\circ(T')$, on a $\ln K(T') = \ln K(T) + \Delta_r H^\circ/R(1/T - 1/T')$

➤ Cette équation, appelée **loi de Van't Hoff** montre que :

si $\Delta_r H^\circ > 0$, pour $T' > T$ on a $\ln K(T') > \ln K(T)$. Une augmentation de la température déplace l'équilibre dans le sens de formation des produits, puisque K augmente.
Si $\Delta_r H^\circ < 0$, pour $T' > T$ on a $\ln K(T') < \ln K(T)$. Une augmentation de la température déplace l'équilibre dans le sens de formation des réactifs, puisque K diminue.

On retrouve le principe général de Le Chatelier : si on élève la température du système à l'équilibre, celui-ci évolue dans le sens qui consomme de la chaleur, c'est-à-dire dans le sens endothermique.

Exemple

Pour la réaction : $\text{O}_2(\text{g}) + 2 \text{NO}(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NO}_2(\text{g})$

on a : $\Delta_r H^\circ(298 \text{ K}) = -107 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

La réaction est exothermique. Une augmentation de la température favorise la réaction dans le sens de qui consomme de la chaleur, donc dans le sens de dissociation de NO_2 , autrement dit K diminue quand T augmente.

■ Effet de la pression

Lorsque la pression augmente, le système évolue dans le sens qui la fait baisser, donc dans le sens qui diminue le nombre de moles de gaz.

Exemple

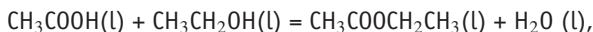
Pour la réaction : $\text{N}_2(\text{g}) + 3 \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NH}_3(\text{g})$, une augmentation de la pression favorise la réaction dans le sens qui consomme des espèces gazeuses donc dans le sens de formation de l'ammoniac (on passe de 4 à 2 mol de gaz).

■ Effet de la concentration

Lorsque l'on ajoute au système à l'équilibre l'un des réactifs ou l'un des produits, l'équilibre se déplace dans le sens qui consomme ce réactif ou ce produit.

Exemple

Pour la réaction



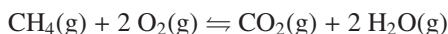
en éliminant l'eau au fur et à mesure de sa formation (grâce par exemple à l'utilisation d'un Dean Stark), on déplace l'équilibre dans le sens de formation de l'eau et donc de l'ester

VRAI ou FAUX, là est la question

- 24** La réaction $\text{CaCO}_3(\text{s}) \longrightarrow \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$ pour laquelle $\Delta_r H^\circ = 178 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $\Delta_r S^\circ = 161 \text{ J} \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$, est spontanée si $T < 833^\circ \text{C}$.

☐ Vrai. ☐ Faux.

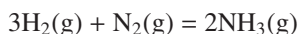
- 25** L'équilibre de combustion du méthane :



est déplacé dans le sens direct lorsqu'on augmente la température.

☐ Vrai. ☐ Faux.

- 26** Pour la réaction de formation de l'ammoniac :



une augmentation de la pression déplace la réaction dans le sens direct.

☐ Vrai. ☐ Faux.

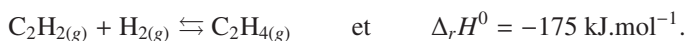
- 27** L'enthalpie standard d'une réaction chimique est égale à la somme des enthalpies standard de formation des réactifs diminuée de la somme des enthalpies standard de formation des produits.

☐ Vrai. ☐ Faux.

- 28** La réaction $\text{N}_2\text{O}_{4(\text{g})} \rightarrow 2\text{NO}_{2(\text{g})}$ a lieu spontanément à 25°C , si $\Delta_r G_{298}^0 = 57,0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

☐ Vrai. ☐ Faux.

- 29** L'enthalpie standard de la réaction suivante :



Une élévation de la température favorise la réaction dans le sens de la dissociation de l'éthène.

☐ Vrai. ☐ Faux.

Équilibres acido-basiques

5

1. DÉFINITIONS

- Au sens de Bronsted, un **acide** est une espèce susceptible de libérer un proton H^+ , une **base** est une espèce susceptible de capter un proton H^+ . Ces deux définitions sont complémentaires, à tout acide AH correspond une base A^- . On dit que AH et A^- sont **conjugués** et qu'ils forment un couple acide/base.
- Un **polyacide** est une espèce pouvant céder plusieurs protons. Une **polybase** est une espèce pouvant capter plusieurs protons.

