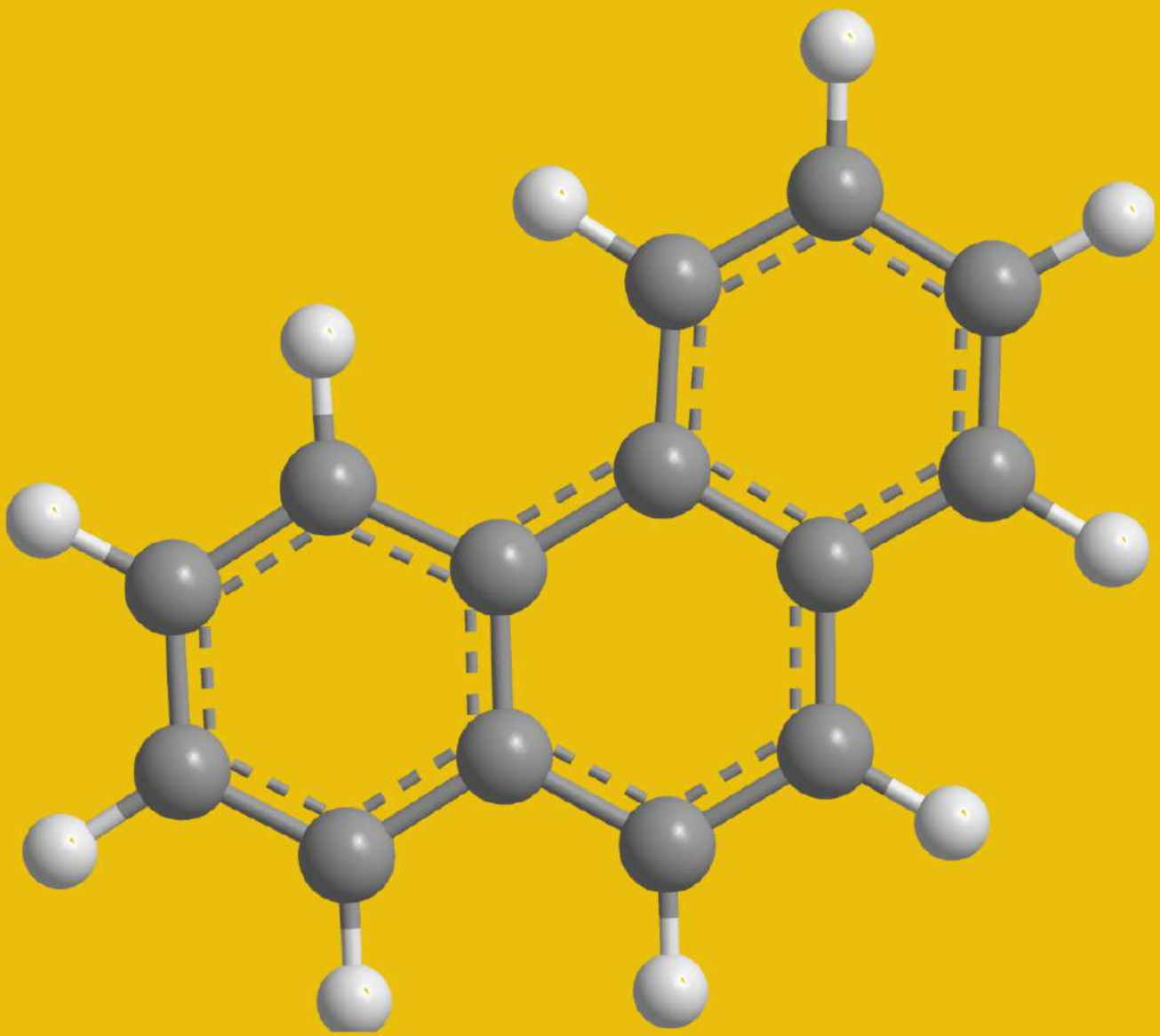
Niveau 2éme PC

RÉSUMÉ CHIMIE

ORGANIQUE & INORGANIQUE



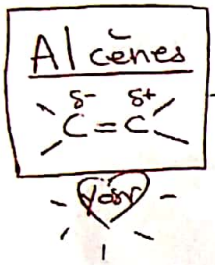
Prix : 6 DT

Contact : 24 331 941

MY_PREPA
+216 24331941
myprepa27
my__prepa

Résumé Chimie Organique PC2

Alcènes



* Addition *

- $X_2 = Br_2$ (CCl_4 ou éther) → dérivé halogéné
- $X^{\delta+}-OH^{\delta-}$ → Halohydrine
- → Trans addition (Anti) stéréospécifique
- H_2, Ni, Pt, Pd → Alcane
- 1) BH_3 2) H_2O_2/OH^- → Alcool
- → Cis addition (S/n) Stéréospécifique
- HX, Hydracide (m.apolaire) → Dérivé monohalogéné
- HX, Peroxyde (m.apolaire) → Dérivé monohalogéné
- H_2O/H^+, catalyseur : H_2SO_4 cc → Alcool
- → Non stéréospécifique

* Oxydation *

- 1) O_3 2) H_3O^+, Ozonolyse (m.oxydant) → $R1-C(=O)-R2$ (Cétones) et/ou $O=C(OH)-R3$ (Acides)
- 1) O_3 2) Zn, H_3O^+, ozonolyse (m.réducteur) → $R1-C(=O)-R2$ (Cétones) et/ou $O=C(H)-R3$ (aldéhydes)
- $KMnO_4$ (cc)/H^+, à chaud → $R1-C(=O)-R2$ (cetones) et/ou $O=C(OH)-R3$ (Acides)
- $KMnO_4$ dilué à froid ou OsO_4 → Diol ⇒ Cis addition stéréospécifique
- 1) $R-C(=O)-OOH$, Peroxide 2) H_2O/OH^-, Hydrolyse (m.basique) → Trans Diol

#HashtagAlcène

+216 24331941 | myprepa27 | my__prepa | +216 24331941

Alcools R-OH

$R-OH \xrightarrow[\text{ou } Na]{\text{Base forte } (NH_2^- \text{ ds } NH_3 \text{ liq})} R\bar{O}|^{\ominus}$ (Alcoolate)

$R\bar{O}|^{\ominus} \xrightarrow{\text{Propriétés basiques}} + R'X \; (E) \longrightarrow$ Alcène (Zaïtsev)

$R\bar{O}|^{\ominus} \xrightarrow{\text{Prop. nucléo}} + R'X \; (SN) \longrightarrow$ Etheroxyde ($R-OR'$) (Synthèse de Williamson)

$pKa(\text{alcool/alcoolate}) = 16 \to 18$

$R-OH \xrightarrow[\text{ou } PCl_5 \text{ ou } PBr_3]{\text{Halogénation } HX \text{ ou } SOCl_2 \text{ ou } PCl_3} RX$: dérivée halogéné



$R-OH \xrightarrow[R'COCl \text{ ou anhydride}]{\text{Estérification } R'COOH, H^+, \Delta \text{ ou}} R'-C(=O)-O-R$: Ester

$R-OH \xrightarrow[H_2SO_4, \Delta]{\text{Déshydratation (Elim de } H_2O)}$

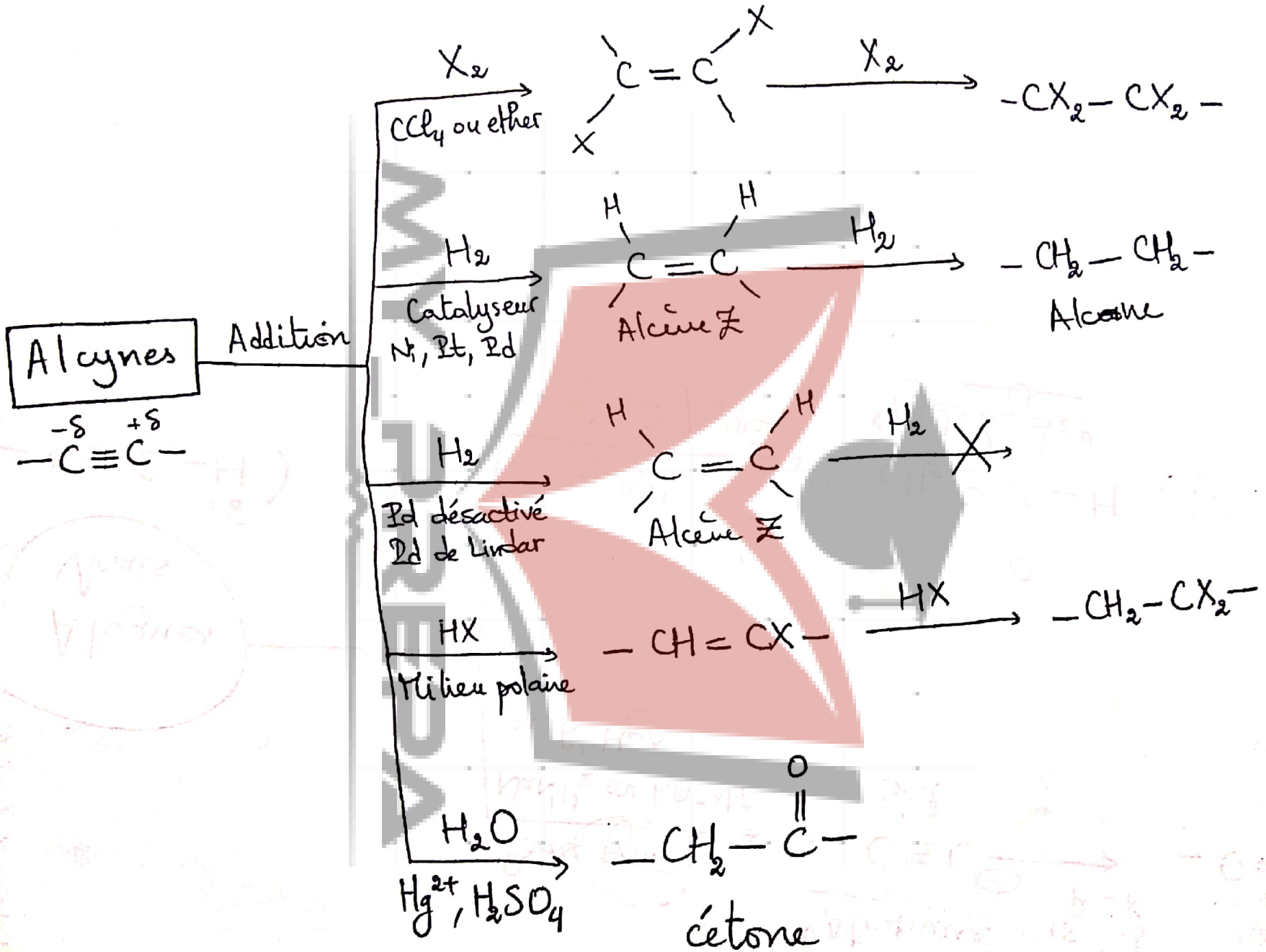
- Intermoléculaire (pas alcool III^{aire}) (S_N1 ou S_N2) → $R-O-R'$: Éther-oxyde (via ROH_2^+, $pKa(ROH_2^+/ROH) = -2$ à -4)
- Intramoléculaire si H en β de OH (E1) → Alcène (Zaïtsev) (stéréosélective : (E) + (Z) avec (E) majo) (via ROH_2^+, $pKa(ROH_2^+/ROH) = -2$ à -4)

$R-OH \xrightarrow[\text{ou } CrO_3/H^+ \text{ ou } Cu/300°C \text{ (déshydrogénation)}]{\text{Oxydation (Pas alcool III}^{aire})} \xrightarrow{\text{Alcool I}^{aire}}$ Aldéhyde → Acide Carboxylique

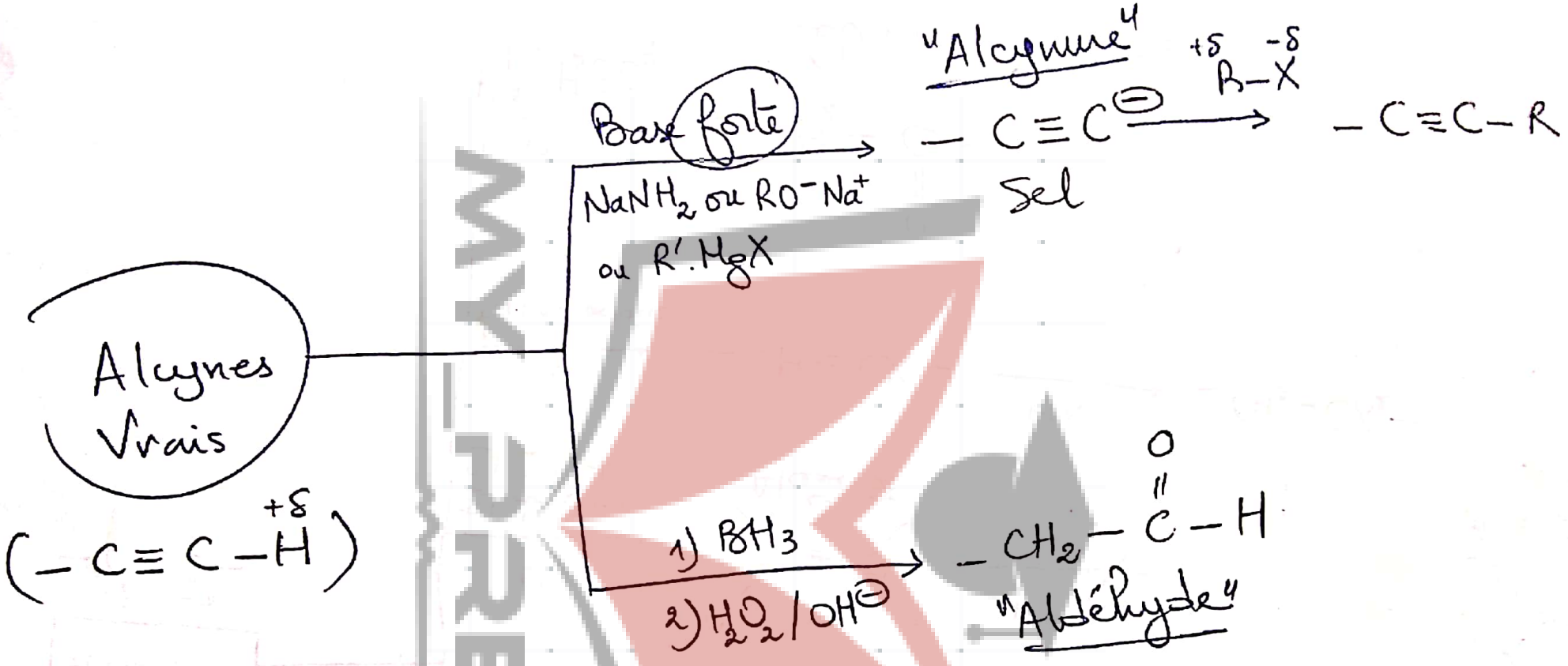
Aldéhyde ⇓ Arrêt à aldéhyde avec CrO_3 dans Pyridine ou Cu à 300°C

$\xrightarrow{\text{Alcool II}^{aire}}$ Cétone

MY_PREPA



+216 24331941
myprepa27
my__prepa
+216 24331941



+216 24331941 mvprepa27 my__prepa +216 24331941

✱ Amines ✱

I/ Généralités : $\rangle\bar{N}-$: AX_3E : tétraèdre $\Rightarrow Sp^3$.

1) Acidité :

$CH_3-\underset{H}{\overset{H}{N}}-H$ (Acide) $\rightleftharpoons CH_3-\bar{N}^{\ominus}-H + H^{\oplus}$ (pour les alkylamines $pKa \simeq 35$)

(Amines I^{aire} / Amines II^{uire})

(Base conjuguée) Amidure

↳ Ces sont des acides faibles, plus faibles que les alcools correspondants. Les bases conjuguées (amidures) sont des bases fortes, plus fortes que les alcoolates correspondantes ; ils sont formés par

→ R° avec RMgX :

I^{aire} ou II^{aire} $R-NH_2$ (Acide faible) + $R'MgX$ (base forte) $\longrightarrow R-\bar{N}H-\overset{\oplus}{M}gX + R'H$: R° acide/base (Amidure)

→ R° avec les alcalins :

I^{aire} ou II^{aire} $R-NH_2 + Na \longrightarrow R-\bar{N}H-\overset{\oplus}{N}a + \frac{1}{2}H_2$: R°. redox

2) Basicité :

$\rangle\bar{N}- + H^{\oplus} \longrightarrow -\overset{|}{\underset{|}{N}}-H^{\oplus}$: Sel d'ammonium

(base de Lewis) (base de Brönsted)

↳ Plus le doublet azoté est disponible, plus l'amine est basique.

→ Les effets (+I) ↗ la basicité alors que (-I, -M) ↘ la basicité

→ La délocalisation du doublet d'azote ↘ la basicité de l'amine.

→ Plus qu'il y a des formes limites impliquant la délocalisation de l'azote, moins l'amine est basique.

3) Nucléophilie :

$\rangle N- \rightarrow -\overset{|}{C}-\overset{\delta^+}{}\overset{\delta^-}{X}$: Substitution nucléophile $\begin{cases} S_N1 \text{ (Dér. III}^{aire}) \\ S_N2 \text{ (Dér. I}^{aire}) \end{cases}$

$\rangle\bar{N}- \rightarrow \overset{\delta^+}{C}=\overset{\delta^-}{O}$: Addition nucléophile.

$R-\bar{N}H_2 \rangle R-OH$ $(X_O > X_N)$

↳ Nuc. plus fort (généralement des S_N2)

MY PREPA

4) Propriétés spectroscopiques :

$R-\underset{H}{\overset{}{N}}-H$ (I^{aire}) ⟶ 2 bandes de vibration de N-H

$R-\underset{R'}{\overset{}{N}}-H$ (II^{aire}) ⟶ Une seule bande de vib de N-H

IR : $\bar{\nu}_{(N-H)}$: 3250 – 3500 cm^{-1}

RHN^2H : $\delta = 0,5 \longrightarrow 5$ ppm (δ imprévisible, proton échangeable) (singulet élargi)

Amine I^{aire} ⟶ Signal intégrant (2H)

Amine II^{aire} ⟶ Signal intégrant (1H)



II / Préparation des amines :

1) Réduction des nitriles par $LiAlH_4$: Réducteur

$$R-C\equiv N \xrightarrow[H_2O/H^+]{LiAlH_4} R-CH_2-NH_2 : \text{Amine } I^{aire}$$

2) Réduction des imines par $NaBH_3CN$:



$$\xrightarrow{NaBH_3CN}$$

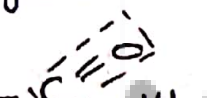


(Imine) Amine II^{aire}

3) Réduction des dérivés nitrés :

$$R-NO_2 \xrightarrow[Zn/HCl]{Fe/HCl} R-NH_2 : \text{Amine } I^{aire}$$

4) Dégradation d'Hofmann :

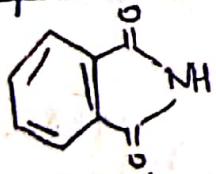


(Amide I^{aire})

$$\xrightarrow{NaOH/Br_2} \underset{\text{Amine } I^{aire}}{R-NH_2} + NaBr + Na_2CO_3 + H_2O$$

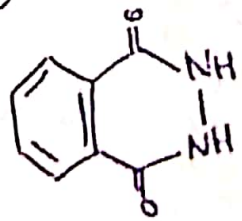
(a un carbone en moins % à l'amide de départ)

5) Synthèse de Gabriel : (permet de donner un amine I^{aire})

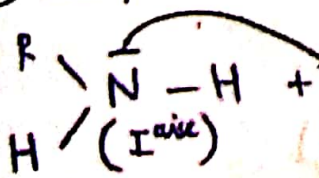


phtalimide

$$\xrightarrow[3)\ NH_2-NH_2 \text{ (Hydrazine)}]{1)\ KOH \quad 2)\ R-X} \underset{\text{Amine } I^{aire}}{R-NH_2} +$$



6) Alkylation d'Hofmann : Cas d'une amine I^{aire} :

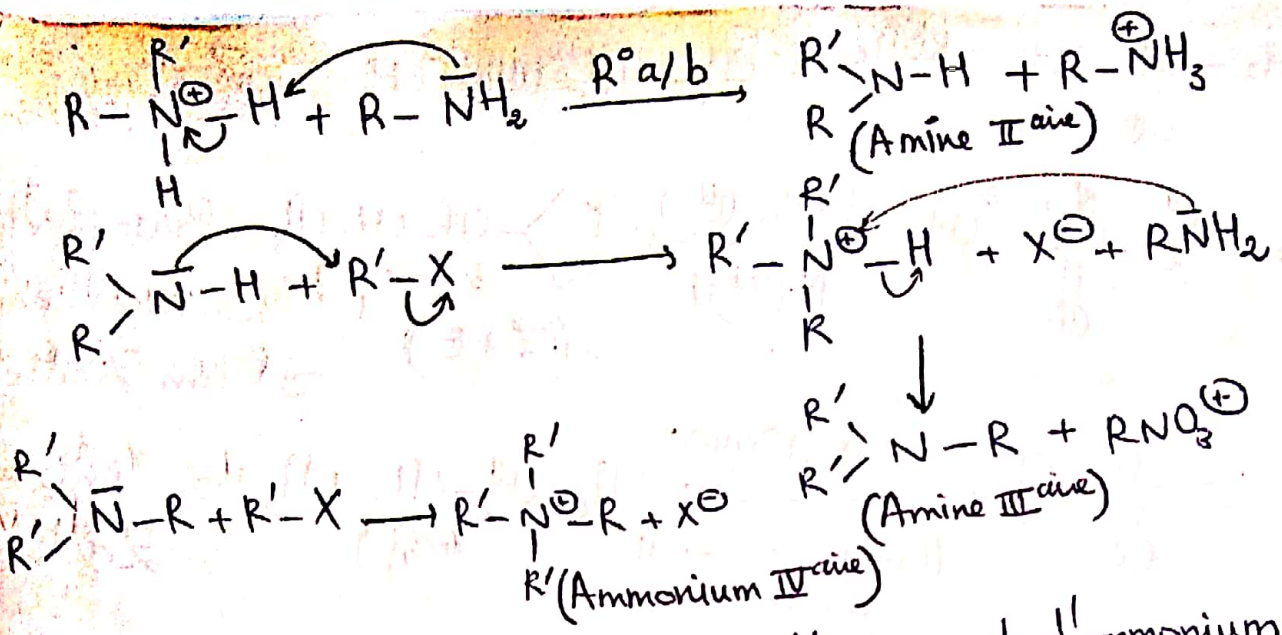


$$\xrightarrow{S_N} R-\overset{R'}{\underset{H}{\overset{|}{\underset{|}{N^{\oplus}}}}}-H + X^{\ominus}$$

Sel d'ammonium

MY PREPA

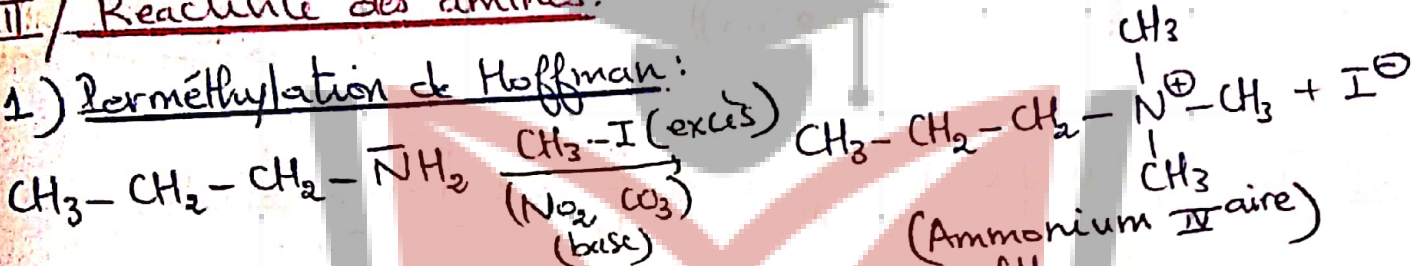
+216 24331941 | myprepa27 | my__prepa | +216 24331941



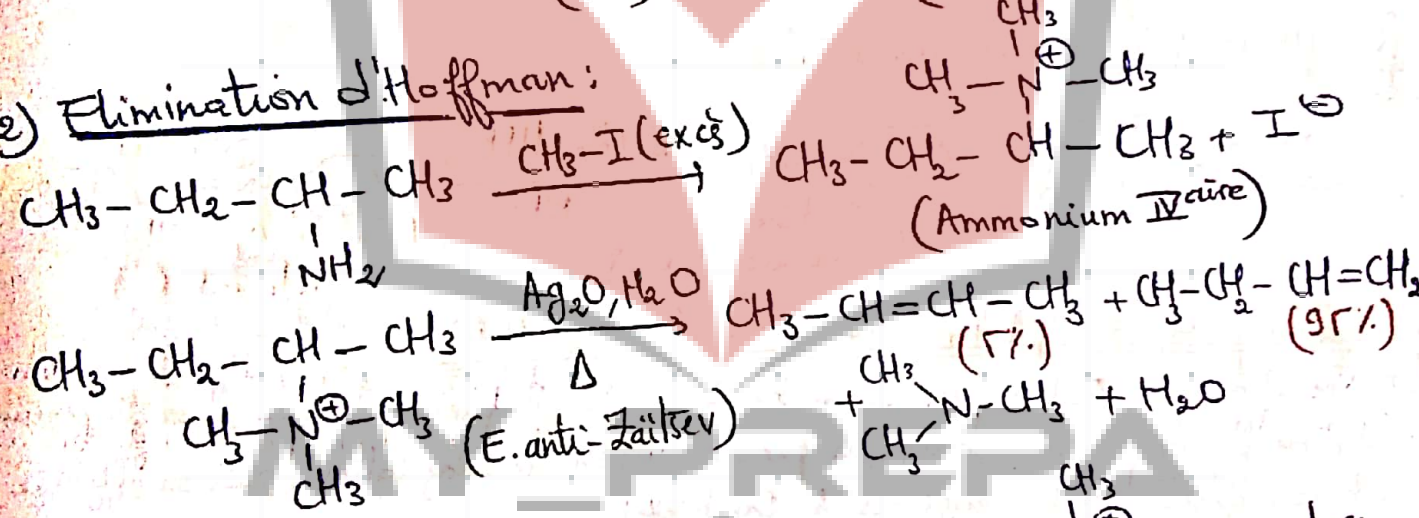
→ La réaction mène à un mélange d'amines et d'ammonium IV aire.