Exemple

- | H_2S peut céder deux protons, c'est un diacide, S^{2-} peut capter deux protons, c'est une dibase.
- Un **ampholyte** est une espèce qui est l'acide d'un couple et la base d'un autre couple.

Exemple

- | HS^- est un amphotère : c'est l'acide du couple HS^-/S^{2-} et la base du couple H_2S/HS^- .
- L'**eau** est un ampholyte, elle intervient dans deux couples : H_3O^+/H_2O ou H_2O est la base du couple, et H_2O/OH^- où H_2O est l'acide du couple.
 - Même en l'absence d'espèce acide ou basique, il existe un transfert de proton entre molécule d'eau, selon l'équilibre :



appelé **autoprotolyse de l'eau**. Cet équilibre est caractérisé par une constante $K_e = [H_3O^+][HO^-]$. À $25^\circ C$, $K_e = 10^{-14}$.

- À l'équilibre, quelque soit le pH de la solution, on a :

$$[H_3O^+][HO^-] = K_e$$

d'où $[H_3O^+] = K_e/[HO^-]$ et $[HO^-] = K_e/[H_3O^+]$.

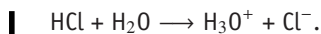
- Dans l'eau pure $[H_3O^+] = [HO^-] = 10^{-7} \text{ mol/L}$.
- Une espèce acide ou basique introduite dans l'eau réagit avec l'eau :



- Un acide est d'autant plus fort qu'il cède facilement un proton.
- Une base est d'autant plus forte qu'elle capte facilement un proton.
- Dans l'eau, on distingue souvent les **acides forts** et **bases fortes** qui réagissent totalement avec l'eau et les **acides faibles** et **bases faibles** qui réagissent partiellement avec l'eau.

■ La réaction d'un acide fort sur l'eau est totale.

Exemple

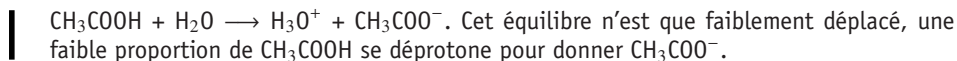


HCl est complètement déprotoné en solution aqueuse.

À un acide fort est associée une base indifférente ou spectatrice, c'est-à-dire n'ayant pas de propriétés acido-basiques.

■ La réaction d'un acide faible sur l'eau est partielle et conduit à un équilibre.

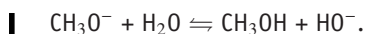
Exemple



À un acide faible est associée une base faible.

■ La réaction d'une base forte sur l'eau est totale.

Exemple



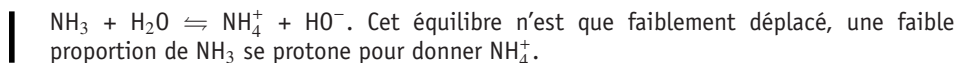
CH_3O^- ne peut exister dans l'eau, il se protone totalement dans l'eau pour donner le méthanol.

Par extension la soude NaOH et la potasse KOH qui libèrent quantitativement HO^- lors de leur dissolution sont considérées comme des bases fortes.

À une base forte est associé un acide indifférent ou spectateur.

■ La réaction d'une base faible sur l'eau est partielle et conduit à un équilibre.

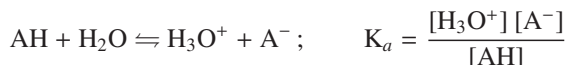
Exemple



À une base faible est associé un acide faible.

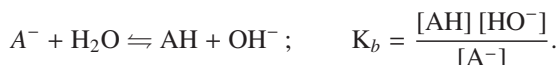
2. CLASSEMENT DES COUPLES ACIDES FAIBLE/BASES FAIBLES

- La force d'un acide faible est caractérisé par la constante de l'équilibre entre cet acide et l'eau :



K_a est appelée **constante d'acidité** du couple AH/A^- .

- La constante de l'équilibre entre une base faible et l'eau s'appelle **constante de basicité** :



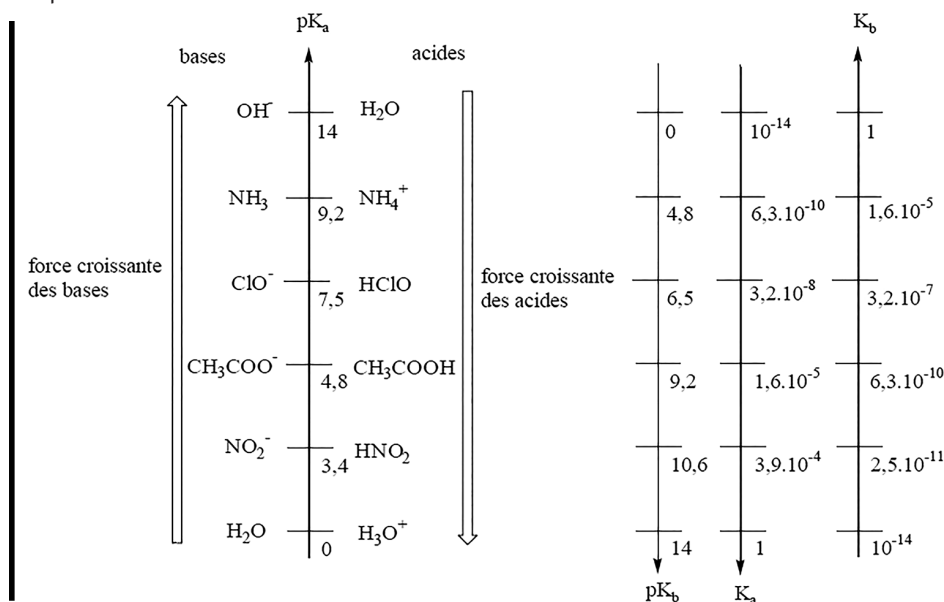
Les deux constantes sont liées par la relation $K_a \times K_b = K_e$.

- Pour caractériser un couple acide faible/base faible, on utilise souvent son $\text{p}K_a$ défini par $\text{p}K_a = -\log K_a$ (soit $K_a = 10^{-\text{p}K_a}$) ou son $\text{p}K_b$ défini par $\text{p}K_b = -\log K_b$ (soit $K_b = 10^{-\text{p}K_b}$).

Ces deux grandeurs sont liées par : $\text{p}K_a + \text{p}K_b = \text{p}K_e$.

- K_a , K_b , $\text{p}K_a$ et $\text{p}K_b$ sont donc des grandeurs permettant de quantifier la force des acides et bases faibles : plus un acide faible est fort, plus il cède facilement un H^+ , plus la constante d'acidité K_a est grande, plus le $\text{p}K_a$ est petit, plus la base conjuguée est faible, plus la constante de basicité K_b est petite, plus le $\text{p}K_b$ est grand.

Exemples

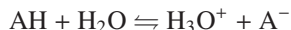


- Le coefficient de dissociation d'un acide faible mesure la proportion d'acide dissocié :

$$\alpha = \frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}] + [\text{A}^-]}$$

Plus l'acide faible est fort plus l'acide est dissocié, plus α est grand.

- D'après le principe de Le Chatellier, lorsqu'on ajoute de l'eau, l'équilibre



est déplacé vers la formation de la base faible, α augmente : la dilution favorise la dissociation de l'acide.

- La relation $\alpha = \sqrt{\frac{K_a}{c}}$ permet de retrouver ce résultat : quand c diminue, α augmente.

■ Diagramme de prédominance

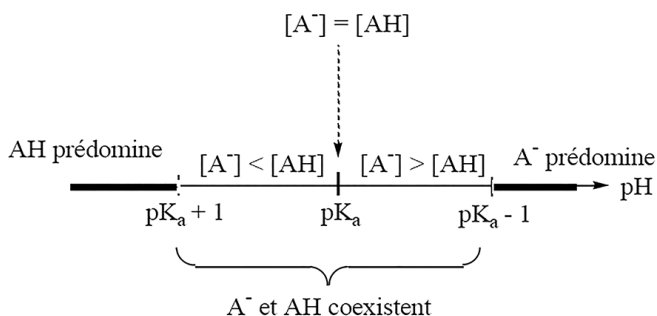
- À partir de l'expression de la constante d'acidité, $K_a = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]/[\text{AH}]$, on peut écrire la **relation d'Henderson** :

$$-\log K_a = -\log \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{AH}]} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] - \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]}$$

soit

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]}.$$

- Si $[\text{A}^-] > [\text{AH}]$ alors $\text{pH} > \text{p}K_a$.
 Pour que $[\text{A}^-] > 10 \times [\text{AH}]$, il faut $\text{pH} > \text{p}K_a + 1$, on dit alors que A^- prédomine.
- Si $[\text{A}^-] < [\text{AH}]$ alors $\text{pH} < \text{p}K_a$.
 Pour que $[\text{A}^-] < [\text{AH}]/10$, il faut $\text{pH} < \text{p}K_a - 1$, on dit alors que AH prédomine.
- On appelle **diagramme de prédominance** une représentation graphique délimitant les domaines de prédominance de chaque espèce.