III/ Réactivité des amines:

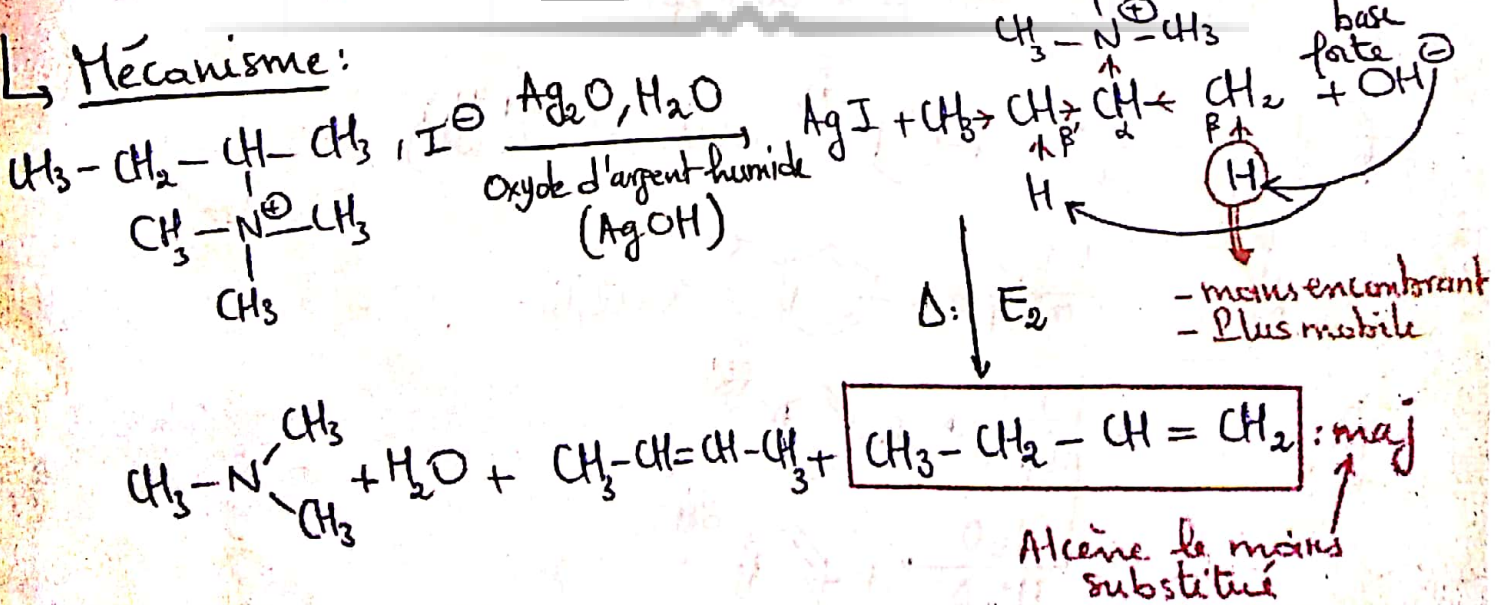
1) Permethylation de Hoffman:



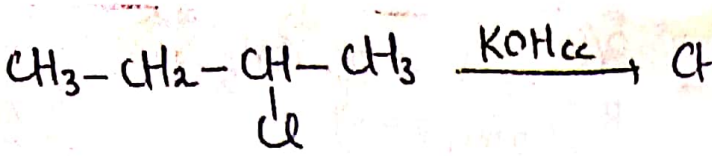
2) Elimination d'Hoffman:

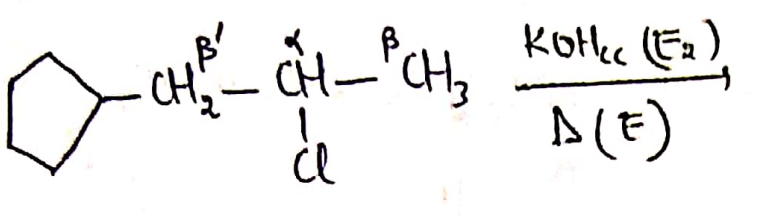


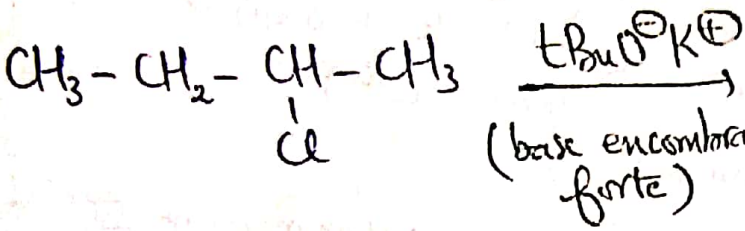
↳ Mécanisme:

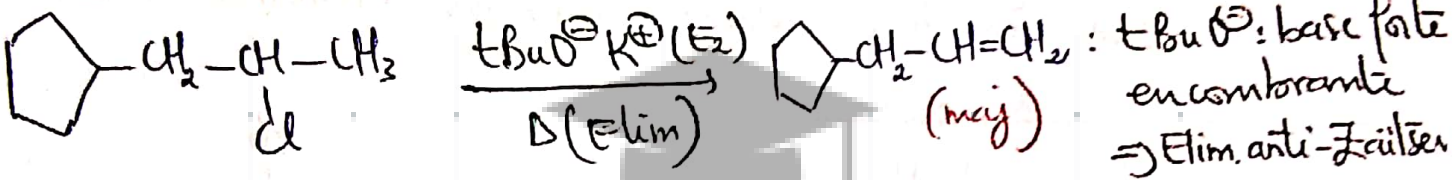


MY_PREPA



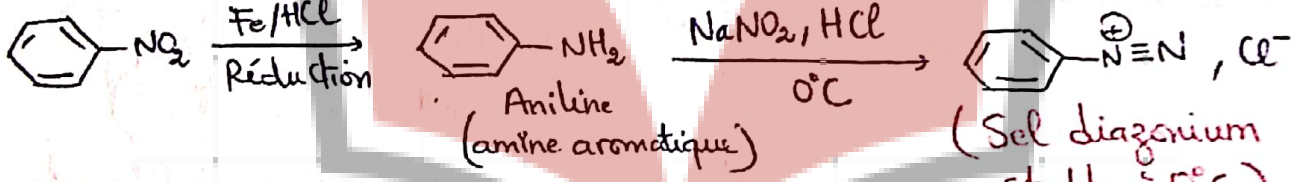






NB: Dès qu'il y a chauffage, on favorise l'élimination.

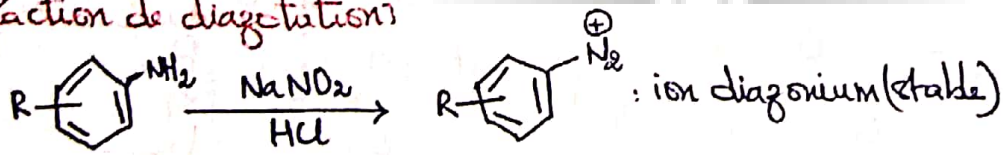
Rq: Réduction des dérivés nitrés :



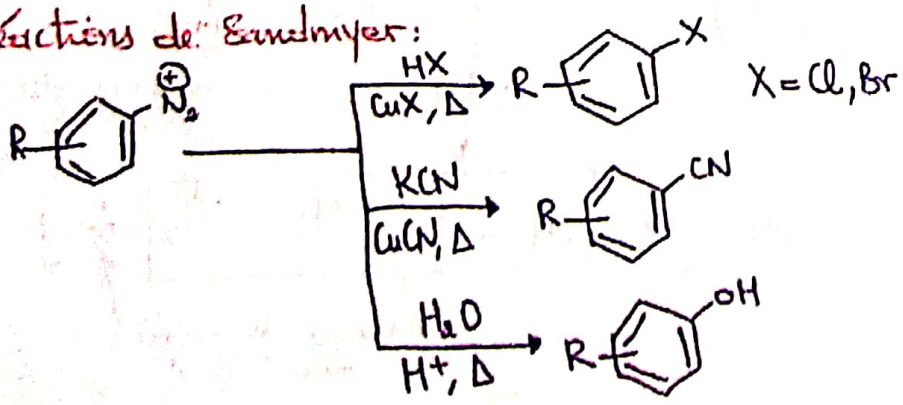
3) Réaction de diazotation : Réactions de Sandmeyer :

Cette réaction est etudiée pour les amines I^aires aromatiques. On prépare l'ion diazonium à partir de l'amine primaire aromatique par la réaction de diazotation, puis on effectue sur cet ion diazonium les réactions de Sandmeyer

Réaction de diazotation :



Réactions de Sandmeyer :



MY PREPA

Addition radicalaire de HBr : $R-CH=CH_2 \xrightarrow[(PhCOO)_2]{HBr} R-CH_2-CH_2-Br$

* **Initiation** (ou amorçage)

$$Ph-C(=O)-O-O-C(=O)-Ph \xrightarrow{h\nu} 2\,Ph-C(=O)-O^{\bullet}$$

peroxyde

$$Ph-C(=O)-O^{\bullet} + H-Br \longrightarrow Ph-C(=O)-OH + Br^{\bullet}$$

* **Propagation :**

$$R-CH=CH_2 \xrightarrow{Br^{\bullet}} R-\dot{C}H-CH_2-Br$$

$$R-\dot{C}H-CH_2-Br + H-Br \longrightarrow R-CH_2-CH_2-Br + Br^{\bullet}$$

* **Terminaison :**

$$Br^{\bullet} + Br^{\bullet} \longrightarrow Br_2$$

MY_PREPA

* Les acides carboxyliques et leurs dérivées *

$R-C(=O)-H$ > $R-C(=O)-R'$ > $R-C(=O)-OH$

plus réactif vis à vis des nucs

Propriétés acides:

↳ Réaction avec les bases:

$R-C(=O)-OH + NaOH \longrightarrow R-C(=O)-O^-Na^+ + H_2O$

↳ Réactions avec les RMgX:

$R-C(=O)-OH + R'-MgX \xrightarrow{a/b} R-C(=O)-O-MgX + R'H$

↳ Réactions de diazométhane CH_2N_2 : formation d'ester méthyliques

(Lewis) $\rangle C\overset{\oplus}{=}\overset{\ominus}{N}=N \leftrightarrow \overset{\ominus}{C}-\overset{\oplus}{N}\equiv N$

$R-C(=O)-OH + CH_2N_2 \rightleftharpoons R-C(=O)-O-CH_3 + N_2$

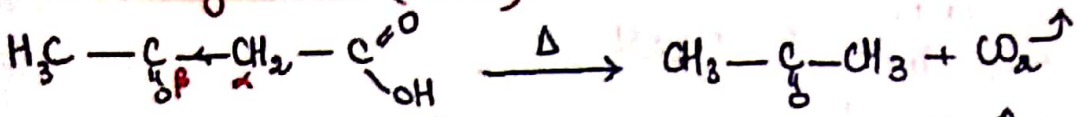
Réactivité des acides carboxyliques :

- $R-C(=O)-OH + R'-OH \underset{(H_2SO_4)}{\overset{H^\oplus}{\rightleftharpoons}} R-C(=O)-O-R' + H_2O$: R° d'estérification: lente, limitée et catalysé (H^+).
  alcool — ester
- $R-C(=O)-OH + NH_3 \xrightarrow{\Delta} R-C(=O)-NH_2 + H_2O$
  $+ R'NH_2$ → $R-C(=O)-NHR' + H_2O$
  amines — amide
- $R-C(=O)-OH + SOCl_2 \xrightarrow{\Delta} R-C(=O)-Cl + SO_2 + HCl$ (voir mécanisme).
  Chlorure de thionyle — Halogénure d'acide
- $3\,R-C(=O)-OH + PCl_3$ (ou PBr_3) $\longrightarrow 3\,R-C(=O)-Cl + P(OH)_3$
- $R-C(=O)-OH + PCl_5$ (ou PBr_5) $\longrightarrow R-C(=O)-Cl + POCl_3 + HCl$
- $R-C(=O)-OH \xrightarrow[2)\,H_2O/H^+]{1)\,LiAlH_4} R-CH_2-OH$: Alcool I aire
- $R-C(=O)-OH \;\; H_b-C(=O)-R' \xrightarrow[\Delta]{P_2O_5}$ (déshydratant) $R-C(=O)-O-C(=O)-R'$
  anhydride
- Réaction de Piriac : $2\,R-C(=O)-OH \xrightarrow[\Delta]{Ca(OH)_2} R-C(=O)-R + CaCO_3 + 2H_2O$

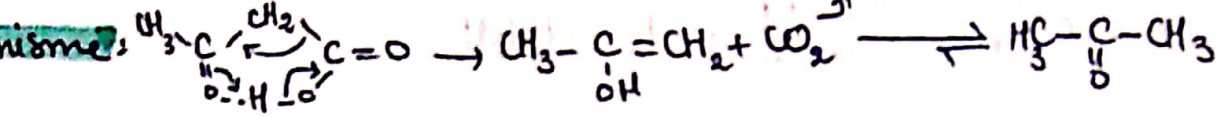
↳ Mécanisme: $2\,R-C(=O)-OH \xrightarrow[(a/b)]{Ca(OH)_2} R-C(=O)-O^\ominus \;\; {}^\ominus O-C(=O)-R$ (Ca^{2+}) $\xrightarrow{\Delta} CaCO_3 + R-C(=O)-R + 2H_2O$

MY_PREPA

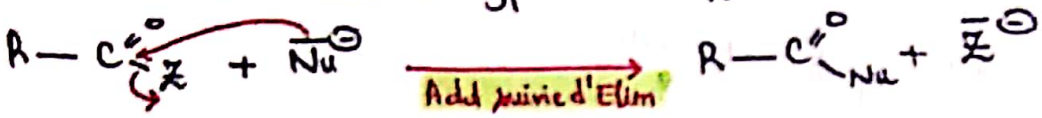
Décarboxylation ($-CO_2$) :



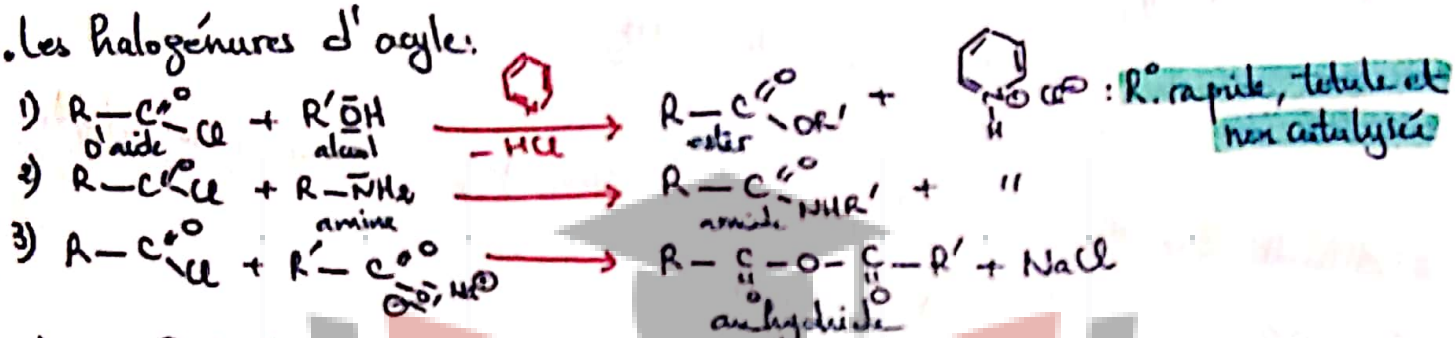
↳ Mécanisme :



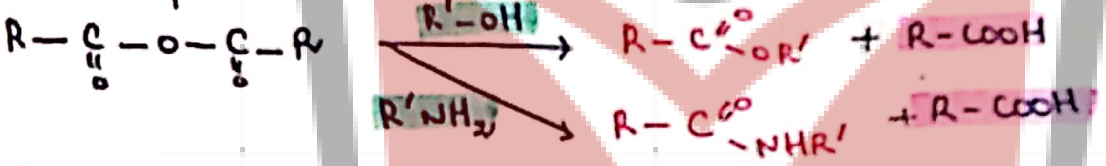
• Réactivité des D'acides du type $R-C(=O)-Z$:



• Les halogénures d'acyle :

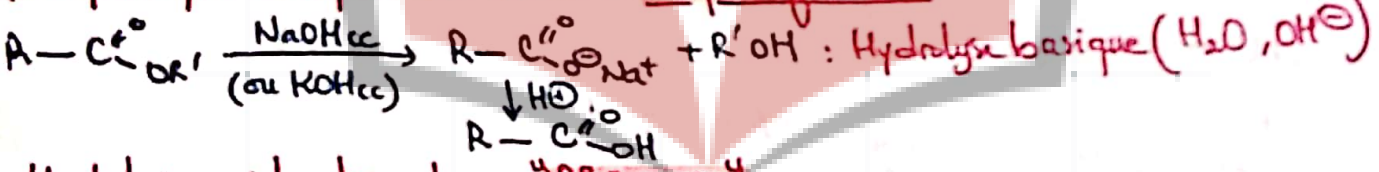


• Les anhydrides :

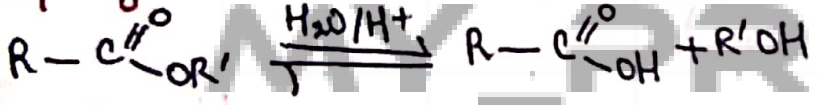


• Les esters :

* Hydrolyse basique des esters : "Saponification"

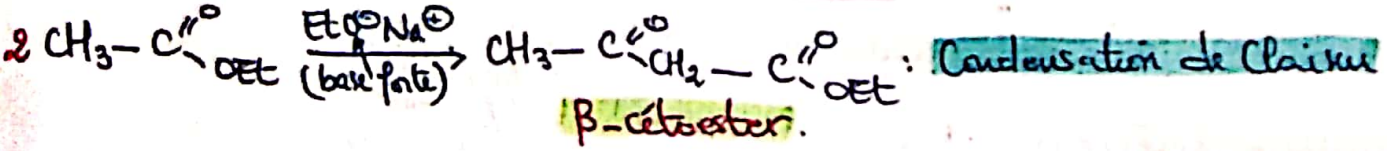


* Hydrolyse acide des esters : "R° inverse" :



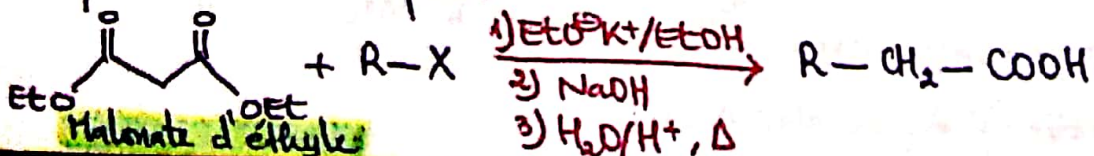
* Réactions en α de C=O :

Condensation de Claisen et de Dieckmann :



Ensère cyclique, cette réaction s'appelle réaction de Dieckmann.

• Synthèse malonique :



MY_PREPA

• Réduction de $LiAlH_4$:

$R-C(=O)-OR' \xrightarrow{1)\ LiAlH_4\ \ 2)\ H_2O/H^+} R-CH_2OH$

$R-C(=O)-H \xrightarrow{1)\ LiAlH_4\ (ou\ NaBH_4)\ \ 2)\ H_2O/H^+} R-CH_2OH$

$R-C(=O)-OCOR \xrightarrow{1)\ LiAlH_4\ \ 2)\ H_2O/H^+} R-CH_2OH.$

$R-C(=O)-NH_2 \xrightarrow{1)\ LiAlH_4\ \ 2)\ H_2O/H^+} R-CH_2-NH_2$

$R-C\equiv N \xrightarrow{1)\ LiAlH_4\ \ 2)\ H_2O/H^+} R-CH_2-NH_2$

⚠ Méthode de Rosenmund permet de s'arrêter au stade de l'aldéhyde.

$R-C(=O)-Cl \xrightarrow{1)\ LiAlH_4\ \ 2)\ H_2O,H^+} R-CH_2OH$

$R-C(=O)-Cl \xrightarrow[\text{R.d. désactivé}]{1)\ H_2} R-C(=O)-H + HCl.$

• Synthèse peptidique :

$H_2N-CH(R)-C(=O)-OH$: Acide aminé

$H_2N-CH(R_1)-C(=O)-OH$ (AA_1) $\quad \Delta\ |\ -H_2O \quad$ $H_2N-CH(R_2)-C(=O)-OH$ (AA_2)

$H_2N-CH(R_1)-C(=O)-NH-CH(R_2)-C(=O)-OH$: dipeptide AA_1-AA_2

Liaison peptidique : L.amide

2 acides aminés AA_1 et AA_2 → 4 dipeptides : AA_1-AA_2, AA_2-AA_1, AA_1-AA_1, AA_2-AA_2

↳ Étapes de synthèse sélective des dipeptides AA_1-AA_2 :

- Protéger d'une manière réversible la fct amine AA_1 par le Boc : $CH_3-C(CH_3)_2-O-C(=O)-$ et la fct acide de l'AA_2.
- Rendre plus réactif la fct acide de l'AA_1
- R° : synthèse de dipeptide et déprotection.