3. RÉACTIONS ACIDO-BASIQUES

- Une réaction acido-basique implique deux couples acide-base conjugués qui échangent des protons.
- L'équilibre entre l'acide d'un couple et la base d'un autre couple est plus ou moins déplacé en fonction des espèces mises en jeu.

Si la constante d'équilibre K est supérieure à 1, la réaction est spontanée, si elle est supérieure à 10^4 , la réaction est quantitative.

3.1 Acide fort-base forte

- Quelques soient la base forte et l'acide fort mis en jeu la réaction s'écrit :

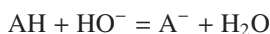


- La réaction est toujours spontanée et quantitative, on écrira :



3.2 Acide faible-base forte

- La réaction entre un acide faible et une base forte s'écrit :



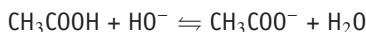
$$K = \frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}][\text{HO}^-]} = \frac{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{AH}][\text{HO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{K_a}{K_e} = 10^{14-pK_a}$$

- Comme $pK_a < 14$, on a $K > 1$ et la réaction est toujours spontanée.
- La réaction est quantitative si $K > 10^4$, c'est-à-dire si $K_a < 10^{10}$ soit $pK_a < 10$.

Exemple

Le pK_a du couple ($\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$) vaut 4,8.

La réaction entre l'acide acétique et la soude est une réaction acide faible base forte que l'on peut écrire :

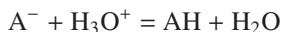


La constante de cet équilibre vaut $K = K_a/K_e = 10^{14-pK_a} = 10^{14-4,8} = 10^{9,2}$.

La réaction est totale.

3.3 Acide fort-base faible

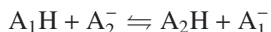
- La réaction entre un acide fort et une base faible s'écrit :



- $K = \frac{[\text{AH}]}{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{1}{K_a} = 10^{-pK_a}$ Comme $pK_a > 0$, on a $K > 1$ et la réaction est toujours spontanée.
- La réaction est quantitative si $K > 10^4$ c'est-à-dire si $K_a < 10^4$ soit $pK_a > 4$.

3.4 Acide faible-base faible

La réaction entre un acide faible et une base faible s'écrit :

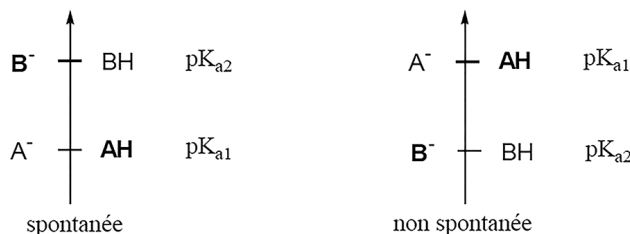


Chaque couple est caractérisé par une constante d'acidité : Couple 1 ($\text{A}_1\text{H}/\text{A}_1^-$) : K_{a1} Couple 2 ($\text{A}_2\text{H}/\text{A}_2^-$) : K_{a2} .

- La constante K de l'équilibre vaut :

$$K = \frac{[A_1^-][A_2H]}{[A_1H][A_2^-]} = \frac{[A_1^-][A_2H][H_3O^+]}{[A_1H][A_2^-][H_3O^+]} = \frac{K_{a1}}{K_{a2}} = 10^{pK_{a2} - pK_{a1}}.$$

- La réaction est spontanée si $K > 1$ c'est-à-dire si $K_{a1} > K_{a2}$ soit $pK_{a1} < pK_{a2}$: la réaction est spontanée entre l'acide le plus fort avec la base la plus forte, c'est la règle mnémotechnique du gamma.



- La réaction est quantitative si $K > 10^4$, soit $K_{a1} > 10^4 K_{a2}$ c'est-à-dire si $pK_{a1} < pK_{a2} - 4$.

4. pH DES SOLUTIONS AQUEUSES

4.1 Définition du potentiel hydrogène (pH)

- Le pH d'une solution caractérise la concentration en ions H_3O^+ dans la solution :

$$pH = -\log[H_3O^+].$$

Par conséquent $[H_3O^+] = 10^{-pH}$.

Comme les concentrations en H_3O^+ et HO^- sont liées par le produit ionique de l'eau, on a aussi $pH = pK_e + \log[HO^-]$.

En toute rigueur $pH = -\log a(H_3O^+)$. En milieu suffisamment dilué, on pourra considérer que l'activité est égale à la concentration : $a(H_3O^+) = [H_3O^+]$.

- Dans l'eau pure le seul équilibre à prendre en compte est l'autoprotolyse de l'eau :



Cette réaction libère autant de H_3O^+ que de HO^- .

- La constante de cet équilibre est $K_e = [H_3O^+][HO^-] = 10^{-14}$

et comme $[H_3O^+] = [HO^-]$, on a $K_e = [H_3O^+]^2$ soit $pH = \frac{1}{2}pK_e = 7$.

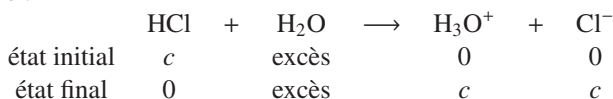
4.2 Calcul du pH d'une solution aqueuse

Le pH d'une solution obtenue en introduisant dans l'eau une seule espèce possédant des propriétés acido-basiques peut généralement être obtenu en utilisant une formule simplifiée. Il faut cependant garder en tête que ces formules reposent sur des approximations qu'il faut connaître et savoir vérifier.

4.3 Acides et bases fortes

■ Un acide fort se déprotone totalement dans l'eau.

- Si on considère la dissociation de c mol de chlorure d'hydrogène par litre d'eau, on peut écrire :



Attention, ce tableau présente une approximation, on a négligé les ions H₃O⁺ initialement présents, c'est-à-dire ceux provenant de l'autoprotolyse de l'eau.

Avec cette hypothèse, on peut écrire que la concentration en H₃O⁺ dans la solution est égale à la concentration initiale en acide fort : $[H_3O^+] = c$.

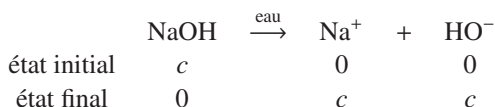
Et comme $pH = -\log[H_3O^+]$, on a $pH = -\log c$.

Pour pouvoir négliger l'autoprotolyse de l'eau, il faut trouver un pH inférieur à 6,5, c'est-à-dire que la concentration en acide fort doit être supérieure à $10^{-6,5}$.

Pour des concentrations plus faibles, le calcul du pH nécessite la prise en compte des H₃O⁺ provenant de l'autoprotolyse de l'eau et la résolution d'une équation du second degré, le résultat est proche de 7 (très légèrement inférieur) puisque le milieu est très faiblement acide.

■ Une base forte se protone totalement dans l'eau. Par extension la soude et la potasse qui se dissolvent totalement dans l'eau en libérant l'ion HO⁻ sont considérées comme des bases fortes, ce sont même les plus utilisées en pratique.

Si on considère la dissociation de c mol de soude par litre d'eau, on peut écrire :



Ici encore, le tableau néglige la concentration en ions HO⁻ initialement présents, c'est-à-dire ceux provenant de l'autoprotolyse de l'eau.

Avec cette hypothèse, on peut écrire que la concentration en HO⁻ dans la solution est égale à la concentration initiale en base forte : $[HO^-] = c$.

Or $[H_3O^+] = K_e/[HO^-] = K_e/c$. D'où $pH = -\log K_e/c$, soit $pH = 14 + \log c$.

Pour pouvoir négliger l'autoprotolyse de l'eau, il faut trouver un pH supérieur à 7,5, c'est-à-dire que la concentration en base forte doit être supérieure à $10^{-7,5}$.