MY PREPA

+216 24331941 | myprepa27 | my__prepa | +216 24331941

#BeBrave

Dérivés carbonylés : Aldéhydes – cétones

I/ Réactivité du groupe carbonyle (C=O) : * Réduction :

- Réduction totale : $>C=O \xrightarrow{?} >CH_2$

↳ Réduction de Clemmensen (Milieu Acide) :

$$>C=O \xrightarrow[\Delta]{Zn(Hg)/HCl_{cc}} >CH_2$$

↳ Réduction de Wolf Kishner (Milieu basique) :

$$>C=O \xrightarrow[NaOH]{NH_2-NH_2} >CH_2$$

- Réduction partielle par $LiAlH_4$ ou $NaBH_4$ (Add. Nuc des $\bar{H}^{\ominus}$: Hydrures) :

$$>C=O \xrightarrow[2)\ H_2O/H^+]{1)\ LiAlH_4 \text{ ou } NaBH_4} >C(H)(OH) : \text{Alcool}$$

Mécanisme :

$$>C=O \xrightarrow{H^{\ominus}\ H^{\oplus}} -C(H)-O^{\ominus},H^+ \xrightarrow{H_2O/H^+} -C(H)-OH$$

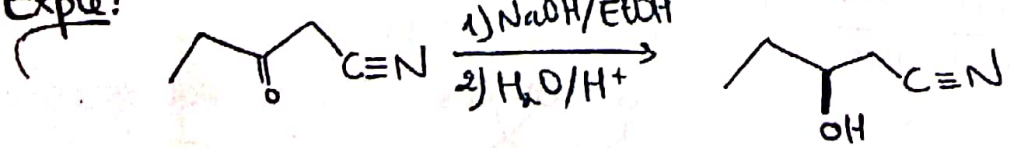
* $LiAlH_4$: Réducteur très réactif, non sélectif, milieu aprotique (Et_2O) et anhydre (pas de H_2O) : Aluminohydrure de lithium

$$4\ R-C(=O)-H \text{ (Aldéhyde)} \xrightarrow[2)\ H_2O/H^+]{1)\ LiAlH_4} 4\ R-CH_2-OH : \text{Alcool I}^{aire}$$

$$4\ R-C(=O)-R' \text{ (Cétone)} \xrightarrow[2)\ H_2O/H^+]{1)\ LiAlH_4} 4\ \begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}>CH-OH : \text{Alcool II}^{aire}$$

* $NaBH_4$: Borohydrure de sodium : Réducteur doux, Séléctif du groupe carbonyle, peut être utilisé dans un milieu protique. ($EtOH / H_2O$)

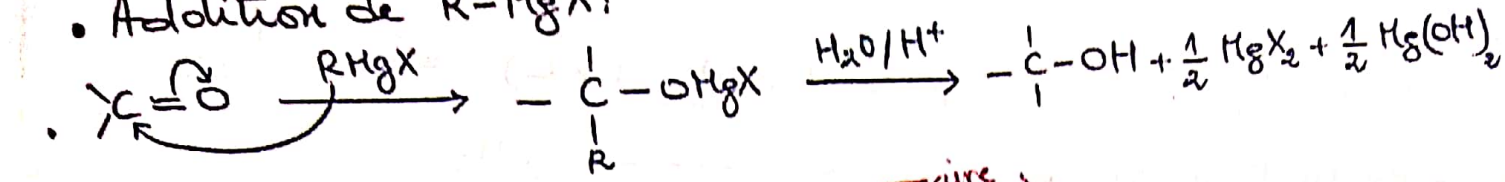
Exple :



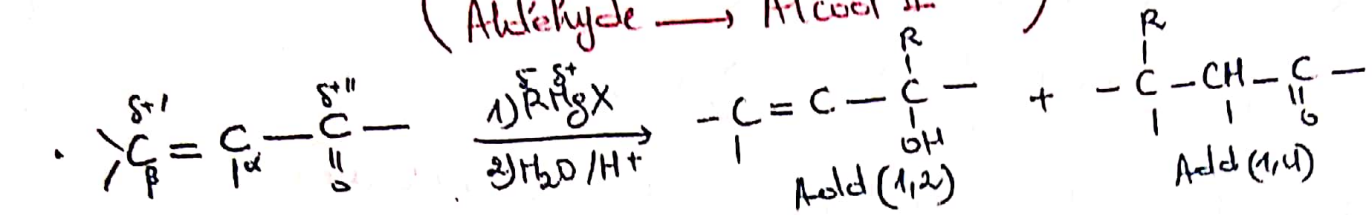
MY_PREPA

* Additions:

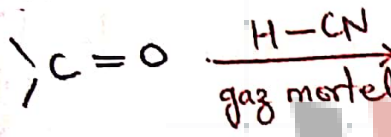
• Addition de R-MgX:



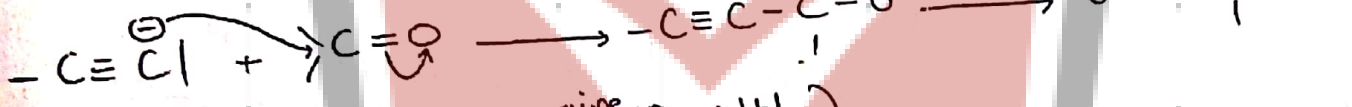
(Cétone → Alcool III^{aire}
Aldéhyde → Alcool II^{aire})



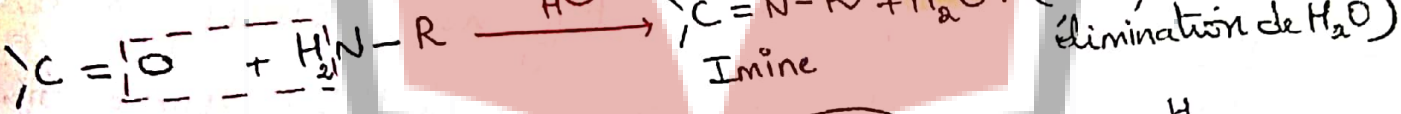
• Addition des ions cyanures $|C\equiv N^{\ominus}$:



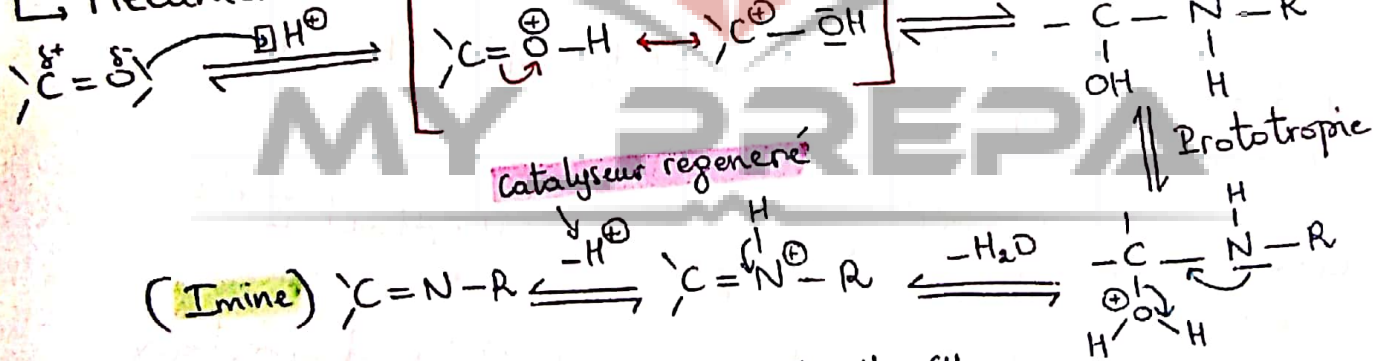
• Addition des ions acéthylures (ou alcynures):

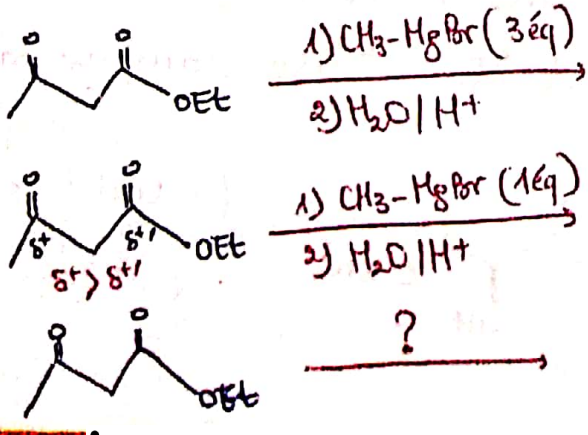


• Addition des amines I^{aire} ($R-NH_2$):



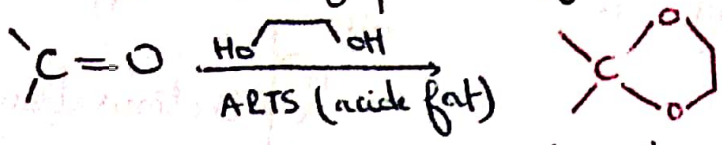
↳ Mécanisme:





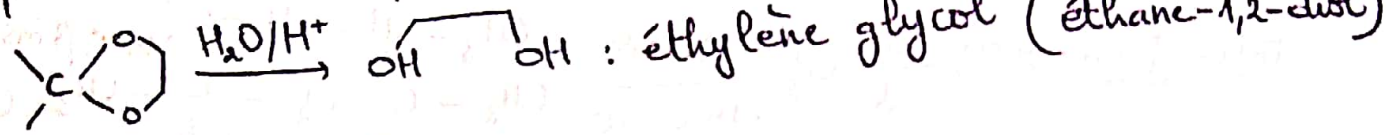
MY PREPA

Protection du grp carbonyle :



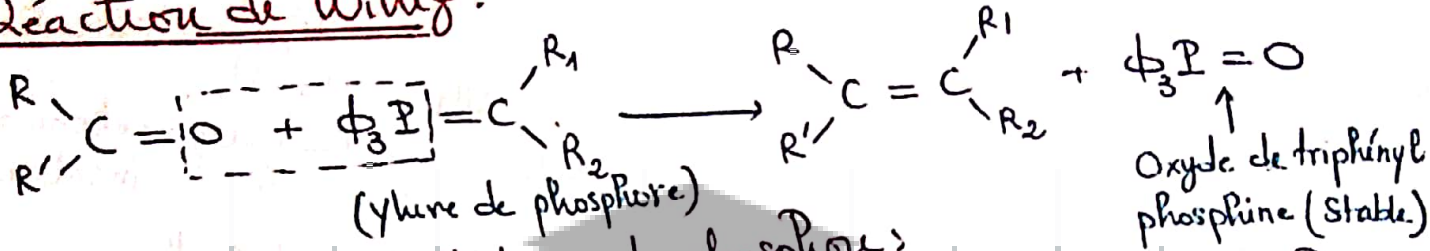
: acétal cyclique + H_2O

Déprotection du grp carbonyle : R° inverse (Hydrolyse ds un milieu acide)

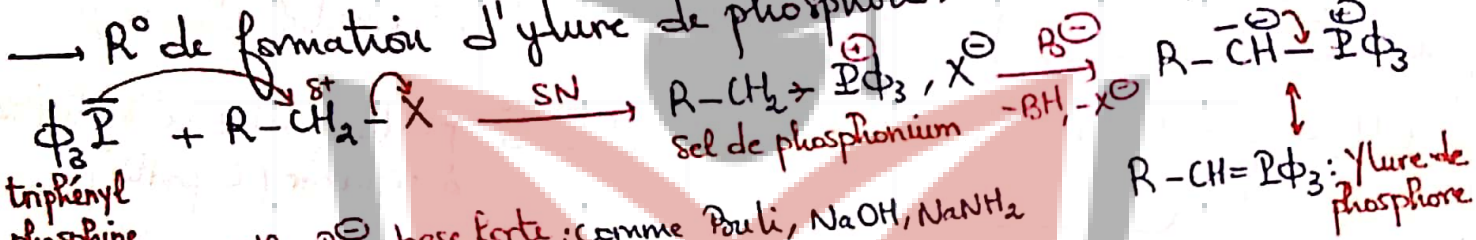


: éthylène glycol (éthane-1,2-diol)

♥ Réaction de Wittig :



→ R° de formation d'ylure de phosphore :



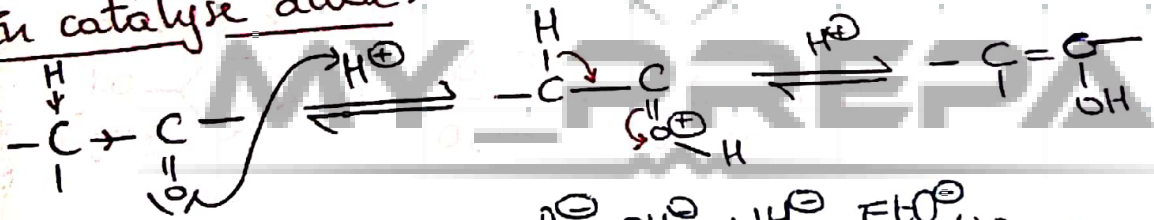
NB : $B^\ominus$: base forte ; comme Buli, NaOH, $NaNH_2$

II / Réactivité de l'hydrogène en α de (C=O)



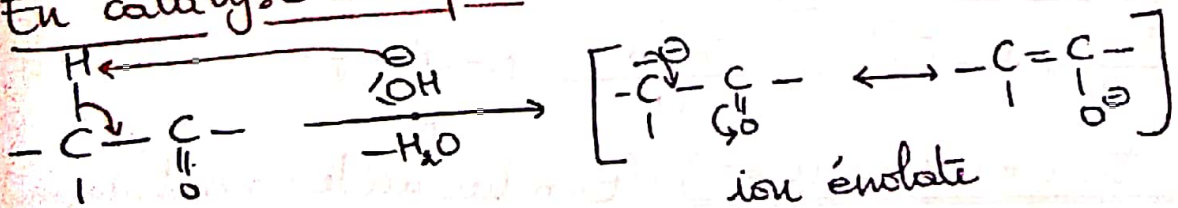
: Équilibre céto-énolique

En catalyse acide :



En catalyse basique :

$B^\ominus$: $OH^\ominus$, $NH_2^\ominus$, $EtO^\ominus$, ..



ion énolate

H_2O

C = C : Enol
OH

MY_PREPA

* Aldolisation : $2\,CH_3-CHO \xrightarrow[2)\,H_2O,H^+]{1)\,EtO^-Na^+}$ $CH_3-CH(OH)-CH_2-CHO$: Aldol

Aldol $\xrightarrow[\Delta,\ (-H_2O)]{H^+}$ Crotonisation

$CH_3-CH=CH-CHO$: Aldéhyde α,β insaturé

* Cétolisation : $2\,CH_3-CO-CH_3 \xrightarrow[2)\,H_2O/HO^-]{1)\,OH^-}$ $CH_3-C(CH_3)(OH)-CH_2-CO-CH_3$: Cétol

Cétol $\xrightarrow[(-H_2O)]{H^+,\Delta}$ Crotonisation

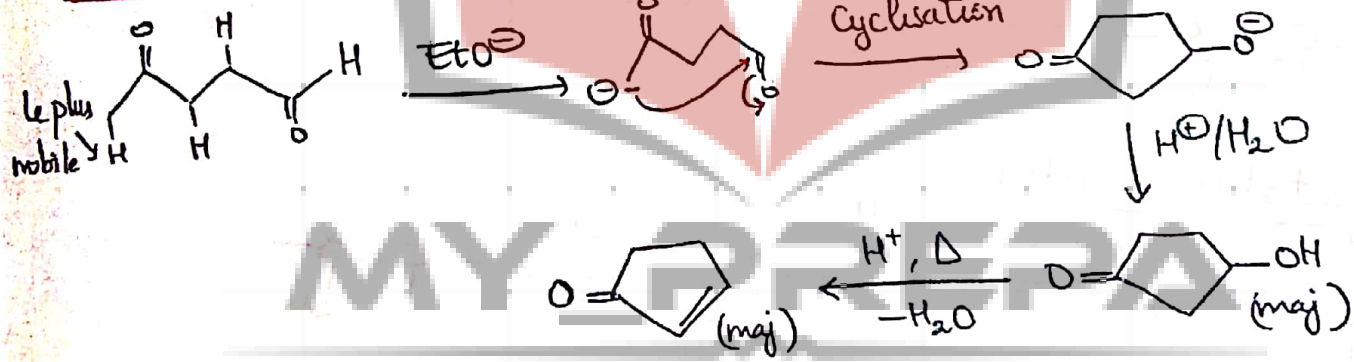
$CH_3-C(CH_3)=CH-CO-CH_3$: cétone α,β insaturé

* Cétolisation mixte : cétone_aldéhyde (Intermoléculaire) :

$CH_3-CO-CH_3$ (cétone) + CH_3-CH_2-CHO (aldéhyde) $\xrightarrow{EtO^-Na^+}$ Mélange de 4 poly difficile à séparer

Énolisables !

* Cétolisation intramoléculaire :



* Monoalkylation en α de (C=O) :

$R-CH_2-CO-$ $\xrightarrow[(B^\ominus)]{EtO^\ominus}$ $R-\overset{\ominus}{C}H-CO$ $\xrightarrow[SN]{R'-X}$ $R-CH(R')-CO-$

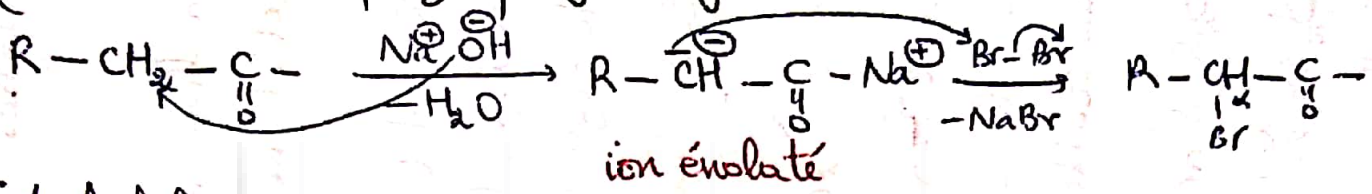
* Halogénation en α de (C=O) : (En milieu acide : monohalogénation)

$R-CH_2-CO-CH_3$ (le plus substitué) $\xrightarrow{H^\oplus}$ $[R-CH=C(OH)-CH_3]$ (le plus stable) $\xrightarrow[-HX]{X-X}$ $R-CH(X)-CO-CH_3$

(monochloré) $\not\xrightarrow{H^+/X_2}$

MY PREPA

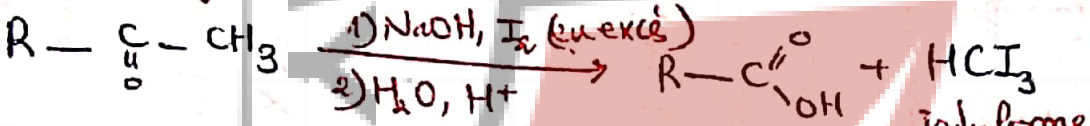
(En milieu basique): polyhalogénation:



ion énolate

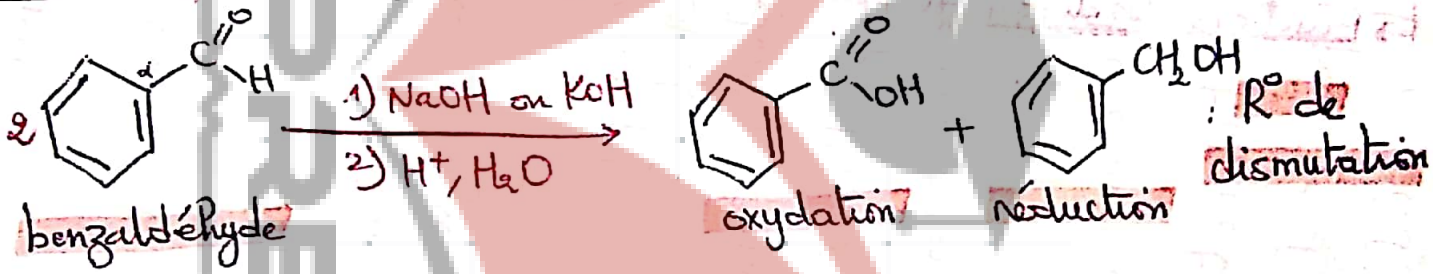
Test haloforme: test caractéristique des cétones méthylées.

Test iodoforme:



iodoforme: précipité jaune; présence d'une cétone méthylée.

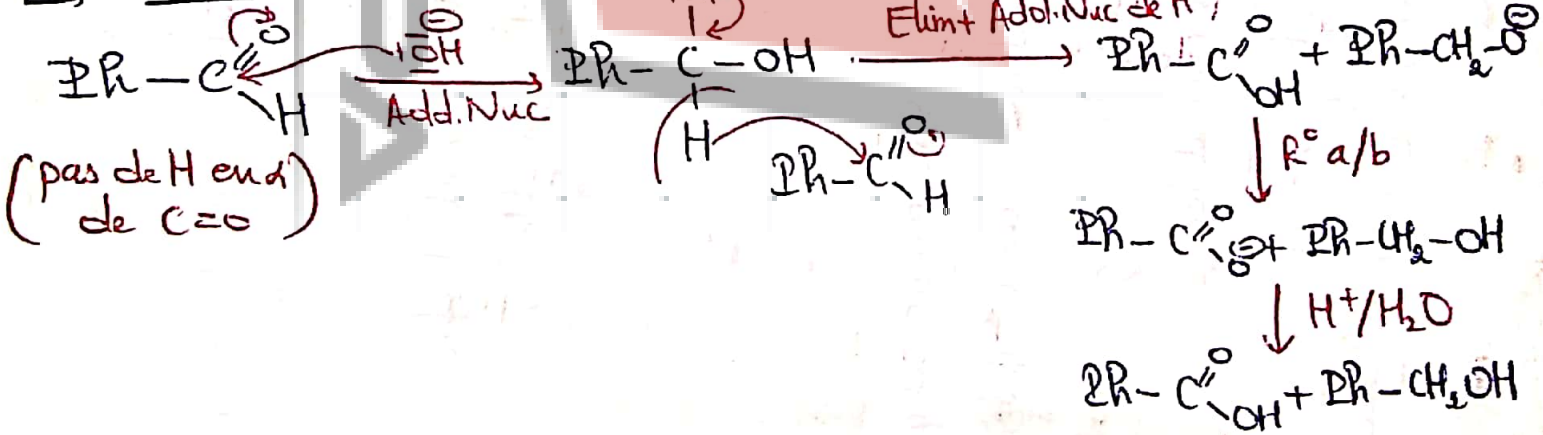
Réaction de Cannizzaro: (milieu basique).



benzaldéhyde — oxydation — réduction

: R° de dismutation

↳ Mécanisme:



Fiche : ♥ Yosr SP3

* Les dérivées halogénés *

• Les dérivés halogenés ou halogénures d'alkyles sont souvent notés R-X où X un atome d'halogène (F, Cl, Br, I). On distingue 3 classes : $R-\underset{\underset{H}{|}}{\overset{\overset{H}{|}}{C}}-X$ I^{aire} ; $R-\underset{\underset{X}{|}}{\overset{\overset{H}{|}}{C}}-X$ II^{aire} ; $R-\underset{\underset{R}{|}}{\overset{\overset{R}{|}}{C}}-X$ III^{aire}

• La liaison C-X est très polarisée et la polarité augmente avec l'électronégativité de X : C-I < C-Br < C-Cl < C-F.
R-I > R-Br > R-Cl ≫ R-F

• Quand le réactif nucléophile est également le solvant de la réaction, la réaction est dite solvolyse (Hydrolyse : H_2O, alcoolyse : ROH).

• S_N1 : Seul C^*_α → Mélange racémique.
Seul C^*_β → Seul produit.
2 C^* α et β → deux diastéréoisomères.

• Le C^+ formé lors de la 1ère étape d'une S_N1 peut soit réagir tel que avec le nucléophile, soit se réarranger pour conduire à un C^+ isomère plus stable. (NB : on vous demande lorsqu'il s'agit d'un réarrangement)

• S_N2 s'accompagne toujours d'une inversion de Walden.

• S_N2 : L'inversion de configuration ne traduit pas nécessairement un changement de signe du pouvoir rotatoire, car il y a eu une modification chimique de la molécule.

• S_N2 : L'inversion de Walden n'implique pas forcément l'inversion de la configuration absolue de C^*. En effet, le caractère R ou S dépend uniquement des règles de priorité.

MY PREPA

- NB: Nucléophile chargé ⟹ Nucléophile fort.
- V_{S_N2} ↗ (encombrement de C_α ↘).
- NB: La basicité augmente avec les effets donneurs.
- La nucléophilie augmente avec la charge et diminue avec l'encombrement. (nucléophilie ↘ V_{S_N2} ↘)
- Règle de Zaitsev:

Lorsqu'il y a compétition entre plusieurs H portés par C en β, on obtient majoritairement le dérivé éthylénique le plus stable (généralement le plus substitué).