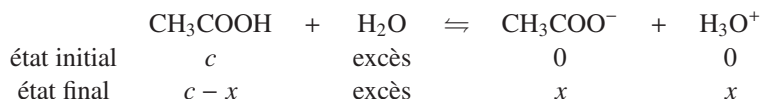
Pour des concentrations plus faibles, le calcul du pH nécessite la prise en compte des HO⁻ provenant de l'autoprotolyse de l'eau et la résolution d'une équation du second degré, le résultat est proche de 7 (très légèrement supérieur) puisque le milieu est très faiblement basique.

La relation $\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+]$ n'est vrai qu'en milieu suffisamment dilué. Pour des solutions trop concentrées ($c > 5 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$), il faut prendre en compte l'activité de l'ion $[\text{H}_3\text{O}^+]$, les deux formules précédentes ne sont donc plus applicables.

4.4 Acides et bases faibles

- La réaction d'un acide faible avec l'eau est partielle et donne lieu à un équilibre caractérisée par une constante d'équilibre, la constante d'acidité K_a .

Lors de la réaction de l'acide acétique à la concentration c sur l'eau, seule une fraction de l'acide se dissocie, si on note x cette fraction, on peut écrire :



$$K_a = [\text{CH}_3\text{COO}^-] [\text{H}_3\text{O}^+] / [\text{CH}_3\text{COOH}].$$

Dans ce cas encore, l'autoprotolyse de l'eau a été négligée, il faudra donc pour que cette approximation soit valable trouver un pH inférieur à 6,5.

Le calcul du pH de la solution nécessite la détermination de $[\text{H}_3\text{O}^+]$, c'est-à-dire de x .

Le calcul de x est rendu possible par l'utilisation de la constante d'acidité $K_a = x^2/(c - x)$ qui peut se mettre sous la forme $x^2 + K - ax - K_a c = 0$, une équation du second degré. La concentration est la racine positive de cette équation.

Cependant, le calcul peut être simplifié si l'acide est très faiblement dissocié, c'est-à-dire si la valeur de x est négligeable devant c . On a alors $K_a = x^2/c$ soit $x = \sqrt{K_a c}$ ce qui conduit

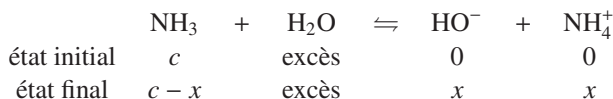
à la formule simplifiée : $\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_a - \log c)$.

Pour que cette formule soit applicable, il faut que la concentration acide dissocié en base faible soit négligeable, il faut être dans le domaine de prédominance de l'acide et donc trouver un $\text{pH} < \text{p}K_a - 1$.

Dans le cas contraire, il est nécessaire de résoudre l'équation du second degré.

- La réaction d'une base faible avec l'eau est partielle et donne lieu à un équilibre caractérisée par une constante d'équilibre, la constante d'acidité $K_b = K_e/K_a$.

On considère la réaction de c mol d'ammoniac par litre d'eau, soit x la fraction d'ammoniac protoné.



$$K_b = [\text{HO}^-] [\text{NH}_4^+] / [\text{NH}_3] = x^2/c = K_e/K_a$$

On néglige l'autoprotolyse de l'eau ce qui nécessite de trouver un pH supérieur à 7,5.

On peut calculer le pH en déterminant x , c'est-à-dire $[\text{HO}^-]$, à partir de l'équation du second degré découlant de la constante de basicité : $K_b = x^2/(c - x)$ qui donne $x^2 + K_b x - K_b c = 0$. La concentration en OH^- est la racine positive de cette équation. À partir de $[\text{HO}^-]$, on trouve $[\text{H}_3\text{O}^+]$ puis le pH.

Le calcul peut être simplifié si on suppose que la base se protone très faiblement alors x est négligeable devant c .

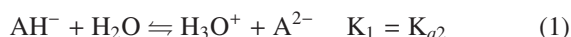
On a alors $K_b = x^2/c$ soit $x = \sqrt{K_b c}$. Comme $[\text{H}_3\text{O}^+] = K_e/x$ et $K_b = K_e/K_a$, on obtient la formule simplifiée : $\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_e + \text{p}K_a + \log c)$.

Pour que cette formule soit applicable, il faut que la proportion de base protoné soit négligeable, il faut être dans le domaine de prédominance de la base et donc trouver un $\text{pH} > \text{p}K_a + 1$.

Dans le cas contraire, il est nécessaire de résoudre l'équation du second degré.