- NB: La différence entre t_2 et S_N2 est que E_2 est possible avec les dérivés halogénés III^{aire} alors que S_N2 est impossibles avec ceux-ci.
- E_2: Elimination anti.
- E_2: $\left.\begin{matrix} C-X \\ C-H_\beta \end{matrix}\right\}$ coplanaires et antiparallèles; en décalé anti (antipériplanaires).
- E_2: on obtient les deux configurations de l'alcène Z et E, l'alcène E est majoritaire en raison de sa plus grande stabilité.
- E_2: Pour le cyclohexane, seules les liaisons axiales sont coplanaires et antiparallèles, il faut donc obligatoirement que le réactif soit dans une conformation où le GL est en axial.

MY PREPA

+216 24331941 | myprepa27 | my__prepa | +216 24331941

• Exception de règle de Zaïtsev :

Si la réaction s'effectue avec une base très forte et encombrée ($tBuO^-$), l'oléfine majoritaire sera l'oléfine la moins substituée.

• Compétition S_N et E :

⟶ facteurs favorisant S_N :

- Temps moyenne.
- Nucléophile faiblement basique : $I^\ominus$, $Cl^\ominus$, $Br^\ominus$, $RS^\ominus$, $CN^\ominus$, ...
- faible encombrement (substituant et nucléophile).

⟶ facteurs favorisant E :

- Temps élevée (on chauffe, ...).
- Nucléophile fortement basique : $RO^\ominus$, $EtO^\ominus$, $CH_3O^\ominus$, $NaOH_{cc}$ ...
- Encombrement.

	Nuc faible base faible H_2O, ROH	Nuc fort faible basique $I^\ominus$, $RS^\ominus$	Nuc fort faible basique $RO^\ominus$	Nuc encombré = fort basique $CH_3-\overset{CH_3}{\underset{CH_3}{C}}-O^\ominus$
CH_3-X	—	S_N2	$S_N2 > E2$	E2
RX I aire	—	S_N2	$E2 > S_N2$	E2
RX II aire	$S_N1/E1$	$S_N1/E1$	E2	E2
RX III aire	$S_N1/E1$			

MY PREPA

♥ Les dérivées monohalogenés ♥

I/ Réactions de substitution nucléophile (SN)

$$Nu^{\ominus} + R\text{-}X \longrightarrow R\text{-}Nu + X^{\ominus}$$

ou

$$Nu: + R\text{-}X \longrightarrow R\text{-}Nu^{\oplus} + X^{\ominus}$$

(Réactif) (Substrat) (Nucléofuge)

بإذن الله مع الطابرين ♥	S_N1	S_N2
Cinétique	Unimoléculaire : ordre 1 $V = K[RX]$	bimoléculaire : ordre 2 $V = K[RX][Nu]$
Substrat (R-X)	3° (carbocation stable) → mésomère (conjugaison)	1° > 2° (peu encombré)
Nucléophilie	Base faible, neutre	Bon nucléophile
Solvant	protique (de $X^{\ominus}$), protique polaire (eau, Alcools)	aprotique, polaire (DMSO, acétone,..)
Groupe partant	I > Br > Cl > F	I > Br > Cl > F
Réaction	Non stéréospécifique (passage par un carbocation)	Stéréospécifique
Produit(s) obtenu(s)	Racémisation si R-X contient un seul carbone asymétrique	Inversion de Walden (effet parapluie)
Stéréochimie	Racémisation lorsque la R° a lieu sur un C*	Inv. de Walden accompagnée ou non d'une Inv de config.
Réactif nucléophile	Pas d'influence	Puissant
Produits formés	"normaux" + "Réarrangés"	"normaux" seulement
Encombrement stérique	favorable ⊕	défavorable ⊖

+216 24331941 | myprepa27 | my__prepa | +216 24331941

II/ Réactions d'élimination (E):

Règle de Zaïtsev: lors d'une réaction d'élimination, le proton part préférentiellement du carbone le moins hydrogéné pour donner l'alcène le plus substitué (thermodynamiquement le plus stable): Réaction régiosélective.

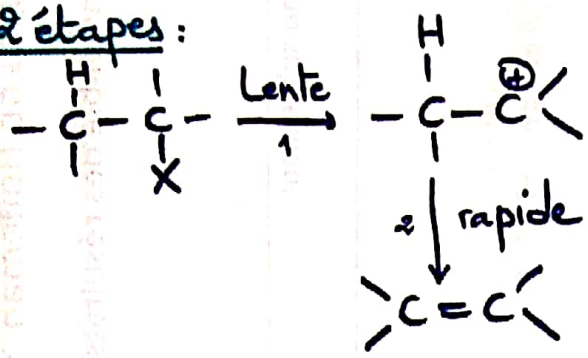
	E_1	E_2
Cinétique	Unimoléculaire: Ordre ①.	Bimoléculaire: ordre ②.
Dégré de substitution de l'alcène	L'alcène le plus substitué est prépondérant: règle de Zaïtsev.	Zaïtsev n'est pas tjrs respecté (Élimination d'Hoffman; base encombrée exp: $tBuO^{\ominus}$, conjugaison).
Stéréochimie	• Pas de particularité stéréochimique: Mélange d'alcènes Z et E avec E majoritaire. • N'est pas stéréospécifique.	• Élimination anti-concertée. • formation de l'alcène E favorisée qd cela st possible. • Stéréospécifique qd les 2C subissant l'élimination sont asymétriques (2 diastéréoisomères conduisent à 2 alcènes différents soit Z soit E)
Produits formés	"Normaux" + "Réarrangés".	"Normaux" seulement.
Compétition	Accompagnée de S_N1.	Accompagnée de S_N2.

MY-PREPA

Yo Sr

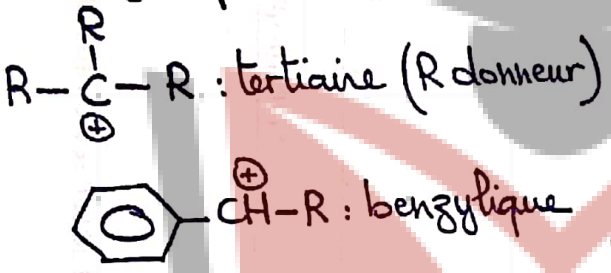
* E1 *

Mécanisme — 2 étapes :



Cinétique — $V = K[RX]$: ordre 1

Nature de squelette carboné — Pouvant donner des carbocations stables (étape lente) :



R – C(⊕)(R)(R) : tertiaire (R donneur)

benzylique : CH(⊕)–R

Nature de B — En général, bases faibles : H_2O, R–OH, ...

Nature de X — Bon groupe partant :

$I > Br > Cl > F$

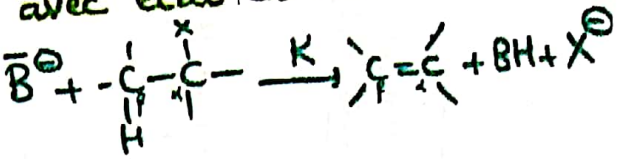
$R-N^{\oplus}\equiv N$, $-O^{\oplus}(H)-H$

Nature de solvant — favorisée par solvants protiques polaires : H_2O, ROH, RCOOH, ...

Stéréochimie — Obtention des alcènes E et Z.
Réaction non stéréospécifique.
En général, règle de Zaïtsev.

* E2 *

1 étape, réaction concertée avec état de transition :



$\bar{B}^{\ominus} + -\overset{|}{\underset{H}{C}}-\overset{X}{\overset{|}{C}}- \xrightarrow{K} \rangle C=C\langle + BH + X^{\ominus}$

$V = K[R-X][B^-]$: ordre 2

favorisée par encombrement stérique car décompression
H et X doient être antiparallèles.

Bases fortes car $[B^{\ominus}]$: $HO^{\ominus}$, $RO^{\ominus}$, $NH_2^{\ominus}$ (amidure), ...

Bon groupe partant. X identique à ceux de E1.

Défavorisée par solvants protiques, favorisée par solvants aprotiques polaires : DMSO, DMF, HMPT, ...

Obtention d'alcènes E ou Z.
Réaction stéréospécifique, élimination anti. En général Zaïtsev, mais antiparallélisme l'emporte toujours sur Zaïtsev.

MY PREPA

+216 24331941 | myprepa27 | my__prepa | +216 24331941

+216 24331941 myprepa27 my__prepa +216 24331941

Règles de Holleman

L'ensemble des résultats précédents peuvent se résumer par les règles de Holleman, regroupées dans le tableau suivant :

Effet du substituant	Exemples de substituants	Effet électronique	Réactivité	orientation
Donneur **Activant (+I,+M)**	$-NH_2$, $-NHR$, $-NR_2$ $-OH$, $-OR$	+M, -I	Augmente La vitesse de la réaction	**Ortho-para**
	$-NHCOR$	+M , -I		
	Alkyle	+I		
	phényle	+M		
Attracteur **Désactivant (-I,-M)**	$-NO_2$	-M,-I	Diminue La vitesse de la réaction	**méta**
	$-\overset{\oplus}{N}H_3$ $-\overset{\oplus}{N}R_3$ $-CF_3$	-I		
	$-CHO$ $-COR$ $-COOH$, $-COOR$ $-C\equiv N$, $-SO_3H$	-M, -I		
Halogène **Désactivant (-I)**	-F, -Cl, -Br, -I	-I +M	Diminue La vitesse de la réaction	**Ortho-para**

Réactions des ORGANOMAGNESIENS

- Les organomagnésiens réagissent sur des carbones saturés par des réactions de substitution nucléophile et réagissent sur des carbones insaturés par des réactions d'addition.

Préparation

$R-X$ + Mg → $R-MgX$

Insertion de Mg entre R et X inverse la polarité de la liaison.

Ether (Et_2O) ou THF anhydres

Réaction avec H mobile

$R-MgX$ + H_2O → $HOMgX$ + RH

$R-MgX$ + $R'-OH$ → $R'OMgX$ + RH

$R-MgX$ + $R'-NH_2$ → $R'NHMgX$ + RH

$R-MgX$ + $R_1-C\equiv C-H$ (1) → $R_1-C\equiv C-MgX$ + RH

Additions Nucléophiles sur C=O, CN, ...

(suivie d'hydrolyse acide)

$R-MgX$ + $R_1-C(=O)-R_2$ (cétone) → $R-C(OH)(R_1)-R_2$ + $HOMgX$

$R-MgX$ + $R_1-C(=O)-X'$ (Halogénure d'acyle, X' = Cl, NR_2) → $R-C(OH)(R_1)-R$ + $X'MgX$ + $HOMgX$

$R-MgX$ + CO_2 → $R-C(=O)-O-H$ + $HOMgX$

Acide carboxylique

$R-MgX$ + $R_1-C(=O)-O-R_2$ (ester) → $R-C(OH)(R_1)-R$ + $HOMgX$

Alcool tertiaire

$R-MgX$ + $R_1-C\equiv N$ (nitrile) → $R_1-C(=NH)-R$ → $R_1-C(=O)-R$

Cétone

R : imine s'hydrolyse facilement pour donner un cétone.

$R-MgX$ + Epoxyde (Me, H, Et) → $HOMgX$ + (Me, OH, H, R, Et, Me)

- régio selective, attaque sur le carbone le plus dégagé.
- stéréo de côté opposé du pont de l'époxyde.

Marmitonium

+216 24331941 mvprepa27 my__prepa +216 24331941

Organomagnésiens : R–Mg–X



$\overset{-\delta}{R}-\overset{+\delta}{Mg}X$ Additions

1) $R'-\overset{H}{\underset{}{C}}=O$: Aldéhyde
2) H_2O/H^+ → $R-\underset{H}{\overset{OH}{C}}-R'$: Alcool II^{aire}

1) $H-\overset{H}{\underset{}{C}}=O$: formol
2) H_2O/H^+ → $R-CH_2-OH$: Alcool I^{aire}

1) $R_2-\overset{R_1}{\underset{}{C}}=O$: Cétone
2) H_2O/H^+ → $R_1-\underset{R_2}{\overset{OH}{C}}-R$: Alcool III^{aire}



1) CO_2
2) H_2O/H^+ → R–COOH : Acide carboxylique

R–Mg–X est en excès

1) $R_1-C(=O)-OR_2$: Ester
2) H_2O/H^+ → $R_1-\underset{R}{\overset{OH}{C}}-R$: Alcool III^{aire}



1) $R_1-C(=O)-X$: Halogénure d'acyle
2) H_2O/H^+ → $R_1-\underset{R}{\overset{OH}{C}}-R$: Alcool III^{aire}

1) $R_1-C(=O)-O-C(=O)-R_1$: anhydride
2) H_2O/H^+ → $R_1-\underset{R}{\overset{OH}{C}}-R$: Alcool III^{aire}

MY PREPA

• Réaction régiosélective : C'est quand un réactif réagit sur un endroit précis d'un autre réactif.
Par exemple, on peut voir la régiosélectivité dans des réactions suivants les règles de Markovnikov ou de Kharash (avant markownikov)

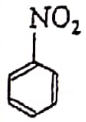
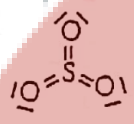
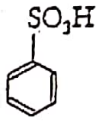
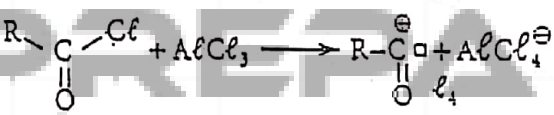
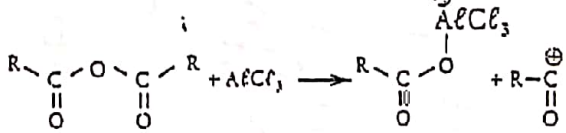
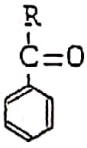
• Réaction stéréosélective : C'est quand à partir des plusieurs réactifs, tu ne formes qu'un nombre limité des stéréo isomères (ou que certains sont majoritaires sur d'autres).

• Réaction stéréospécifique : C'est quand tu ne formes qu'un SEUL stéréoisomère sur tout ceux possibles théoriquement ou qu'il est formé de façon majoritaire. Une telle réaction est dite stéréospécifique si des réactifs qui ne diffèrent que par leur stéréochimie sont transformés préférentiellement ou exclusivement en des produits qui ne diffèrent que par leur stéréochimie.

Stéréospécifique = Si la configuration des produits dépend de celle des réactifs.

+216 24331941 mvprepa27 my__prepa +216 24331941

Grands types de substitution électrophile

S_EAr	Réactifs et catalyseur	Formation de l'électrophile	Produit
Halogénation	X_2 : Br_2 ou Cl_2 catalyseur : AlX_3 ou FeX_3	$X-X + AlX_3 \rightarrow X^{\oplus} + AlX_4^{\ominus}$ Électrophile : ion halonium $X^{\oplus}$	
Nitration	• Mélange sulfonitrique HNO_3/H_2SO_4. • Acide nitrique fumant HNO_3 concentré.	• $HNO_3 + 2H_2SO_4 \rightarrow NO_2^{\oplus} + 2HSO_4^{\ominus} + H_3O^{\oplus}$ • $2HNO_3 \rightarrow NO_3^{\ominus} + H_2O + NO_2^{\oplus}$ Électrophile : ion nitronium $O=\overset{\oplus}{N}=O$	
Sulfonation	• H_2SO_4 fumant à chaud ou mieux : • H_2SO_4, SO_3 : oléum à froid (E^+ déjà formé).	$2H_2SO_4 \rightleftharpoons HSO_4^{\ominus} + H_3O^{\oplus}$ Électrophile : 	
Alkylation de Friedel et Crafts	Toute source de carbocation : • alcène + $H^{\oplus}$ • alcool + $H^{\oplus}$ • R–X + AlX_3 ou FeX_3	• alcène + $H^{\oplus} \rightarrow$ carbocation $R^{\oplus}$ • $ROH + H^{\oplus} \rightarrow R^{\oplus} + H_2O$ • $RCl + AlCl_3 \rightarrow R^{\oplus} + AlCl_4^{\ominus}$ Électrophile : carbocation $R^{\oplus}$	
Acylation de Friedel et Crafts	Chlorure d'acyle ou anhydride d'acide catalyseur : AlX_3 ou FeX_3	  Électrophile : ion acylium $R-\overset{\oplus}{C}=O$	

+216 24331941 | myprepa27 | my__prepa | +216 24331941

• Réaction régiosélective : C'est quand un réactif réagit sur un endroit précis d'un autre réactif.
Par exemple, on peut voir la régiosélectivité dans des réactions suivants les règles de Markovnikov ou de Kharash (avati markovnikov)

• Réaction stéréosélective : C'est quand à partir des plusieurs réactifs, tu ne formes qu'un nombre limité des stéréo isomères (ou que certains sont majoritaires sur d'autres).

• Réaction stéréospécifique : C'est quand tu ne formes qu'un SEUL stéréoisomère sur tout ceux possibles théoriquement ou qu'il est formé de façon majoritaire. Une telle réaction est dite stéréospécifique si des réactifs qui ne diffèrent que par leur stéréochimie sont transformés préférentiellement ou exclusivement en des produits qui ne diffèrent que par leur stéréochimie.

Stéréospécifique = Si la configuration des produits dépend de celle des réactifs.

+216 24331941 | myprepa27 | my__prepa | +216 24331941

* S_N1 *

Mécanisme — 2 étapes :

1) $-\overset{|}{\underset{|}{C}}-X \xrightarrow{\text{Lente}} -\overset{|}{\underset{|}{C}}^{\oplus} + X^{\ominus}$

2) $Nu^{\ominus} + \overset{|}{\underset{|}{C}}^{\oplus} \xrightarrow{\text{rapide}} Nu-\overset{|}{\underset{|}{C}}-$

Cinétique — $V = K[RX]$: ordre 1

Nature de squellette carbonnée — Pouvant donner des carbocations stables (étape lente)

$R-\overset{\oplus}{C}(R)-R$: tertiaire



: benzylique

$CH_2=CH-\overset{\oplus}{C}H_2$: allylique

Nature de Nu: — En général, nucléophiles faibles : H_2O, ROH, $RCOO^{\ominus}$, ...

Nature de X: — Bon groupe partant :

$I > Br > Cl > F$

$R-\overset{\oplus}{N}\equiv N$: diazonium

$\overset{\oplus}{O}(H)(H)$: oxonium

Nature de solvant — favorisée par solvants protiques polaires : H_2O, ROH, RCOOH, ...

Stéréochimie — Racémisation : si $-\overset{|}{\underset{|}{C}}-X$ est un carbone asymétrique. Réaction non stéréospécifique et non stéréo sélective.

* S_N2 *

Mécanisme — 1 étape : réaction concertée avec état de transition :

$Nu^{\ominus} + -\overset{|}{\underset{|}{C}}-X \xrightarrow{K} Nu-\overset{|}{\underset{|}{C}}- + X^{\ominus}$

Cinétique — $V = K[RX][Nu]$: ordre 2

Nature de squellette carbonnée — favorisée par faible encombrement stérique pour faciliter l'état de transition surtout $R-CH_2-$ (carbone primaire).

Nature de Nu: — Nucléophiles forts car $[Nu^{\ominus}]$: $HO^{\ominus}$, $RO^{\ominus}$, $C_6H_5-O^{\ominus}$, $^{\ominus}C\equiv N$, carbanions, ...

Nature de X: — Bon groupe partant. X identique à ceux de S_N1.

Nature de solvant — Défavorisée par solvants protiques; favorisée par solvants aprotiques polaires : DMSO, DMF, HMPT.

Stéréochimie — Inversion, si $-\overset{|}{\underset{|}{C}}-X$ est un carbone asymétrique. Réaction stéréo specifique et stéréo sélective.

MY PREPA

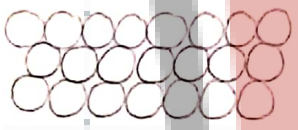
+216 24331941 | myprepa27 | my__prepa | +216 24331941

~ Cristallographie ~

- C'est une science qui étudie la formation, la forme et les caractéristiques géométriques des cristaux.

Matière

Solide
- État ordonné
- Molécules en contact
- Forte interaction
- Plus de mvt



Liquide
- État désordonné
- Molécules proches
- Peuvent bouger les unes / aux autres



Gaz
- Désordonné
- Particules très éloignées
- Très agitées
- Libre
- Peu d'interaction



~ Les Solides ~

Solides cristallins
C'est un matériau à l'état solide dont les composants chimiques sont disposés selon un schéma ordonné tridimensionnel.

Exemples : Cu, quartz, NaCl, H_2O solide ...

- Isotropes (les mêmes propriétés dans toutes les directions)
  - diamant
- Anisotropes (les propriétés varient en fonction de la direction).
  - graphite

Solides amorphes
C'est un liquide refroidi très rapidement et sa structure atomique est désordonnée.

MY PREPA

Solides Cristallisés

Les cristaux moléculaires

- Formés par des empilements réguliers de molécules.
- La cohésion assurée par des liaisons intermoléculaires.

Exemples : Diode I_2, Dioxyde de carbone CO_2, Eau H_2O

Les cristaux macromoléculaires

Cristaux ioniques

Cohésion assurée par une interaction électrostatique entre des cations et des anions.

Exemples : $NaCl$, $CsCl$, CaF_2

Cristaux covalents

Cohésion assurée par des liaisons covalentes et/ou des liaisons de Van der Waals.

Exemples : Carbone à l'état graphite et diamant, Si, Ge

Cristaux métalliques

Formés par des éléments du bloc s et du bloc d

Exemples : Na, Fe, Cu

+216 24331941 | myprepa27 | my__prepa | +216 24331941

Cristal

	Ionique (Matériaux fragiles)	Covalent (constitués par les atomes de même type) (Matériaux durs)	Métallique (Matériaux durs)	Moléculaire
Nature des Liaisons	**Liaisons ioniques** : attractions électrostatiques entre anions et cations.	**Liaisons covalentes** : Mise en commun de doublets électroniques localisés. (faibles différences d'électronégativité)	**Liaisons métalliques**: Mise en commun d'électrons délocalisés	**Liaisons intermoléculaires**: Attraction dipôle permanent ou instantané. (liaison de Van der Waals)
Exemples	NaCl, CsCl, RbBr,...	Diamant, Si, InSb,..	Métaux, alliages, Na, Cu, Ti, ...	H_2O, I_2, Br_2
Température de fusion	Élevée	Très Élevée	Moyenne à élevée	Faible (<0°C)
Conductibilité électrique	Faible (Isolants)	• Isolants (diamant) • Semiconducteurs (Si, Ge) • Conducteurs unidirectionnels (graphite)	Élevée (Bons conducteurs)	Faible (Isolants)
Propriétés optiques	Transparent	Transparent	Ont un pouvoir réflecteur	Transparent.

MY PREPA

+216 24331941 | myprepa27 | my__prepa | +216 24331941

~ Cristal : Il est définit comme étant un solide dans lequel une entité atomique se répète périodiquement dans les 3 directions de l'espace, engendrant ainsi un réseau.

~ **Motif** : C'est le plus petit ensemble chimique (atome, molécule, ion) qui se répète périodiquement dans le cristal.

~ **Réseau** : Assemblage infini des mailles.



~ **Maille** : C'est le plus petit volume à partir duquel on peut reconstruire tout le cristal.

~ **Noeud** : Points régulièrement disposés constituant la structure du cristal.



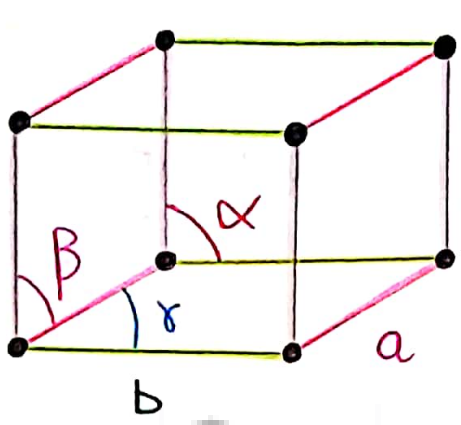
Réseau Motif Structure cristalline

Une structure cristalline est la donnée d'un réseau et d'un motif.

MY_PREPA

~ Maille : En général, c'est un parallélépipède.

- 6 faces
- 8 sommets
- 12 arrêts



$\alpha = (\hat{b}, c)$
$\beta = (\hat{a}, c)$
$\gamma = (\hat{a}, b)$

~ Volume d'une maille ~

$$V = (\vec{a} \wedge \vec{b}) . \vec{c}$$

~ Nombre de groupements f

Z : Le nombre des nœuds appartenant en propre à la maille.

même chose

$$Z = \frac{\rho N_A V_{maille}}{M_{gf}}$$

- ρ : masse volumique du cristal
- N_A : nombre d'Avogadro
- M_{gf} : masse molaire du groupement formulaire

~ Multiplicité d'une maille ~

m : C'est le nombre de nœuds du réseau appartenant en propre à la maille.

$$m = n_i + \frac{n_s}{8} + \frac{n_a}{4} + \frac{n_f}{2}$$

- n_i : nombre de nœuds situés à l'intérieur de la maille
- n_a : nbre de nœuds situés sur les arrêts
- n_s : nbre de nœuds situés aux sommets
- n_f : nbre de nœuds situés aux centres des faces

MY_PREPA
+216 24331941 | myprepa27 | my__prepa | +216 24331941

~ Masse volumique du cristal ~

$$\rho = \frac{\text{masse des motifs}}{\text{Volume de la maille}} = \frac{m M_{motif}}{N_A V_{maille}}$$

→ multiplicité

~ Compacité ~ $\in]0,1[$

$$C = \frac{\text{Volume occupé par les atomes}}{\text{volume de la maille}} = \frac{4 Z \pi R^3}{3 V_{maille}}$$

Rayon de l'atome

~ Coordinence ~

- C'est le nombre de plus proches voisins que possède le motif.

MY_PREPA

- Rangée réticulaire :

* C'est toute droite passant par 2 noeuds du réseau.

- Méthode pour indexer une rangée réticulaire :

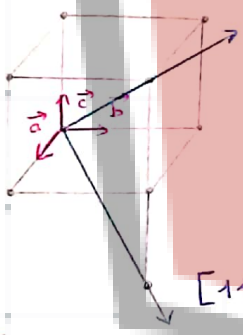
Pour déterminer les indices [uvw] :

1) Tracer dans la maille un vecteur parallèle à la rangée et passant par l'origine.

2) Projeter le vecteur sur les axes et exprimer ses composantes dans la base $(\vec{a}, \vec{b}, \vec{c})$.

3) Ramener ces composantes à des valeurs entières les plus petites possibles.

Exemple :



~ Plans réticulaires :

* 3 noeuds non situés sur une même rangée définissent un plan réticulaire (cristallin).

- Méthode pour indexer un plan réticulaire

Pour déterminer les indices de MILLER (hkl)

1) Déterminer les coordonnées des points d'un plan avec les 3 axes $\vec{a}$, $\vec{b}$ et $\vec{c}$ → p, q, r

2) Prendre l'inverse des 3 nombres p, q, r

3) Ramener les valeurs à des entiers les plus petits

$h = \frac{m}{p}$ $K = \frac{m}{q}$ $l = \frac{m}{r}$

MY PREPA

~ Distance inter-réticulaire

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}}$$

MY_PREPA

Cristaux Métalliques

* On cherche ici la meilleure façon d'empiler des sphères rigides et de même rayon R les unes sur les autres avec la plus grande compacité possible (Mettre le plus possible de boules dans un volume donné)

→ les atomes métalliques sont assimilés à des sphères dures de rayon R.

- Types des empilements :

* **Empilement compact :**
  - Réseau hexagonal compact (HC)
  - Réseau cubique à faces centrées (CFC)
* **Empilement pseudo-compact :**
  - Réseau cubique centré (CC)

- Types des sites :

* Sites octaédriques
* Sites tétraédriques

- Types des alliages :

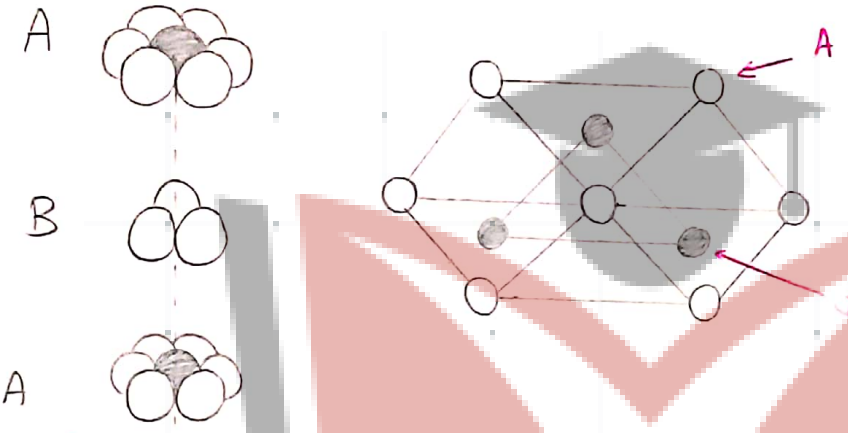
* Alliage de substitution
* Alliage d'insertion sans et avec déformation.

MY PREPA

Empilement hexagonal compact (HC)

* C'est un empilement de type **ABA**

On considère une couche A de 6 sphères en contact
↓
On lui superpose une autre couche B dans les trous de la couche A
↓
On superpose de nouveau la couche A.

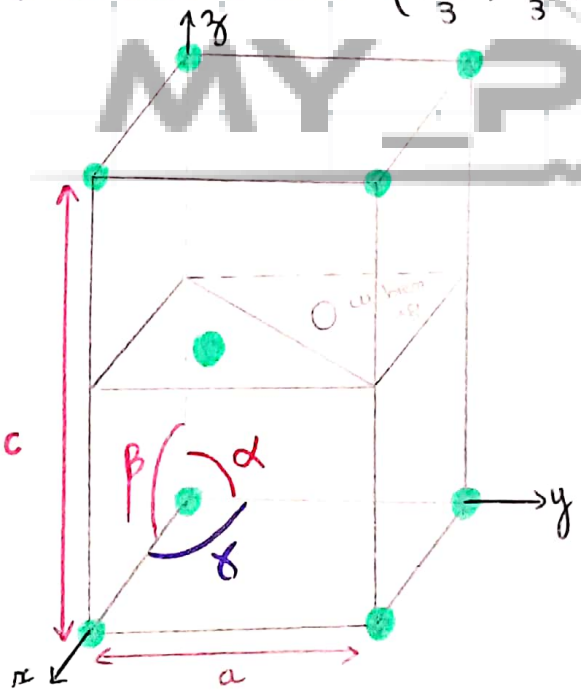




La sphère foncée est au centre d'un **hexagone de côté 2R** constitué par les 6 boules qui la touchent.

* **Maille :** Maille prismatique à base losange.

- La maille élémentaire contient **8 atomes aux sommets** et **un atome à l'intérieur**.
- Les coordonnées réduites (xyz) de l'atome à l'intérieur de la maille sont : $\left(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{2}\right)$ ou $\left(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{2}\right)$



Paramètres :

$$\begin{cases} a \\ c = \sqrt{\frac{8}{3}}\, a \\ \alpha = \beta = 90^\circ \\ \gamma = 120^\circ \end{cases}$$

MY_PREPA

Multiplicité : (Nombre d'atome)

$Z = (8 \times \frac{1}{8}) + (1 \times \frac{1}{1}) = 2$ atomes par maille

* Condition de tangence :

- Dans ce type, les atomes se touchent selon le paramètre a de la maille : $a = 2R$

* Compacité :

$$C = \frac{\text{Volume occupé}}{\text{Volume de la maille}} = \frac{2 \cdot \frac{4}{3}\pi R^3}{4R^2\sqrt{\frac{8}{3}}\, 2R \cdot \frac{\sqrt{3}}{2}} \rightarrow C = 0,74$$

* Masse volumique :

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{Z \cdot M}{V \cdot N_A}$$

- M : masse molaire de l'atome
- V : Volume de la maille
- N_A : Nombre d'Avogadro

Unité :

M en $g.mol^{-1}$

$N_A = 6,022.10^{23}\ mol^{-1}$

$\rho = \frac{g.mol^{-1}}{cm^3.mol^{-1}} \rightarrow \rho$ en $g.cm^{-3}$

⚠ Il faut toujours exprimer le volume de la maille en cm^3

$1\ Å^3 = 10^{-24}\ cm^3$

* Coordinance :

- Un atome est entouré par 12 atomes identiques à une distance a : 6 dans le même plan, 3 dans le plan inférieur et 3 dans le plan supérieur.

→ Coordinance = 12

MY_PREPA

Empilement cubique à faces centrées (CFC)

- C'est un empilement de type ABC

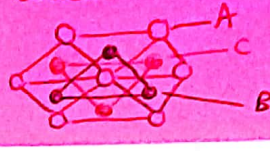
couche A

↓

couche B dans les trous de A

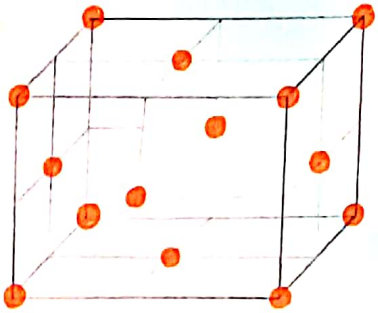
↓

couche C dans les trous de B



* Maille :

- Les atomes occupent les 8 sommets et centres des faces



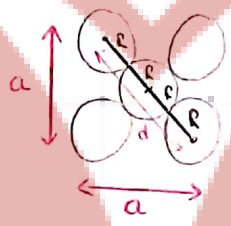
* Multiplicité :

$Z = (8 \times \frac{1}{8}) + (6 \times \frac{1}{2}) = 4$ atomes par maille

* Condition de tangence :

- Les atomes se touchent selon la diagonale d'une face

$a\sqrt{2} = 4R$



- Les coordonnées réduites (x y z) pour identifier les positions des atomes sont :

(0 0 0)

$(\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ 0)$

$(\frac{1}{2}\ 0\ \frac{1}{2})$ et $(0\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2})$

(le reste par translation)

* Masse volumique :

$$\rho = \frac{4M}{a^3 . N_A}$$

* Compacité :

$$C = \frac{4 . \frac{4}{3} . \pi . R^3}{(2\sqrt{2}\ R)^3} \rightarrow C = 0,74$$

→ Le vide présente 26% du volume de la maille : l'empilement est dit compact.

* Coordinance :

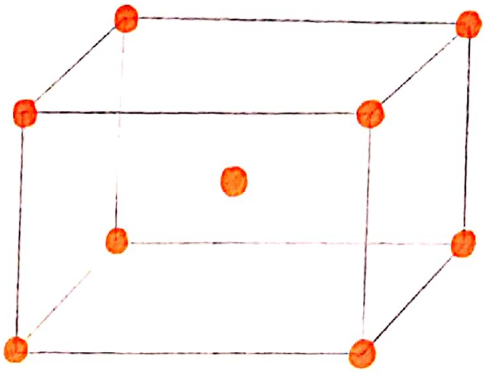
- L'atome est entouré par 12 atomes identiques à une distance $\frac{a\sqrt{2}}{2}$

→ Coordinance = 12

MY PREPA

Empilement cubique centré (cc)

* Maille :



- Les atomes occupent les 8 sommets et le centre de la maille.

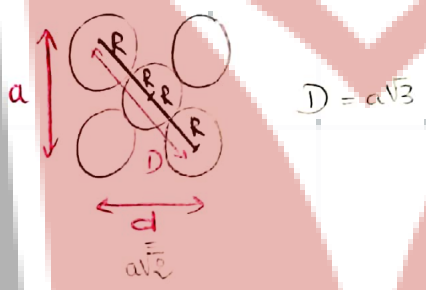
* Multiplicité :

$Z = (1 \times \frac{1}{1}) + (8 \times \frac{1}{8}) =$ **2** atomes par maille

* Condition de tangence :

- Les atomes se touchent selon la grande diagonale du cube :

$$a\sqrt{3} = 4R$$



* Masse volumique :

$$\rho = \frac{2M}{a^3 . N_A}$$

* Compacité :

$$C = \frac{2 . \frac{4}{3} \pi R^3}{\left(\frac{4R}{\sqrt{3}}\right)^3} \rightarrow C = 0,68$$

→ Le vide présente dans ce cas 32% de volume de la maille : l'empilement est dit pseudo-compact.

* Coordinance :

- Un atome est entouré par 8 atomes identiques à une distance $\frac{a\sqrt{3}}{2}$

→ Coordinance = 8

MY_PREPA

Sites octaédriques

- Les sites octaédriques sont des cavités situés au centre d'un octaèdre régulier défini par 6 atomes au contact



Site octaédrique

الموقع الذي يحيط به 6 ذرات.

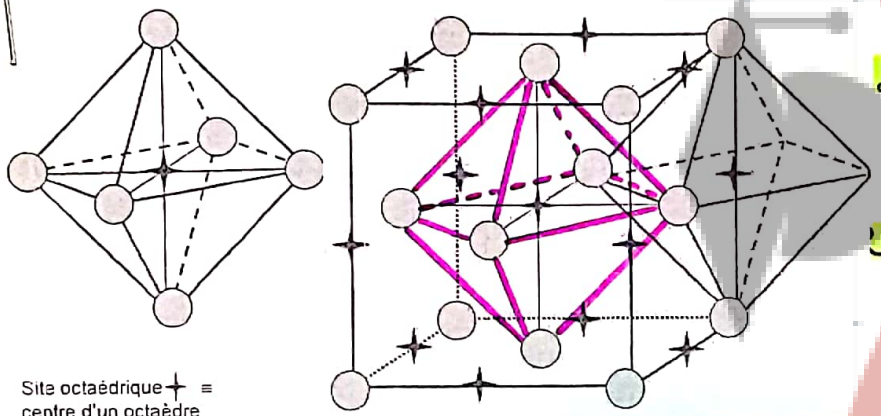
Habitabilité

C'est la valeur maximale du rayon R_0 d'une sphère que l'on peut placer au centre de la cavité sans déformer la structure

β. Sites octaédriques :

➢ Position et nombre:

Réseau CFC



Site octaédrique + ≡ centre d'un octaèdre (situé à égale distance de 6 atomes)

Position: 1 au centre du cube + 1 au milieu de chaque arête

Nombre: 1x1 + 12x1/4 = 4 sites octaédriques/maille CFC.

NB: Dans une structure compacte, il y a autant de sites octaédriques que d'atomes.

25

* Réseau HC ε

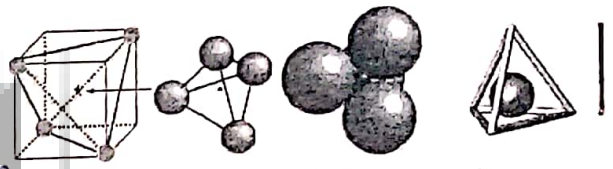
- La maille élémentaire contient 2 sites octaédriques dont les coordonnées réduites sont:

$\left(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{4}\right)$

$\left(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{3}{4}\right)$

- La maille triple contient donc 6 sites.
- L'habitabilité du site est: $R_0 = 0{,}414R$

Sites tétraédriques



tétraédrique = centre d'un tétraèdre (situé à égale distance de 4 atomes)

2R ①

② ε

→ Il y a 8 sites T dans un empilement CFC.

→ Les sites tétraédriques sont en fait les centres de 8 petits cubes de côté $\frac{a}{2}$.

→ Coordonnées réduites des sites T d'une maille (CFC)

$\left(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}\right)$ $\left(\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4}\right)$

$\left(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4}\right)$ $\left(\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4}\right)$

$\left(\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}\right)$ $\left(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4}\right)$

$\left(\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4}\right)$ $\left(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4}\right)$

Taille du site ε

$$\begin{cases} R_T + R = \frac{a\sqrt{3}}{4} \\ 4R = a\sqrt{2} \end{cases}$$

$$R_T = R\left(\frac{\sqrt{3}}{2} - 1\right) = 0{,}225R$$

+216 24331941 my__prepa +216 24331941 myprepa27 +216 24331941

Les Alliages

alliage = Solution solide

- Alliage métallique : Combinaison d'un métal avec un ou plusieurs autres éléments chimiques (métalliques ou non) appelés hétéroéléments.

→ on distingue 2 types d'alliages → Alliages d'insertion
→ Alliages de substitution

- Alliage de Substitution -

* On obtient ce type d'alliage à partir d'un métal (A) en remplaçant un ou plusieurs atomes du métal d'origine par des atomes d'un autre métal (B).

Eqt chimique : $A + yB \longrightarrow A_{1-y}B_y + yA$



Conditions :

A et B : Même type de liaison chimique
Même structure cristallographique
Électronégativité voisine
Taille voisine → Règle des 15% : $\frac{2|r_A - r_B|}{r_A + r_B} < 15\%$

* Masse volumique :

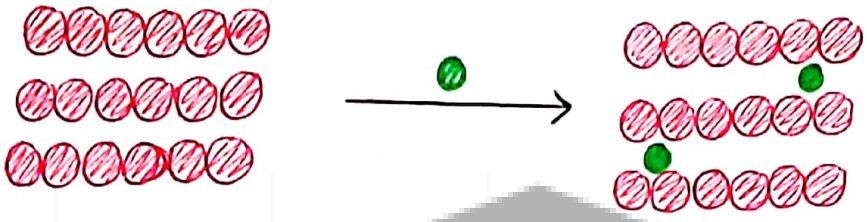
L'alliage est constituée de 2 constituants A et B de fraction molaire x_A et x_B :

$$\rho = \frac{Z(x_A \times M_A + x_B \times M_B)}{v \times N_A}$$

MY PREPA

~ Alliage d'insertion ~

* Un alliage d'insertion se forme par introduction, dans les sites interstitiels de la structure cristalline d'un métal, d'atomes d'un autre élément chimique.



$$M + xN \longrightarrow MN_y$$

Conditions

- Les atomes de 2ème élément doivent être beaucoup plus petits que ceux du métal : $R_N < R_M$
- La taille de l'atome à insérer doit être inférieure à la taille du site.

- **Masse volumique :**

$$\rho = \frac{Z(x_A \times M_A + x_B \times M_B)}{V \cdot N_A \cdot \underbrace{(1 - x_B)}_{x_A}}$$

MY PREPA

Cristaux Ioniques

* C'est un empilement d'ions positifs (cations) et ions négatifs (anions) formant un ou plusieurs groupements formulaires noté M_uX_v
* Les anions sont assimilés à des sphères de rayon r^-.
* Les cations sont assimilés à des sphères de rayon r^+.
* En général : $r^- > r^+$
* Un cation préfère être entouré d'anions et réciproquement.
* Les cations occupent les sites cristallographiques et forment un sous réseau secondaire.
* Les anions (plus volumineux) occupent un sous réseau directeur.

~ Définitions ~

- **Coordinence :** C'est le nombre d'ions de signes opposés qui entourent l'ion considéré.
- **Masse volumique :**

$$\rho = \frac{m_{gf}\, M_{M_uX_v}}{N_A\, V_{maille}} = \frac{m_{ion(+)} M_M + m_{ion(-)} M_X}{N_A\, V_{maille}}$$

- **Compacité :**

$$C = \frac{m_{cations} \times \frac{4}{3}\pi (r^+)^3 + m_{anions} \times \frac{4}{3}\pi (r^-)^3}{V_{maille}}$$

MY PREPA

~ Les composés MX ~

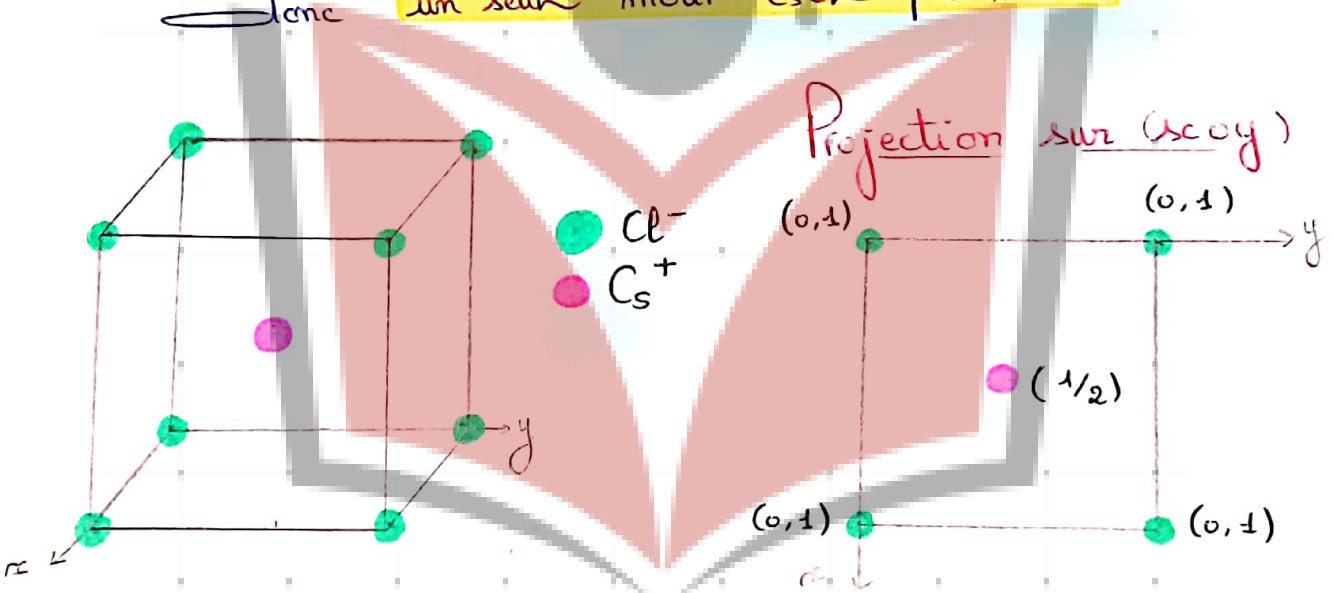
- Structure type CsCl (chlorure de Césium)

* Maille :

* Les ions Cl^- forment un réseau cubique simple P.
* Les ions Cs^+ occupent le seul site de la maille.

↪ La maille contient un ion Cl^- et un ion Cs^+

donc un seul motif CsCl par maille.



* Condition de stabilité :

- Il faut qu'il y a une tangence entre les cations et les anions selon la grande diagonale du cube :

$$2r^+ + 2r^- = a\sqrt{3}$$

et aussi la tangence limite entre les anions le long de l'arête de la maille :

$$2r^- \leqslant a$$

MY_PREPA

Coordinence :

$Cs^+/Cl^- = Cl^-/Cs^+ = [8]$

$Cs^+/Cs^+ = Cl^-/Cl^- = [6]$

$0{,}732 \leqslant \frac{r^+}{r^-} < 1$

* Compacité :

$$C = \frac{1 \times \frac{4}{3}\pi (r^+)^3 + 1 \times \frac{4}{3}\pi (r^-)^3}{a^3}$$

* Masse volumique :

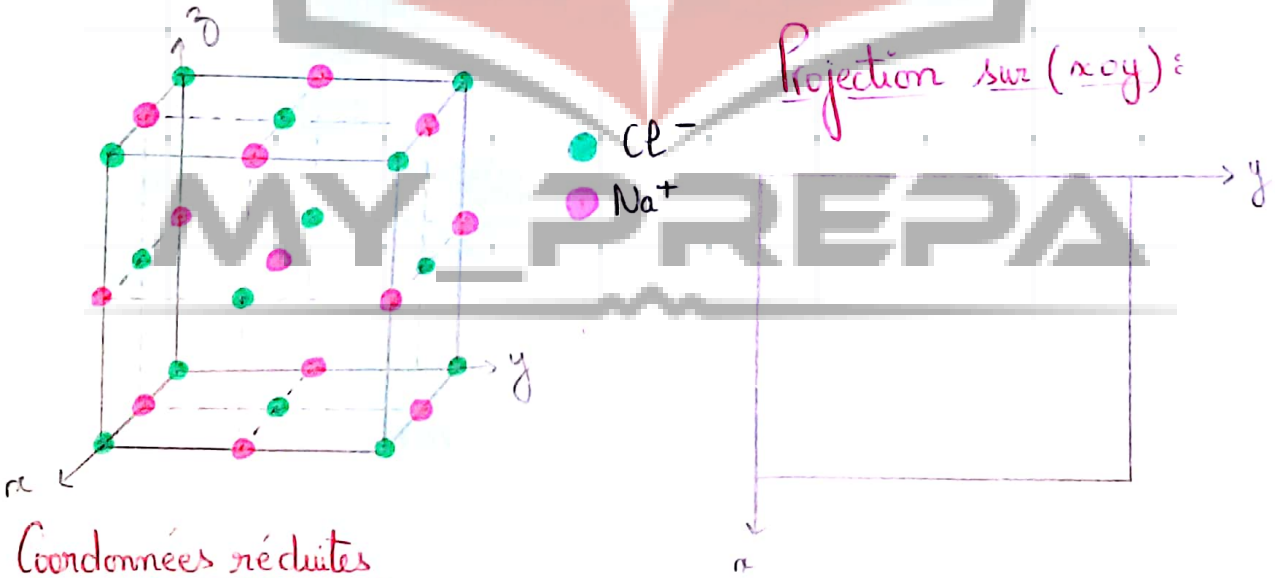
$$\rho = \frac{1 \times M_{CsCl}}{N_A \times a^3} \rightarrow \rho = 3990 \ Kg.m^{-3}$$

- Structure type NaCl (Chlorure de Sodium)

* Maille :

- Les ions Cl^- forment un réseau cubique à faces centrées (CFC).
- Les ions Na^+ occupent les sites octaédriques.