4.5 Ampholytes

- Un ampholyte est une espèce qui est l'acide d'un couple et la base d'un autre couple.
- HA^- appartient à deux couples : $\text{HA}^-/\text{A}^{2-}$ et $\text{H}_2\text{A}/\text{HA}^-$.
- Lorsque AH^- est mis en solution dans l'eau, plusieurs équilibres peuvent avoir lieu :



- Si $\text{p}K_{a1}$ n'est pas trop proche de zéro, $\text{p}K_{a2}$ pas trop proche de 14 et que la solution n'est pas trop diluée, la réaction (3) est prédominante.

On a alors en solution $[\text{AH}_2] = [\text{A}^{2-}]$ et $K_{a1} \cdot K_{a2} = [\text{H}_3\text{O}^+]^2$.

- On peut déterminer le pH en utilisant la relation $\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_{a1} + \text{p}K_{a2})$.

4.6 Solutions tampon

- La **relation d'Henderson** permet de calculer le pH d'une solution tampon. Il s'agit d'un mélange d'un acide faible et de sa base faible conjuguée en proportions égales ou voisines.

Leur pH est calculé par la relation $\text{pH} = \text{p}K_a + \log([\text{A}^-]/[\text{AH}])$.

- Ces solutions sont peu sensibles à la dilution car leur pH dépend d'un rapport de concentration. Leur pH varie peu lorsque l'on ajoute une quantité modérée d'acide ou de base. Le pouvoir tampon est le meilleur quand $[\text{A}^-] = [\text{AH}]$, on a alors $\text{pH} = \text{p}K_a$.

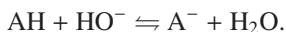
5. DOSAGES ACIDO-BASIQUES

Un **dosage acido-basique** consiste à faire réagir quantitativement l'acide à doser (respectivement la base) avec une solution de base (respectivement d'acide) de concentration connue.

La détermination du volume à l'équivalence, c'est-à-dire le volume de titrant nécessaire pour consommer entièrement l'espèce à doser, permet de remonter à la concentration de l'espèce à doser.

A l'équivalence les réactifs ont été introduits dans les proportions stœchiométriques : $n_{\text{acide}} = n_{\text{base}}$ soit $c_a V_a = c_b V_b$.

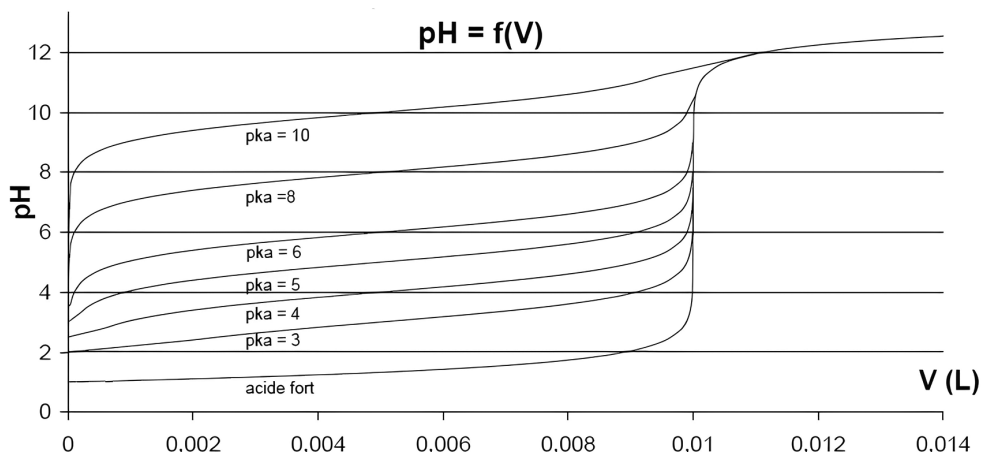
La réaction support du dosage d'un monoacide par une monobase forte est :



Elle est quantitative si $\text{pK}_a < 10$, c'est-à-dire pour un acide fort ou un acide faible pas trop faible.

L'équivalence peut être détectée par mesure du pH. L'équivalence se traduit en effet par un saut de pH caractéristique.

Pour le dosage d'un volume $V_a = 100 \text{ mL}$ d'acide à la concentration $c_a = 0,100 \text{ mol.L}^{-1}$ par la soude à la concentration $c_b = 1,00 \text{ mol.L}^{-1}$, l'allure de la courbe $\text{pH} = f(V_b)$ dépend de la force de l'acide.



Le saut de pH est d'autant plus marqué que l'acide est fort. Le volume à l'équivalence est déterminé par la méthode des tangente ou des dérivées, ici $V_{\text{beq}} = 10,0 \text{ mL}$.

À l'équivalence du dosage d'un acide fort par une base forte, le milieu est neutre, $\text{pH} = 7$.

À l'équivalence du dosage d'un acide faible par une base forte, on a une solution de base faible, le pH est supérieur à 7.

Pour le dosage d'un acide faible, à la demi-équivalence la moitié de l'acide a été transformé en sa base faible conjuguée, on a dans le bécher $[\text{AH}] = [\text{A}^-]$, soit $\text{pH} = \text{pK}_a$.

La détection de l'équivalence peut se faire à l'aide d'un indicateur : il s'agit d'un couple acide faible base faible tel que l'acide et la base.

VRAI ou FAUX, là est la question

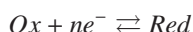
- 30** Le pH d'une solution d'acide acétique ($pK_a = 4,75$) à $c = 1,28 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ vaut 3,32.
☐ Vrai. ☐ Faux.
- 31** La réaction entre l'acide acétique ($pK_a = 4,75$) et les ions HO^- de la soude est quantitative.
☐ Vrai. ☐ Faux.
- 32** Dans une solution de pH = 8,0, la concentration en HO^- est égale à $10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$.
☐ Vrai. ☐ Faux.
- 33** Le pH d'une solution d'acide chlorhydrique (acide fort dans l'eau) à la concentration $c = 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$ vaut 8.
☐ Vrai. ☐ Faux.
- 34** Le pH d'une solution aqueuse de soude à $3,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ vaut 12,5.
☐ Vrai. ☐ Faux.
- 35** Le produit ionique de l'eau est indépendant de la température.
☐ Vrai. ☐ Faux.
- 36** Si l'on mélange 20 mL d'une solution aqueuse de soude $\text{NaOH}_{(s)}$ à $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ avec 10 mL d'une solution aqueuse de $\text{HCl}_{(g)}$ à $2 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ on obtient à 25°C une solution dont le pH vaut 7,0.
☐ Vrai. ☐ Faux.
- 37** Le pouvoir tampon d'une solution tampon est le meilleur si $[\text{A}^-] > 10 [\text{HA}]$.
☐ Vrai. ☐ Faux.
- 38** Lors du dosage d'un monoacide fort par une monobase forte, à la demi-équivalence on pH = pK_a .
☐ Vrai. ☐ Faux.
- 39** L'anion hydrogénocarbonate n'est pas un ampholyte.
☐ Vrai. ☐ Faux.

Équilibres d'oxydo-réduction

1. DÉFINITIONS

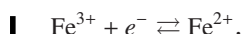
1.1 Oxydant et réducteur

- Un **oxydant** est une espèce susceptible de capter des électrons.
- Un **réducteur** est une espèce susceptible de céder des électrons.
- À tout oxydant est associé un réducteur par la demi-équation électronique :



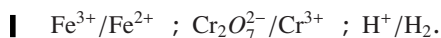
où n est le nombre d'électrons échangés.

Exemple



- On dit que Ox et red sont **conjugués**, ils forment un **couple redox**.

Exemples

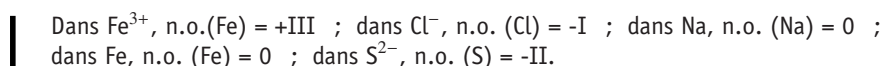


- Une **oxydation** est une perte d'électrons. Une **réduction** est un gain d'électrons.
- Un couple redox est caractérisé par une constante thermodynamique, le potentiel standard d'oxydo-réduction noté E° et s'exprimant en volt.

1.2 Nombre d'oxydation

- Le nombre d'oxydation (n.o.) d'un élément dans une espèce permet de déterminer l'état d'oxydation de l'élément. Il indique la perte ou le gain d'électrons de l'élément, par rapport à l'atome neutre. C'est un nombre algébrique noté en chiffre romain.
- Il est déterminé grâce à certaines règles :
 - Le n.o. d'un élément dans une d'une espèce monoatomique est égal à la charge de l'espèce.

Exemples



- Dans une liaison covalente les électrons sont attribués arbitrairement à l'élément le plus électronégatif.