↳ La maille de NaCl contient 4 ions Cl^- et 4 ions Na^+
donc 4 motifs NaCl par maille.



Coordonnées réduites

Cl^- : $(0,0,0), (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0), (\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}), (0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$

Na^+ : $(\frac{1}{2}, 0, 0), (0, \frac{1}{2}, 0), (0, 0, \frac{1}{2}), (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$

MY_PREPA

* Coordinence :

$Na^+ / Cl^- = Cl^- / Na^+ = [6]$

$Na^+ / Na^+ = Cl^- / Cl^- = [12]$

* Condition de stabilité :

- la tangence anion/cation selon les arêtes : $2r^+ + 2r^- = a$
- la tangence limite entre les anions le long de la diagonale d'une face : $4r^- \leq a\sqrt{2}$

* Compacité :

$$C = \frac{4 \times \frac{4}{3}\pi (r^+)^3 + 4 \times \frac{4}{3}\pi (r^-)^3}{a^3} \rightarrow C = 0,637$$ (pour a = 556pm)

* Masse volumique :

$$\rho = \frac{4 \times M_{NaCl}}{N_A \times a^3}$$

$$0,414 \leq \frac{r^+}{r^-} < 0,732$$

$0,414 = \sqrt{2} - 1$; $0,732 = \sqrt{3} - 1$

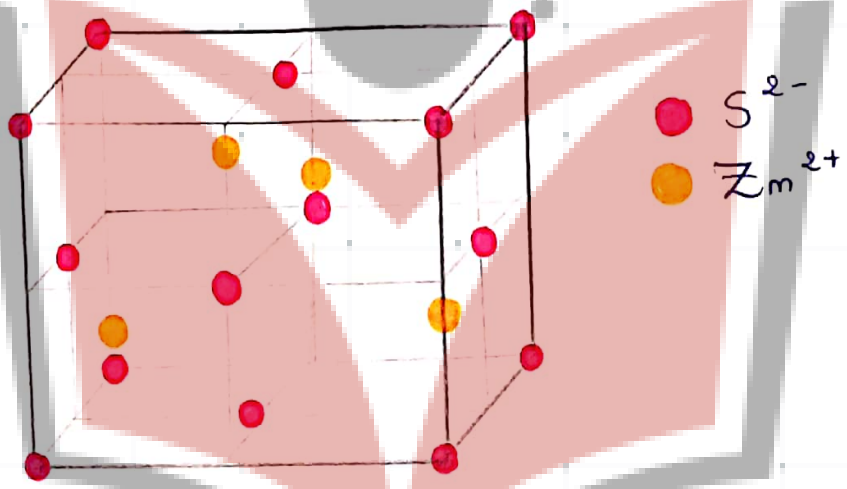
MY_PREPA

- Structure type ZnS (Blende)

* Maille :

* Les ions S^{2-} forment un réseau CFC.
* Les ions Zn^{2+} occupent les sites tétraédriques de la maille de façon alternée (la moitié)

↪ La maille contient 4 ions S^{2-} et 4 ions Zn^{2+} donc 4 motifs ZnS par maille.



* Condition de stabilité :

- La tangence anion/cation selon la grande diagonale du cube d'arête $\frac{a}{2}$: $r^+ + r^- = \frac{a\sqrt{3}}{4}$

- La tangence limite des anions le long de la diagonale d'une face : $4r^- \leq a\sqrt{2}$

* Compacité :

$$C = \frac{4 \times \frac{4}{3}\pi (r^+)^3 + 4 \times \frac{4}{3}\pi (r^-)^3}{a^3}$$

* Masse volumique :

$$\rho = \frac{4 \times M_{ZnS}}{N_A \times a^3}$$

$$0{,}225 \leq \underbrace{\frac{r^+}{r^-}}_{=\sqrt{\frac{3}{2}}-1} < 0{,}414$$

MY PREPA

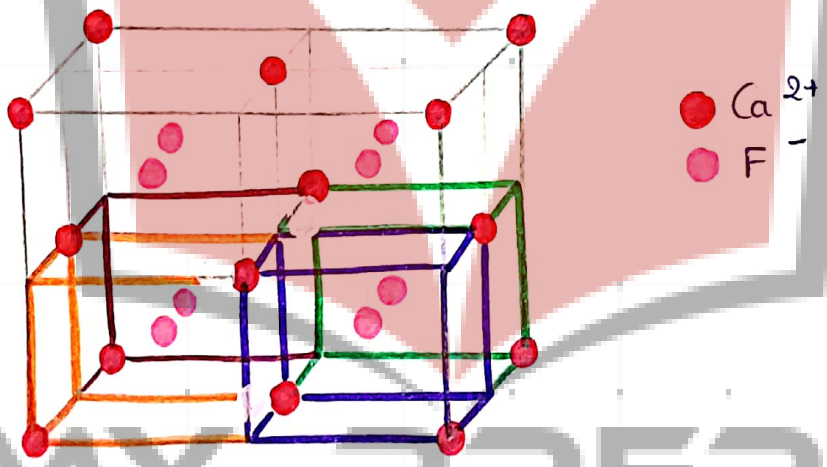
~ Les composés MX_2 ~

- Structure type CaF_2 (Fluorine)

* Maille :

* les ions Ca^{2+} forment un réseau CFC (sont situés aux sommets et aux centres des faces d'un cube d'arête "a").
* les ions F^- occupent tous les sites tétraédriques (occupent les centres des 8 petits cubes d'arête "$\frac{a}{2}$").

↝ la maille contient 4 cations Ca^{2+} et 8 anions F^- donc 4 motifs CaF_2 par maille.



* Condition de stabilité :

* Si $\frac{r^+}{r^-} \geq 0,732$ → c'est le type fluorine avec une coordinence cationique [8]
* Si $0,414 \leq \frac{r^+}{r^-} \leq 0,732$ → c'est le type rutile (TiO_2) qui domine le nombre de coordination cationique est [6]
* Si $\frac{r^+}{r^-} \leq 0,414$ → c'est le type quartz (SiO_2) qui domine. Le nombre de coordination cationique est [4]

MY_PREPA

* **Coordinence :**

$Ca^{2+} / F^- = [8]$

$F^- / Ca^{2+} = [4]$

$F^- / F^- = [6]$

$Ca^{2+} / Ca^{2+} = [12]$

* **Compacité :**

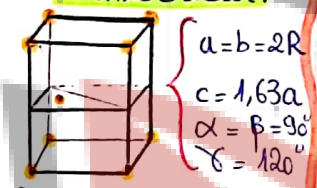
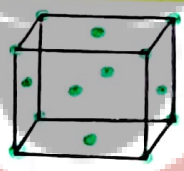
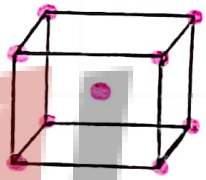
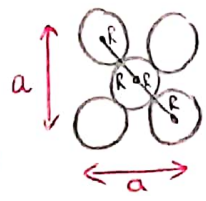
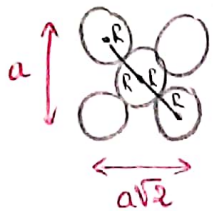
$$C = 4 \times \frac{4\pi}{3a^3}\left[(r^+)^3 + 2(r^-)^3\right]$$

* **Masse volumique :**

$$\rho = \frac{Z \times M_{Motifs}}{N_A \times V_{maille}} = \frac{4 \times M_{CaF_2}}{N_A \times a^3}$$

MY_PREPA

Les cristaux métalliques

	Empilement Compact		Empilement pseudo-compact
Structure	Hexagonal Compact **HC**	Cubique à faces centrées **CFC**	Cubique centré **CC**
Maille	La maille contient 8 atomes aux sommets et un atome à l'intérieur.  $\begin{cases} a=b=2R \\ c=1,63a \\ \alpha=\beta=90° \\ \gamma=120° \end{cases}$ Prisme à base losange	Les atomes occupent les 8 sommets de la maille et les centres des faces.  $\begin{cases} a=b=c \\ =2R\sqrt{2} \\ \alpha=\beta \\ =\gamma=90° \end{cases}$	Les atomes occupent les 8 sommets et le centre de la maille.  $\begin{cases} \alpha=\beta=\gamma \\ =90° \end{cases}$ $a=b=c=\frac{4}{\sqrt{3}}R$
Multiplicité (Nombre de motifs)	$Z=\left(8\times\frac{1}{8}\right)+\left(1\times\frac{1}{1}\right)=2$	$Z=\left(8\times\frac{1}{8}\right)+\left(6\times\frac{1}{2}\right)=4$	$Z=\left(8\times\frac{1}{8}\right)+\left(1\times\frac{1}{1}\right)=2$
Compacité	$C=0,74$	$C=0,74$	$C=0,68$
Coordinence	12 Un atome est entouré par 12 atomes identiques à une distance a : 6 dans le même plan 3 dans le plan inférieur 3 dans le plan supérieur	12 L'atome est entouré par 12 atomes identiques à une distance $\frac{a\sqrt{2}}{2}$	8 L'atome est entouré par 8 atomes identiques à une distance $\frac{a\sqrt{3}}{2}$
Masse volumique	$\rho=\frac{2M}{N_A.a^2.c.\frac{\sqrt{3}}{2}}$	$\rho=\frac{4M}{a^3.N_A}$	$\rho=\frac{2M}{a^3.N_A}$
Condition de tangence	Les atomes se touchent selon le paramètre de la maille : $a=2R$ 	Les atomes se touchent selon la diagonale d'une face : $a\sqrt{2}=4R$  	Les atomes se touchent selon la grande diagonale du cube : $a\sqrt{3}=4R$ 

MY PREPA

+216 24331941 | myprepa27 | my__prepa | +216 24331941

Les cristaux ioniques

	Type MX			Type MX_2
Structure	**CsCl**	**NaCl**	**Blende ZnS**	**CaF_2**
Description	- Les Cl^- forment un réseau cubique simple. - les Cs^+ occupent le centre de la maille.	- Les Cl^- forment un CFC - Les Na^+ occupent les 4 sites octaédriques	- Les S^{2-} forment un CFC. - Les Zn^{2+} occupent la moitié des sites T d'une façon alternée	- Les Ca^{2+} forment un CFC - Les F^- occupent tous les sites (T). - Les F^- occupent les sommets, les centres des faces, les milieux des arêtes et le centre du cube. - Les Ca^{2+} occupent la moitié des sites cubiques de façon alternée.
Paramètre de la maille	$a_{CsCl} = \frac{2}{\sqrt{3}}(R+r)$	$a_{NaCl} = 2(R+r)$	$2(R+r) = \frac{a\sqrt{3}}{2}$	$2(R+r) = \frac{a\sqrt{3}}{2}$
Compacité	$\frac{1\times\frac{4}{3}\pi R^3 + 1\times\frac{4}{3}\pi r^3}{V_{maille}}$	$\frac{4\times\frac{4}{3}\pi R^3 + 4\times\frac{4}{3}\pi r^3}{V_{maille}}$	$\frac{4\times\frac{4}{3}\pi R^3 + 4\times\frac{4}{3}\pi r^3}{V_{maille}}$	
Condition limite	$a_{CsCl} > 2R$	$a\sqrt{2} \geq 4R$	$a\sqrt{2} \geq 4R$	
$\frac{r}{R}$	$\geq 0,732$	$\geq 0,414$	$\geq 0,225$	
Nombre de motif par maille	1	4	4	4
Coordinence anion/anion cation/cation	$Cs^+/Cs^+ = Cl^-/Cl^- = [6]$	$Na^+/Na^+ = Cl^-/Cl^- = [12]$	$S^{2-}/S^{2-} = Zn^{2+}/Zn^{2+} = [12]$	$F^-/F^- = [6]$ $Ca^{2+}/Ca^{2+} = [12]$
anion/cation cation/anion	$Cs^+/Cl^- = Cl^-/Cs^+ = [8]$	$Na^+/Cl^- = Cl^-/Na^+ = [6]$	$Zn^{2+}/S^{2-} = S^{2-}/Zn^{2+} = [4]$	$F^-/Ca^{2+} = [4]$ $Ca^{2+}/F^- = [8]$

MY PREPA

Les cristaux covalents

* On appelle liaison covalente la liaison assurée par la mise en commun d'un doublet d'électrons entre 2 atomes.

I - Carbone diamant :

* Le diamant constitue la variété cubique du carbone.

- **Description :** Les atomes de carbone occupent un réseau CFC auquel se rajoute l'occupation de la moitié des sites (T) d'une façon alternée.

- **Nombre de motifs :** $n_{atm}(C) = 4 + 4 = 8$

- **Paramètre de la maille :** $a = \frac{8 r_c}{\sqrt{3}}$

- **Compacité :** $C = \frac{\pi\sqrt{3}}{16} = 0,34 = \frac{n_{atm}(C) \times \frac{4}{3}\pi \times R_c^3}{a^3}$

- **Masse volumique :** $\rho = \frac{n_{atm}(C) \times M_c}{N_A \cdot a^3}$

- **Coordinence :** $C/C = [4]$

⚠ Le réseau diamant est CFC mais non compact à cause de l'occupation des sites (T) par C.

II - Le graphite :

* Le graphite constitue la variété hexagonale du carbone.

- **Maille élémentaire :** Hexagonale non compacte

- **Description :** Un prisme droit à base losange de paramètres a_h et c_h

- **Paramètres :** $a_h = a\sqrt{3}$ et $c_h = c$

$n_{atm}(C) = 4 = 8 \times \frac{1}{8} + 2 \times \frac{1}{2} + 4 \times \frac{1}{4} + 1$

MY PREPA

+216 24331941 | myprepa27 | my__prepa | +216 24331941

- **Volume :** $V = 6\sqrt{3}\ r_c^2 \times c$

- **Coordinence :** $c/C = [3]$

- **Compacité :** $C = \frac{8\pi\sqrt{3}\ r_c}{27\ c} = 0,17$ pour $c = 0,67\ mm$

MY_PREPA

Diagrammes de phase de corps purs

I- Equilibre physique d'un corps pur sous deux phases:

1- Equilibre entre phases:

- Un corps pur peut être en équilibre entre 2 états physiques différentes:

$$AP_1 \rightleftharpoons AP_2$$
① ②

* Pour une évolution élémentaire

$$dG = \sum \mu_i \, dn_i = \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 \text{ avec}$$

μ_i : Potentiel chimique

G: Enthalpie libre Molaire

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G_i}{\partial n_i}\right)_{/TP}$$

✓ Dans le cas d'un système fermé ($dn = dn_1 = -dn_2$)

$$dG = -(\mu_2 - \mu_1)\, dn$$

* 2 Cas se présente:

- Système en équilibre: $dG = 0$

$\Rightarrow \mu_1 = \mu_2$

- Système hors équilibre: Si $dG < 0$

✓ Si $\mu_2 > \mu_1 \Rightarrow dn_1 < 0$ et $dn_2 < 0$:

→ Le système évolue de l'état ② vers l'état ①

✓ Si $\mu_2 < \mu_1 \Rightarrow dn_1 > 0$ et $dn_2 > 0$

→ Le système évolue de l'état ① vers l'état ②

A l'équilibre:

- $\mu_1 = \mu_2$

Hor Equilibre:

- Le système évolue spontanément dans le sens où se forme la phase de plus bas potentiel chimique

2- Variance d'un système:

a- Définition:

- La variance v est le nombre de paramètres intensifs indépendants (T, P, x_i) que l'on peut faire varier librement sans modifier la nature du système.
- La variance est déterminé par la règle des phases de Gibbes.

b- Règle des phases de Gibbes:

- Pour un système en équilibre formé de n constituants présent dans $\mathcal{P}$ phases différentes (solide, liquide, gaz) la variance se calcule par la règle suivante

$$V = C + P - \mathcal{P}$$

avec $C = n - r - q$

C: Le nombre de Constituants indépendant du système.

MY PREPA
http://www.myprepa27.wix.com/website
myprepa27@gmail.com
+216 24331941 | myprepa27 | my__prepa | +216 24331941

n : nombre de constituants

r : nombre de relation chimique

q : nombre de relation supplémentaire à l'équilibre entre les variables intensifs des constituants d'une même phase.

$\mathcal{P}$: Nombre de paramètres physiques.
(généralement $\mathcal{P} = 2$ (T, P))

$\mathcal{Y}$: Nombre de phases différentes.

$$\boxed{V = n - r - q + 2 - \mathcal{P}}$$ généralement pour $\mathcal{P} = 2$.

C- Exemples :

1/ $H_2O(liq) \rightleftharpoons H_2O(g)$

- $n = 1$
- $r = 0$
- $q = 0$
- $\mathcal{P} = 2$
- $\mathcal{Y} = 2$

(car pas de réaction → un simple changement d'état)

$V = n - r - q + 2 - \mathcal{Y}$
$= 1 + 2 - 2 = 1$

$V = 1$ → système monovariant

2/ $CO(g) + H_2O(g) \rightleftharpoons CO_2(g) + H_2(g)$

Cas général :

- $n = 4$
- $r = 1$
- $q = 0$
- $\mathcal{P} = 1$
- $\mathcal{Y} = 1$

$V = 4 - 1 + 1 - 1$
$= 3$

$\mathcal{Y} = 1$ car $(\Delta n)_g = 0$

(Le premier n'a pas d'effet)

A partir de CO et H_2O seulement :

- $n = 4$
- $r = 1$
- $\mathcal{P} = 1$
- $\mathcal{Y} = 1$
- $q = 1$

$V = 4 - 1 - 1 + 1 - 1$
$V = 2$

En effet : $q = 1$ car

	CO	+ H_2O	⇌	CO_2	+ H_2
	a	b		0	0
	a − x	b − x		x	x

donc $\boxed{n_{(CO_2)} = n_{(H_2)}}$

Relation supplémentaire

or n paramètres non intensifs mais Cinétique P_{CO_2} P_{H_2} (paramètre intensif)

A partir d'un mélange équimolaire de CO et H_2O seulement :

	CO	+ H_2O	⇌	CO_2	+ H_2O
	a	a		0	0
	a − x	a − x		x	x

$\boxed{n_{(CO)} = n_{(H_2O)}}$ $\boxed{n_{(CO_2)} = n_{(H_2)}}$

$\boxed{P_{CO} = P_{H_2O}}$ ① $\boxed{P_{CO_2} = P_{H_2}}$ ②

- $n = 4$
- $r = 1$
- $\mathcal{P} = 1$
- $\mathcal{Y} = 1$
- $q = 2$

$V = 4 - 1 - 2 + 1 - 1$
$V = 1$

$A + B \rightleftharpoons C + D$ ① $\}$ $n = 6$
$C \rightleftharpoons E + F$ ② $\}$ $r = 2$

MY_PREPA

http://www.myprepa27.wix.com/website
myprepa27@gmail.com

+216 24331941 | myprepa27 | my__prepa | +216 24331941

II. Construction d'un diagramme unaire :

Considérons un corps pur A en équilibre entre 2 phases : $\mathcal{P}_1$ et $\mathcal{P}_2$

$$A\mathcal{P}_1 \rightleftharpoons A\mathcal{P}_2$$

• à T = cte et P = cte, $\mu_{\mathcal{P}_1} = \mu_{\mathcal{P}_2}$ = cte

✓ $\Delta H = H_{\mathcal{P}_2} - H_{\mathcal{P}_1}$: Enthalpie molaire de changement d'état (Chaleur Latente)

✓ $\Delta S = S_{\mathcal{P}_2} - S_{\mathcal{P}_1}$: Entropie molaire de changement d'état.

A l'équilibre :

$$H_{\mathcal{P}_1} = H_{\mathcal{P}_2} \Rightarrow (H - TS)_{\mathcal{P}_2} = (H - TS)_{\mathcal{P}_1}$$

$$(H_{\mathcal{P}_2} - H_{\mathcal{P}_1}) = T(S_{\mathcal{P}_2} - S_{\mathcal{P}_1})$$

$$\Delta H = T.\Delta S.$$

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T} = \frac{L}{T}$$ → chaleur Latente

1. Equation de Clausius - Clapeyron :

Considerons une équation physique d'un corps pur A entre 2 phases $\mathcal{P}_1$ et $\mathcal{P}_2$:

$$A\mathcal{P}_1 \rightleftharpoons A\mathcal{P}_2$$

or $\mu_1(T,P) = \mu_2(T,P)$

- Si on considère un faible variation de la température et de la pression qui induit à un nouveau état d'équation caractérisé par : $(T+dt, P+dP)$

$$\mu_1(T+dt, P+dP) = \mu_2(T+dt, P+dP)$$

$$\begin{cases} \mu_1(T,P) = \mu_2(T,P) & (1) \\ \mu_1(T+dt, P+dP) = \mu_2(T+dt, P+dP) & (2) \end{cases}$$

(1) − (2) $\Rightarrow \mu_1(T+dt, P+dP) - \mu_1(T,P) = d\mu_1$

$\mu_2(T+dt, P+dP) - \mu_2(T,P) = d\mu_2$

$\rightarrow d\mu_1 = d\mu_2$ Avec

$$\boxed{d\mu_i = V_i\,dP - S_i\,dT}$$

$d\mu_1 = d\mu_2$

$V_1\,dP - S_1\,dT = V_2\,dP - S_2\,dT$

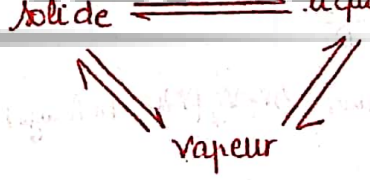
$(S_2 - S_1)\,dT = (V_2 - V_1).dP$

$$\boxed{\frac{dP}{dT} = \frac{S_2 - S_1}{V_2 - V_1} = \frac{\Delta S}{\Delta V} = \frac{\Delta H}{T.\Delta V}}$$

Equation de Clapeyron.

Remarque 1 : L'intégration de l'équation de Clapeyron dépend de la nature de l'équilibre et conduit à la relation entre la pression et la Température.

Remarque 2 :



on s'intéresse à :

• lq ⇌ vp vaporisation $\Delta H_v > 0$

• sd ⇌ vp sublimation $\Delta H_{sub} > 0$

• sd ⇌ lq Fusion $\Delta H_F > 0$

MY_PREPA
http://www.myprepa27.wix.com/website
myprepa27@gmail.com
+216 24331941 | myprepa27 | my__prepa | +216 24331941

2- Equation Liquide-Vapeur:

✓ Considerons une Mole d'un corps pur en équilibre entre 1 phase liquide et 1 phase vapeur.

✓ Si on considère la vaporisation $\Delta H_{vap} = L_{vap}$ et $\Delta V = V_g - V_{liq} > 0 \rightarrow \frac{dP}{dt} > 0$

_ Pour intégrer l'équation de Clapeyron on suppose que:

1/ La vapeur qui se forme est un gaz parfait donc il vérifie la loi des gaz parfaits $PV = nRT$

2/ Le volume du liquide est négligeable devant celui du gaz tel que $\Delta V = V_g - V_{liq}$ donc équivalente à V_g

3/ ... / ΔH_{vap} est indépendante de la température

Intégration de l'équation de Clapeyron:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T.\Delta V}$$

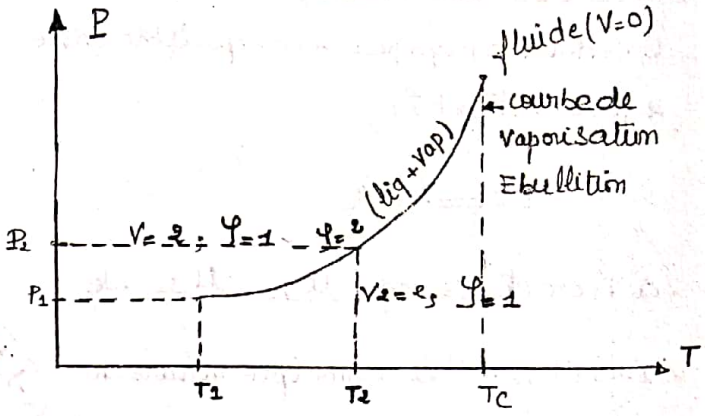
$PV = nRT \longrightarrow V_g = \frac{RT}{P}$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H.P}{T(RT)} \text{ avec } \Delta V = V_g \text{ (V liq / Hélauge)}$$

$$= \frac{\Delta H.P}{RT^2} \Rightarrow \frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{R} \cdot \frac{P}{T^2}$$

$$\int_{P_1}^{P_2} \frac{dP}{P} = \frac{\Delta H}{R} \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T^2}$$

d'où $$\boxed{\ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right) = -\frac{\Delta H}{R}.\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)}$$



$A_{liq} \rightleftharpoons A_{vp}$ $\begin{cases} n=1 \text{ ; } r=0 \\ q=0 \text{ ; } p=2 \\ \mathcal{L}\,!! \text{ Ça dépend} \end{cases}$

Remarque:

✓ Lorsque T augmente les propriétés du liquide et de la vapeur en présence tendent à l'une vers l'autre: au Delà d'une certaine T dite Température Critique; Le passage du gaz au liquide se fait sans discontinuité.

✓ On ne sait si "Le fluide" dit hypercritique est gazeux ou liquide

• Au point Critique La variance est Nulle

2- Equilibre Solide-Vapeur:

Considérons une mole d'un corps pur en équilibre entre une phase solide et une phase vapeur.

Si on considère la sublimation:

$S_d \rightleftharpoons$ Vapeur

$\left.\begin{array}{l} \Delta H_{sub} > 0 \\ \Delta V = V_g - V_{sd} > 0 \end{array}\right\} \frac{dP}{dT} > 0$

http://www.myprepa27.wix.com/website
myprepa27@gmail.com
MY_PREPA
+216 24331941 | myprepa27 | my__prepa | +216 24331941

Pour intégrer l'équation de Clay peron :

on suppose que :

1/ la vapeur qui se forme est un gaz parfait ($PV = nRT$) :

2/ Le volume du solide est négligeable devant celui du gaz :

$\Delta V = V_g - V_{sd} \simeq V_g$

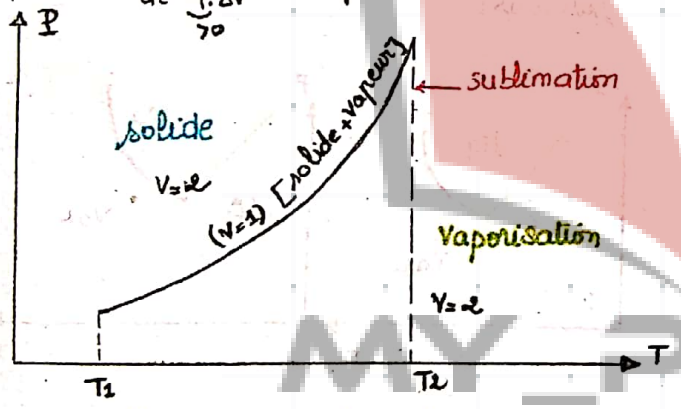
3/ ΔH sublimation ne dépend pas de la température

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H \cdot P}{T(RT)} = \frac{\Delta H \cdot P}{RT^2} \quad \text{avec } \Delta V = g = \frac{RT}{P}$$

$$\int_{P_1}^{P_2} \frac{dP}{P} = \frac{\Delta H}{R} \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T^2}$$

$$\text{d'où } \ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right) = -\frac{\Delta H_{sub}}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

$\frac{dP}{dt} = \frac{\Delta H}{T \cdot \Delta V} \to P = f(T)$ ($\Delta H > 0$, $\Delta V > 0$)



3- Equilibre Solide-liquide.

✓ Considerons une mole d'un corps pur en équilibre entre une phase solide et une phase liquide. $sd \rightleftharpoons liq$

- Si on considère la fusion $\Delta H_{fusion} > 0$.

* Le signe de $\frac{dP}{dT}$ dépend de celui de ΔV

avec $\Delta V = V_{liq} - V_{solide}$

• On suppose que ΔH_{fusion} et ΔV sont indépendant de la pression (puisqu'il s'agit de phase condensée).

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T \cdot \Delta V}$$

$$\int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} = \frac{\Delta V}{\Delta H} \int_{P_1}^{P_2} dP$$

$$\ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) = \frac{\Delta V}{\Delta H}(P_2 - P_1)$$

$\frac{T_2}{T_1} \to 1$:

avec $\ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) \simeq \frac{T_2}{T_1} - 1 = \frac{T_2 - T_1}{T_1}$

Rq : pour la fusion T_2 et T_1 sont très proches.

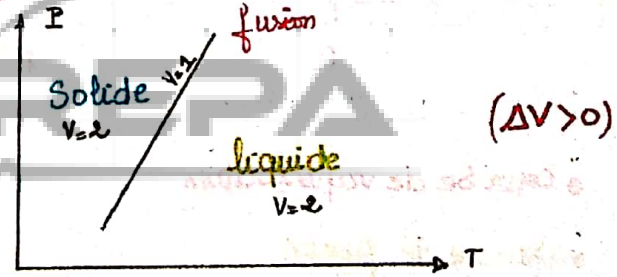
• Si $T_2 > T_1$:

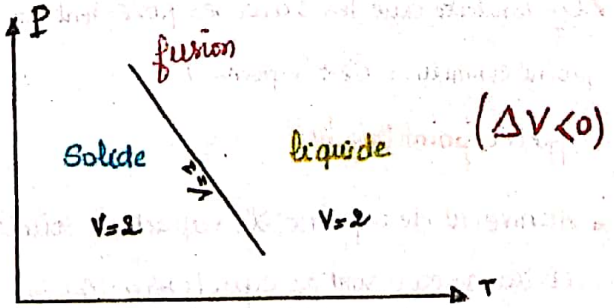
$$\Rightarrow (T_2 - T_1) = \frac{T_1}{\Delta H_{fusion}} \cdot \Delta V (P_2 - P_1)$$

• Si $P_2 = P^\circ = 1\,atm$

$$(T_{fus} - T^\circ_{fus}) = \frac{T^\circ_{fus}}{\Delta H_{fus}} \cdot \Delta V (P - 1)$$

✓ T_{fusion} est une fonction linéaire de la pression





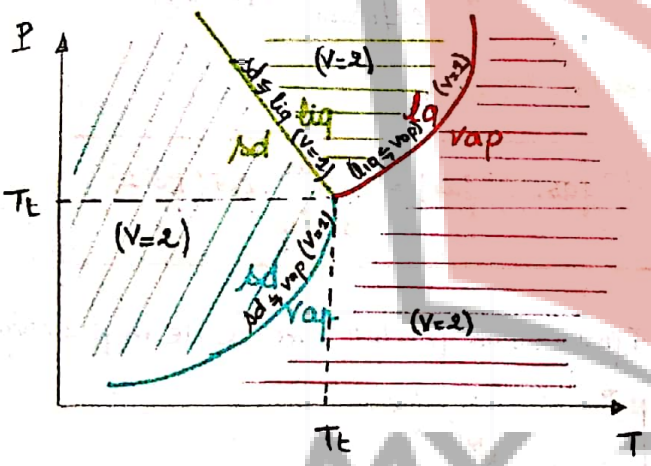
MY_PREPA
http://www.myprepa27.wix.com/website
myprepa27@gmail.com
+216 24331941 | myprepa27 | my__prepa | +216 24331941

4. Diagramme d'état d'un corps pur :

- Liquide ⇌ Vapeur
- Solide ⇌ Vapeur
- Solide ⇌ liquide

liq ⇌ Sd ⇌ Vapeur

* Pour un corps pur donné, chacune des phases (solide, liquide, vapeur) a un domaine de stabilité en fonction des 2 paramètres la température et la pression.
* Il est donc possible de situer des domaines de stabilité des phases dans un diagramme (P, T) comme suit :



- Courbe de Sublimation
- Courbe de vaporisation
- Courbe de fusion

✓ On constate que les 3 courbes possèdent un point commun : C'est le point T appelée point triple.

- Au niveau de ce point, le liquide, le solide et la vapeur sont en équilibre, les 3 phases coexistent.

→ Le système est invariant (V=0)

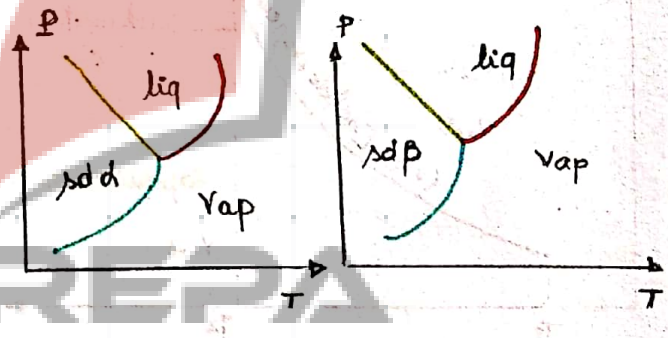
- on ne peut choisir aucune variable, elles sont toutes imposés par le système

III - Allure d'un diagramme des phases d'un corps pur avec variété cristallines

→ Dans le cas où une espèce chimique peut exister sous 2 ou plusieurs formes solides. Dans ce cas on dit qu'il y a allotropie

✓ L'équilibre de passage d'une variété solide à une autre est appelée transition de phase

- Les 2 ou plusieurs variétés solides possède chacune son propre domaine de stabilité.
- Pour un solide qui possède 2 formes cristallines α et β, nous avons les 2 diagrammes suivants :



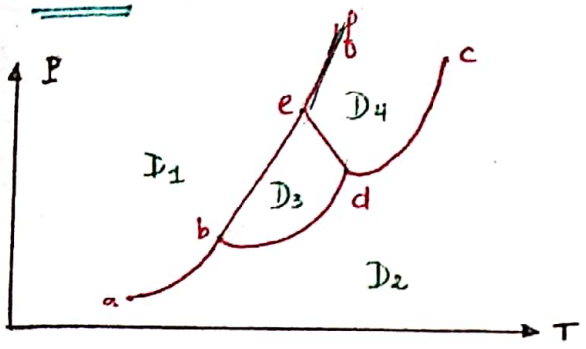
→ Pour ce 2 diagrammes ; la phase liquide et la phase vapeur sont identiques :

Les courbes d'ébullition sont donc confondus.

MY_PREPA
http://www.myprepa27.wix.com/website
myprepa27@gmail.com
+216 24331941 | myprepa27 | my__prepa | +216 24331941

2 cas peuvent se présenter:

Cas n°1: Les 2 courbes de sublimation se coupent



Pour les courbes:

ab: sublimation de α

be: transition de phase entre α et β

ef: fusion de α

bd: sublimation de β

ed: fusion de β

dc: Courbe de vaporisation

Pour les domaines:

D_1: solide α

D_2: vapeur

D_3: Solide β

D_4: liquide

Pour les points:

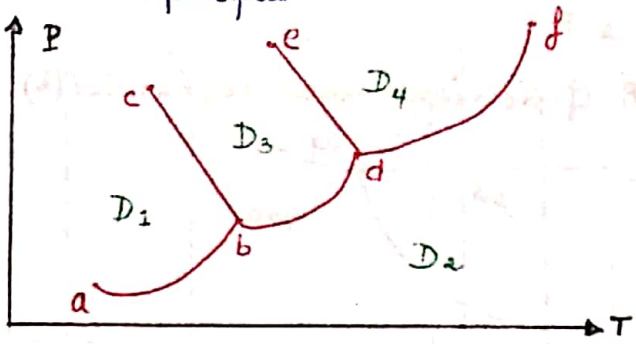
C: point Critique.

b: (α, vapeur, β) } points triples

e: (α, β, liquide) } points triples

d: (β, liquide, vapeur) } points triples

Cas n°2: Les 2 courbes de sublimation ne se coupent pas.



Pour les courbes:

ab: sublimation de α

bc: transition de phase entre α et β

bd: sublimation de β

de: fusion de β

df: ébullition

Pour les domaines:

D_1: solide α

D_2: vapeur

D_3: solide β

D_4: liquide

Pour les points:

f: point Critique

d: point triple (solide α, liquide, vapeur)

b: point triple (solide α, solide β, vapeur

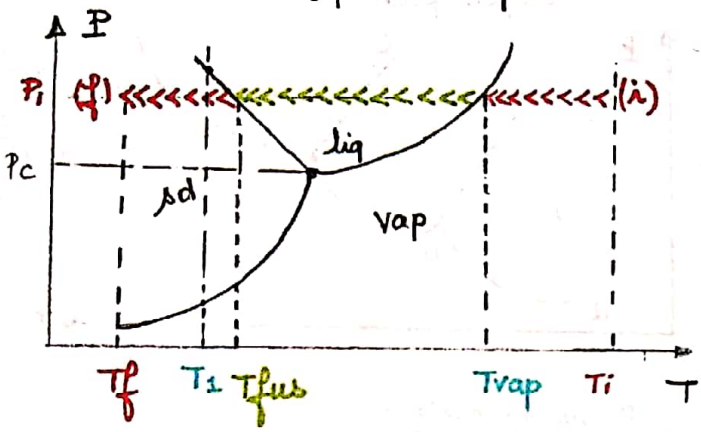
MY_PREPA

http://www.myprepa27.wix.com/website
myprepa27@gmail.com

+216 24331941 | myprepa27 | my__prepa | +216 24331941

Remarque:

Pc: point Critique

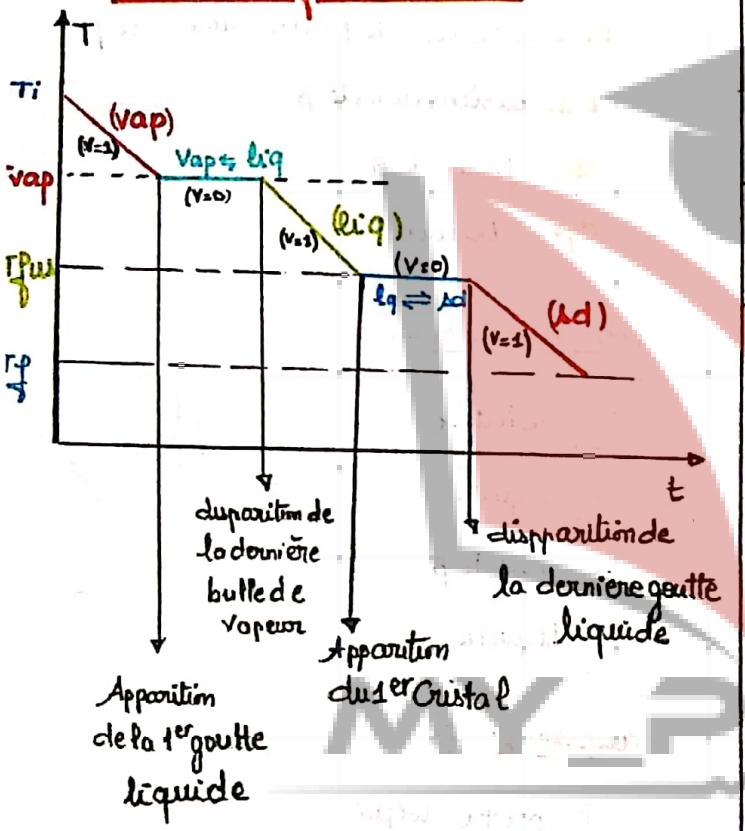


Refroidissement : P, Pc

T1 = cte

De [P1 - P2] → P = f(t)

Courbe de refroidissement :



Remarque.

Solide → Cristal

liquide → goutte

vapeur → bulle

MY_PREPA
http://www.myprepa27.wix.com/website
myprepa27@gmail.com
+216 24331941 | myprepa27 | my__prepa | +216 24331941

Diagrammes Binaires d'équilibre des phases liquide-vapeur

I- Généralités et définitions :

1- Généralités sur les solutions

2- Miscibilité des Liquides

3- Les solutions idéales :

2 Liquides = 2 phases

- 1ℓ : Totale
- 2ℓ : Nulle
- 1ℓ ou bien 2ℓ : Partielle dépend de la pression, température et composition.

* Une solution idéale est une solution pour laquelle le volume du mélange est égale à la somme des volumes des constituants de la solution avant le Mélange.

$$V_{Mélange} = V_A + V_B$$

✓ La formation d'une solution idéale à partir des constituants purs se fait sans échange de chaleur.

$$\Delta H_{Mélange} = 0$$

→ Ceci est vrai lorsque la somme des énergies des liaisons rompus au cours de la formation de la solution est égale à la somme des énergies des liaisons formés.

✓ La pression de vapeur de chaque constituant est proportionnelle à sa fraction Molaire dans le liquide.

$$P_i = x_i^l \cdot P_i^\circ = x_i^l \cdot P_i^*$$

- $P_i^\circ = P_i^*$: Pression de vapeur saturant à une température T
- x_i^l : fraction Molaire dans la phase Liquide

Dans une solution idéale, la Miscibilité est totale.

Rq : Lorsque la solution est très diluée, la chaleur mise en jeu au cours de sa formation est très faible, on peut considérer qu'une solution très dilué se comporte comme une solution idéal

4- Description d'un système binaire :

Dans toute la suite de cette partie, nous considérons un Mélange binaire formé de 2 corps (n=2) présents dans ℓ phases sans réaction chimique (r=0) et sans relation particulière reliant ces 2 corps (q=0)

$$v = n - r - q + q - \ell$$
$$= 2 - 0 - 0 + 2 - \ell$$

$$v = 4 - \ell$$

MY PREPA

Puisque on considère des systèmes évoluants de manière isobare (P = cte) où isotherme (T = cte). Dans ces conditions on a :

$$V = 3 - \mathcal{C}$$

6- Solvants volatils et Soluté non volatile :

Considérons une solution idéale constituée d'un solvant volatil (capable de se transformer en vapeur)

✓ A est un soluté de B. La pression est pratiquement égale à celle du solvant. Celle du soluté étant négligeable ($P_B^* = 0$, soluté non volatil)

$$P_{sols} = P_A - P_A^* \cdot x_A = P_A^* \cdot \frac{x_A}{x_A + x_B}$$

La relation $P_i = x_i P_i^*$ constitue la loi de Raoult, et toute solution qui obéisse à cet loi est une solution idéale.

Remarque : Lorsqu'on met en solution dans un liquide une substance quelconque : La tension de vapeur s'attirante de ce liquide se trouve abaissée par rapport à celle du liquide initiale.

$$\Delta P = P_A^\circ - P = P_A^\circ - P_A^\circ \cdot x_A$$
$$= P_A^\circ (1 - x_A)$$

$$\hookrightarrow \Delta P = P_A^\circ (1 - x_A) = P_A^\circ \cdot x_B$$

II- Diagramme isotherme dans un Mélange idéal :

La phase liquide est idéale, la phase vapeur est un Mélange des gaz parfaits. Il s'agit de déterminer la composition des phases liquides et vapeur en équilibre, en fonction de la pression à Température constante.

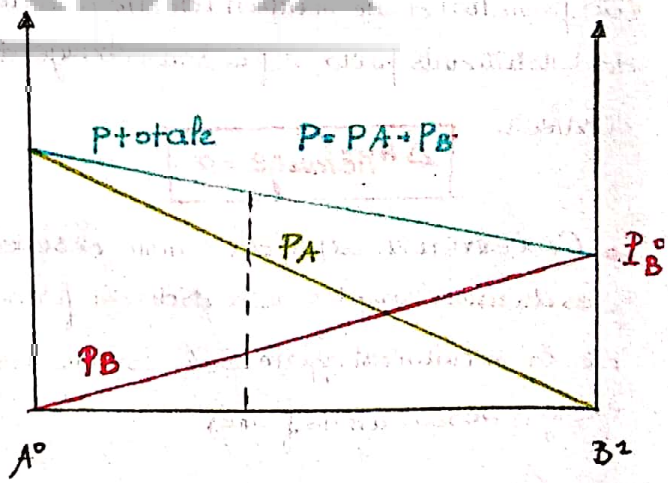
$\mathcal{C}$ (Liquide) (T = cst) :
- $P_A = x_A \cdot P_A^\circ$
- $P_B = x_B \cdot P_B^\circ = (1 - x_A) P_B^\circ$

$\mathcal{C}$ (vapeur) (T = cst) :
- $P_A = y_A \cdot P_A^\circ$
- $P_B = y_B \cdot P_B^\circ = (1 - y_A) \cdot P_B^\circ$

1- Isotherme d'ébullition (P = fixe) :

✓ La courbe donnant la variation partielle de l'une des 2 constituants en fonction de sa fraction Molaire et une droite.

* P_A° et P_B° = Constants à la température T.



MY_PREPA

$P_1 = P_A + P_B = x_A \cdot P_A^\circ + x_B \cdot P_B^\circ$

$= x_A \cdot P_A^\circ + (1 - x_A) \cdot P_B^\circ$

$$P = x_A (P_A^\circ - P_B^\circ) + P_B^\circ$$
$$= x_B (P_B^\circ - P_A^\circ) + P_A^\circ$$

L'isotherme d'ébullition est une droite qui passe par les points lorsque :

$$\begin{cases} x_A = 1 \longmapsto P = P_A^\circ \\ x_A = 0 \longmapsto P = P_B^\circ \end{cases}$$

La pente de la courbe est négative, puisque A est le constituant le plus volatil. $(P_A^\circ > P_B^\circ)$

2- Isotherme Rosée : $P = f(y)$:

Pour chaque gaz : on a :

$P_i = y_i * P$; $\begin{cases} \cdot\ y_i : \text{fraction Molaire dans C (vapeur)} \\ \cdot\ P : \text{pression Totale} \end{cases}$

pour A : $\begin{cases} C_{liq} = P_A = P_A^\circ \cdot x_A \\ C_{vap} = P_A = P \cdot y_A \end{cases}$

$\longrightarrow x_A = y_A \cdot \dfrac{P}{P_A^\circ}$

pour B : $\begin{cases} C_{liq} = P_B = P_B^\circ \cdot x_B \\ \cdot\ C_{vap} = P_B = P \cdot y_B \end{cases}$

$\longrightarrow x_B = y_B \cdot \dfrac{P}{P_B^\circ}$

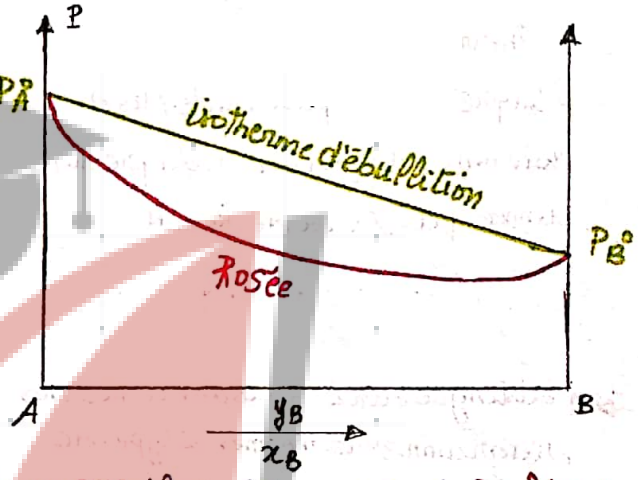
or on a $x_A + x_B = 1$

$y_A \cdot \dfrac{P}{P_A^\circ} + y_B \cdot \dfrac{P}{P_B^\circ} = 1$; $y_A + y_B = 1$

$$P = \frac{P_A^\circ \cdot P_B^\circ}{P_B^\circ + (P_A^\circ - P_B^\circ) \cdot y_B}$$

L'isotherme de Rosée est une portion d'hyperbole passant par les points :

$\begin{cases} \cdot\ y_B = 0 \longmapsto P = P_A^\circ \\ \cdot\ y_A = 0 \longmapsto P = P_B^\circ \end{cases}$



Remarque : Les isothermes de Rosée $P = f(y_B)$ et l'ébullition $P = f(x_B)$ partagent le diagramme en 3 parties.

* **Au dessus de l'isotherme d'ébullition :** C'est le domaine **Liquide** puisque la pression est élevée

* **Au dessous de l'isotherme d'ébullition :** c'est le domaine de la **vapeur** (faible pression)

* **Entre les 2 isothermes :** Le mélange est **biphasé** et contient le liquide et la vapeur en équilibre.

MY_PREPA

III - diagramme isothermes dans une solution réelle: loi de Henry:

Une solution liquide réelle est une phase homogène contenant les 2 corps purs A et B sans réaction chimique

→ Le Mélange s'accompagne d'une variation de volume

$$V_{réel} \neq V_A + V_B$$

→ Le Mélange s'accompagne d'un transport Thermique

→ La pression de vapeur au dessus de la solution est différente de la pression donnée par la loi de Raoult

$$P \neq P^R = x_A \cdot P_A^\circ + x_B \cdot P_B^\circ$$

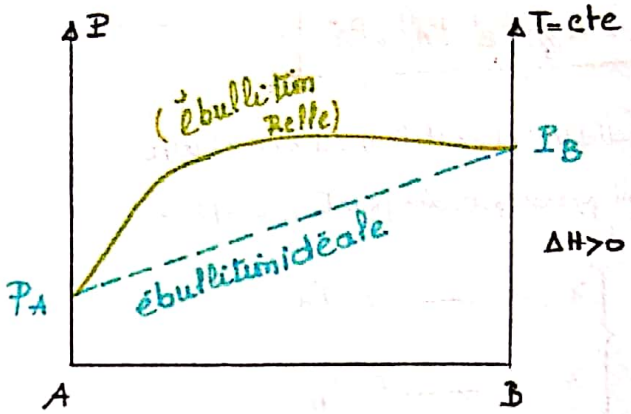
→ on distingue ainsi dans le cadre des diagrammes isothermes 2 types de solutions réelles:

- Une solution réelle avec $\Delta H_{Mélau} > 0$
- Une solution réelle avec $\Delta H_{Mélau} < 0$

1 - Une solution réelle avec $P > P^R$:

✓ on a $P > P^R$ on parle de déviation positive par rapport à la loi de Raoult.

→ En effet. L'absorption de la chaleur ($\Delta H_{Mélau} > 0$) lors du Mélange indique que les molécules des constituants de la solution sont dans un état de plus grande énergie que dans une solution idéale, ces molécules donc sont moins stable et peuvent s'échapper plus faiblement de l'état liquide pour passer à l'état vapeur.

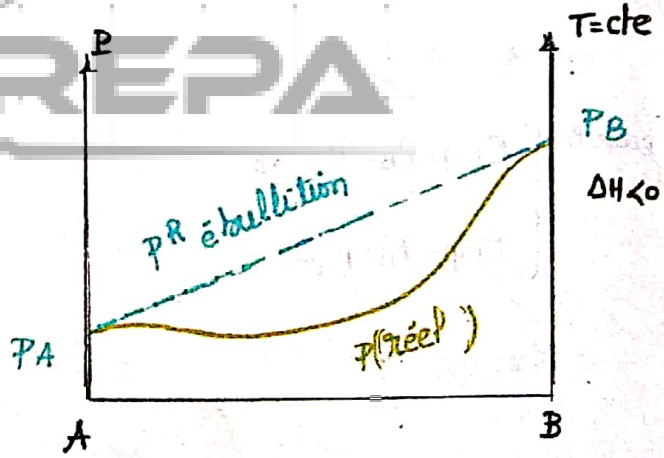


2 - Solution réelle avec $P < P^R$:

✓ on a $P < P^R$ on parle de déviation négatif par rapport à la loi de Raoult

→ Le dégagement de chaleur ($\Delta H_{Mélau} < 0$) lors du Mélange indique que les constituants de la solution sont plus stable en Mélange qu'à l'état pur.

→ Les interactions entre les molécules dans la solution sont plus importants et les molécules sont donc plus stables et par conséquent moins volatiles.



MY PREPA

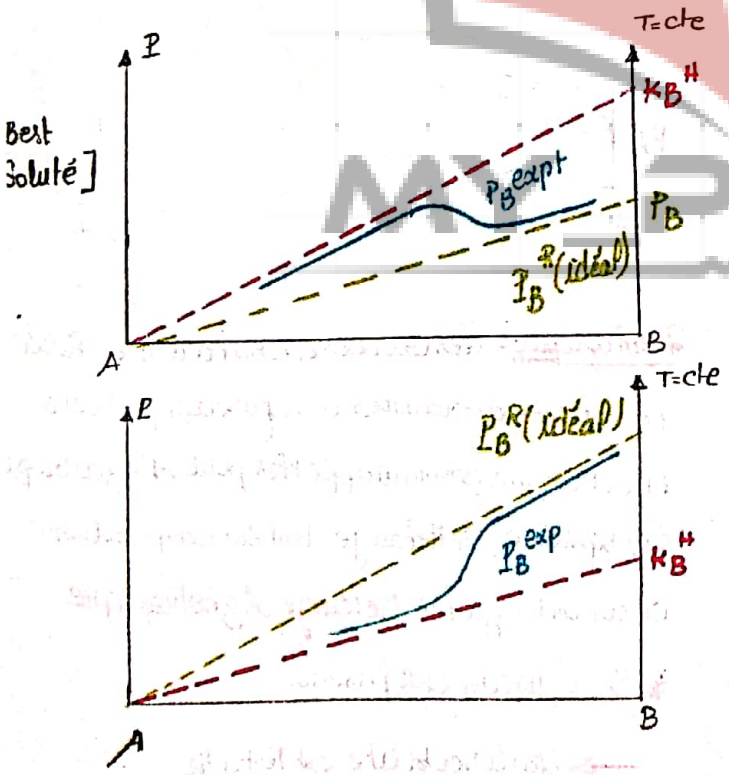
3_ Loi de Henry:

+ L'observation de 2 diagrammes pour $\Delta H < 0$ et $\Delta H > 0$ relatif à des solutions réels montre que:

• **Lorsque $x_B \simeq 1$:** A est le solvant et B est le soluté dans une solution très diluée

+ La courbe donnant P_B se confond presque à la loi de Raoult a lorsque la courbe donnant P_B se confond avec sa tangente et s'écarte à la loi de Raoult

→ Ceci permet de décrire que le soluté B, $P_B = x_B \cdot K_B^H$ ($K_B^H \neq P_B^\circ$), cette relation exprime la loi de Henry qu'on applique au soluté lorsque la solution est très diluée, La constante K_B^H est appelé constante de la loi de Henry qui dépend de la nature du solvant de la nature du soluté et de la température.



IV_ Diagramme isobare T=f(x):

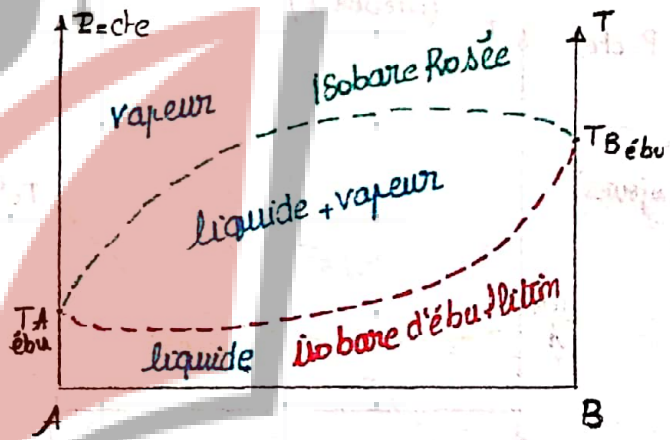
1_ Solution idéale:

* Soit une solution idéale constituée de 2 liquides A et B à une pression B constante, Les courbes $T=f(x_B)$ et $T=f(y_B)$ définissent 3 domaines:

• **Si $T > Ty_B$:** Seule la phase vapeur existe

• **Si $T < Tx_B$:** Seule la phase liquide existe

• **Si $Tx_B < T < Ty_B$:** Les phases liquides et vapeurs sont en équilibre et le domaine ainsi définie constitue un faisceau:



Rq: Si $T_B^{éb}$ augmente → Moins volatile.

Remarques:

1) Ces 2 diagrammes sont expérimentaux les équations de courbe obtenues ne sont pas simples

2) La température d'ébullition d'une solution idéale est inférieure à celle de l'élément le moins volatile (La courbe d'ébullition est inférieur au moins volatile)

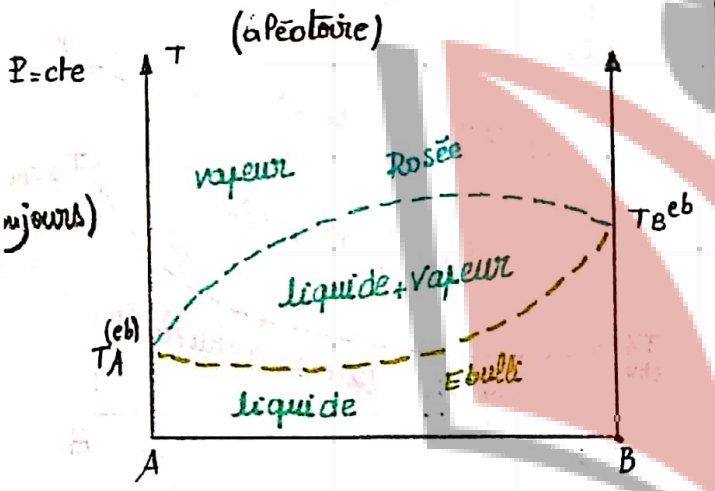
MY PREPA

2- Solution réelle:

- L'étude expérimentale à pression constante du comportement de différentes diagrammes binaires permet d'envisager 3 situations selon l'écart par rapport à l'idéalité, (Loi de Raoult):

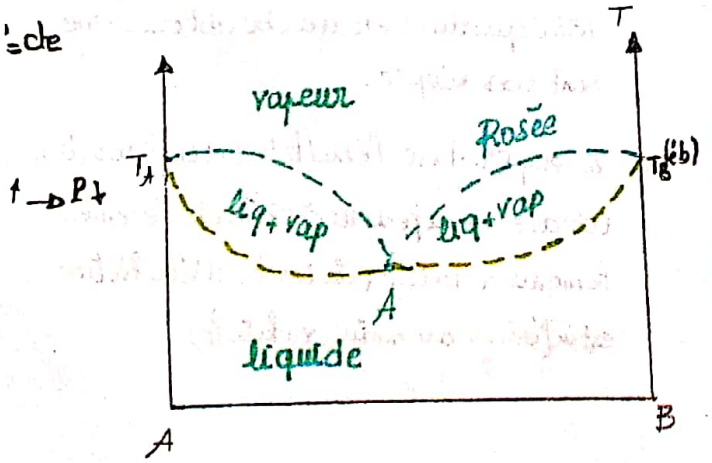
a- fuseau simple:

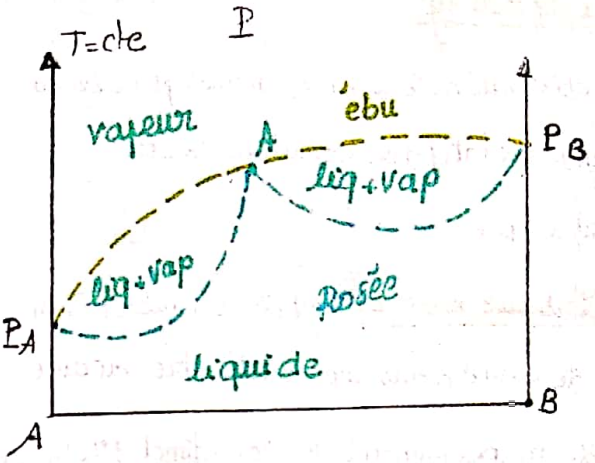
- Pour ce type de diagramme les solutions présentes des écarts faibles à l'idéalité dont l'origine est dû aux interactions intermoléculaires dans la phase liquide:



b- Courbe avec Minimum:

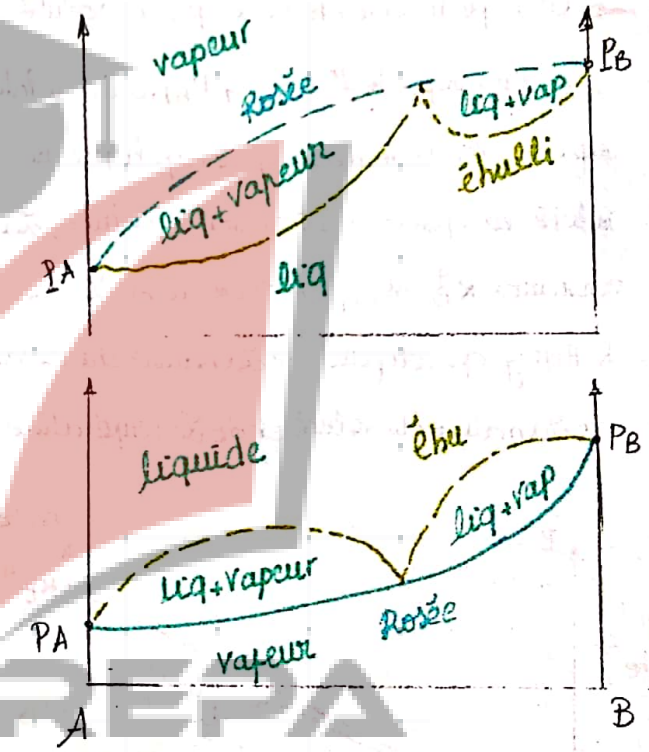
- L'écart à l'idéalité est important et positif on obtient ainsi un Minimum





c- Courbe avec Maximum:

- L'écart à l'idéalité est important et négatif: on obtient ainsi un Maximum:



Remarque: Les courbes d'ébullition et Rosée pour les diagrammes à 2 fuseau, présente un extremum commun appelés point d'Azéotrope du système, le Mélange dont la composition correspond appelée **Mélange Azéotropique**

* Si 1 fuseau et 2 fuseau
  → La Miscibilité est totale.

MY PREPA

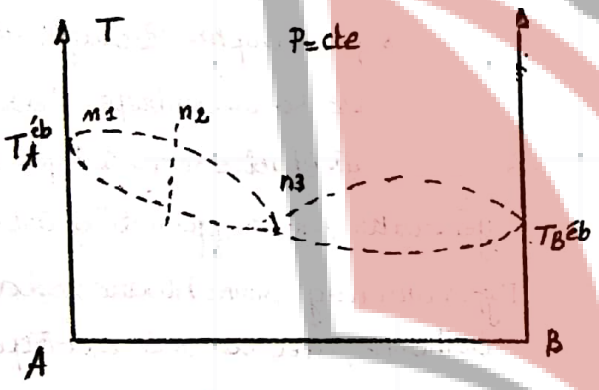
V- Les courbes de Refroidissement :

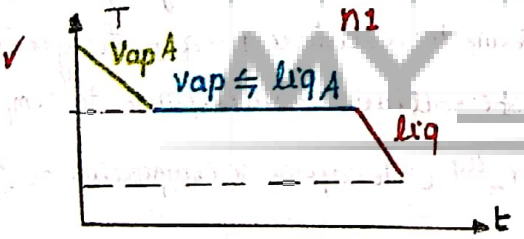
Les courbes de Refroidissement permettent de tracer la courbe donnant, au refroidissement la loi de variation de la température d'un corps en fonction du temps $T = f(t)$.

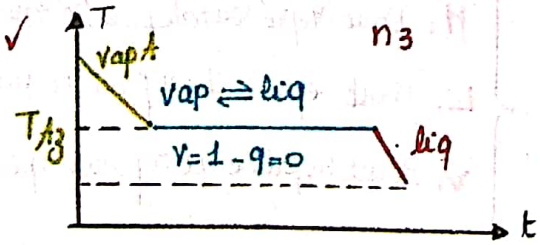
→ S'il s'agit d'un corps vapeur, sa température varie régulièrement avec le temps

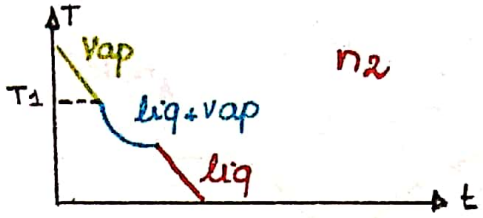
* S'il y a l'apparition d'une phase liquide la courbe $T = f(t)$ présente une anomalie.

→ S'il s'agit d'un Mélange d'ébullition isobare s'effectue à température variable contrairement à celle d'un corps pur.



✓


✓




• La courbe d'un Mélange Azéotropique ressemble à celle du corps pur, mais, il existe une différence entre un azéotrope et corps pur, Si on modifie la pression, non seulement T_{Az} est modifié mais généralement la composition du l'Azéotrope (x_{Az}) ce qui n'est pas le cas du corps pur.

Remarque.

• Le point azéotrope constitue une caractéristique essentiel du système, La courbe de Refroidissement issue de la composition azéotropique présente un palier analogue à celui relatif à l'ébullition d'un corps purs.

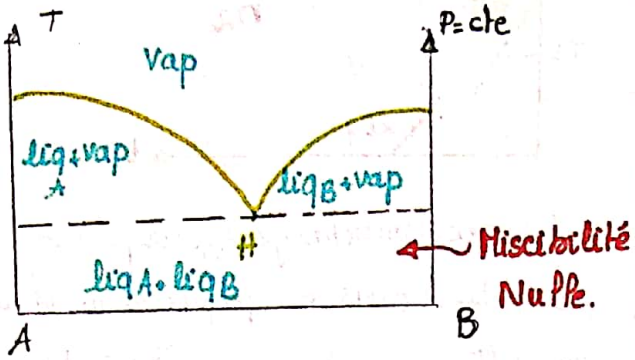
→ L'interpalier caractérise d'un univariant ($V = 0$) pour le système, L'application brutale de la relation de la loi de 3 phases donnent ($V = 1$) en réalité au point azéotropique, il existe une relation particulière $(x_{A3})_V = (x_{A3})_P$ ($q = 1$)

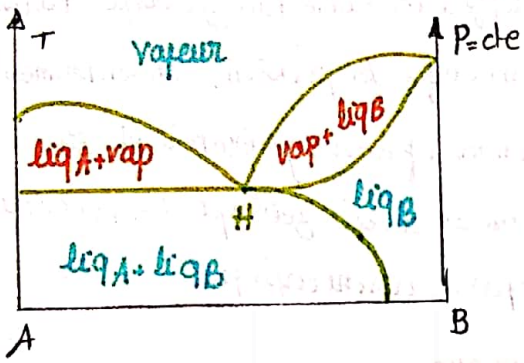
Remarque :

✓ Pour les Mélanges de 2 liquides à Miscibilité partielle en nuple, Le diagramme isobare du système présente un point anguleux appelé point **hétérozéotrope** noté H.

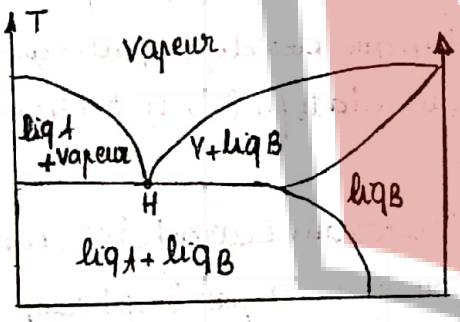
(La Miscibilité totale pour le fuseau ou 2 fuseau

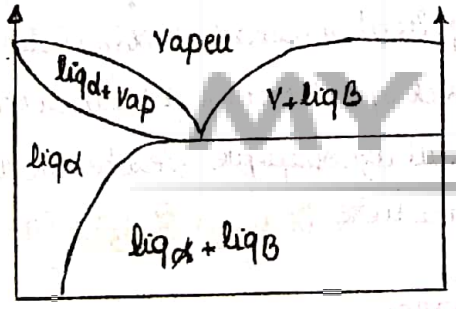
MY_PREPA



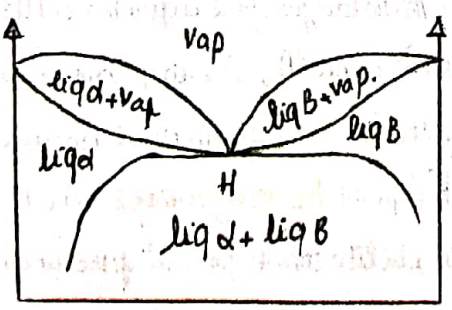


Remarque: Si on un fuseau ou 2 fuseau alors la Miscibilité est totale.





→ La Miscibilité est Partielle



→ Le refroidissement de la vapeur d'un Mélange hétéroazéotropique conduit à la condensation simultanée de 2 liquides en équilibre avec la vapeur ($vap \leftrightarrows liq_1 + liq_2$) donc la variance $v_H = 0$

VI. Théorème des Moments Chimiques:

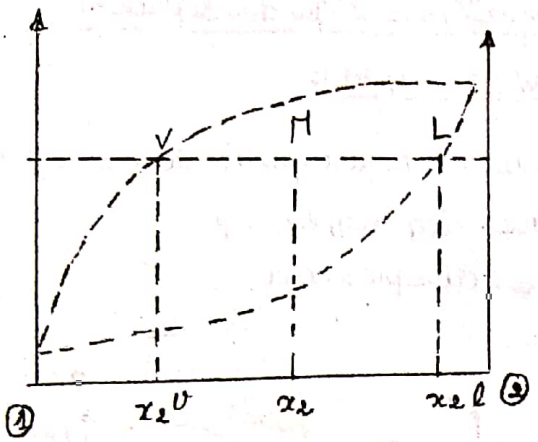
• La lecture d'un diagramme binaire fournie par lecture directe les compositions de la phase liquide et de la phase vapeur en fonction de la température ou de la pression. Par contre, on n'en déduit pas directement la proportion respective de ces 2 phases.

* Considérons par exemple, le diagramme binaire isobare sans azéotrope; l'ensemble des résultats établies dans cette partie se généralise sans difficulté à tous les types de diagramme binaire isobare ou isotherme, avec ou sans azéotrope

→ Considerons un Mélange quelconque à une température telque le système est constituée d'un liquide de composition x_2^{liq} et de vapeur de composition x_2^{vap}.

- M: Point représentatif du Mélange global
- L: Point représentatif du liquide
- V: Point représentatif du vapeur.

MY PREPA



→ Si Le Mélange est formé de n moles, il contient n_A moles de 1 et n_2 moles de 2 tel que

$$\begin{cases} \bullet\ n_1 = n.x_A \\ \bullet\ n_2 = n.x_2 \end{cases}$$

→ Le Mélange est d'autre part constitué de n^l mole de liquide et n^v moles de vapeur de façon que $\boxed{n^l + n^v = n}$

→ La phase vapeur contient n_1^v de moles 1 et n_2^v Moles de 2.

→ La phase Liquide n_1^l mole de 1 et n_2^l mole de 2 donc on a:

$$\begin{cases} \bullet\ n_1^l = n^l x_1^l \\ \bullet\ n_2^l = n^l . x_2^l = n^l(1 - x_2^l) \end{cases}$$

$$\begin{cases} \bullet\ n_1^v = n^v . n_1^v = n^v (1 - x_2^v) \\ \bullet\ n_2^v = n^v . x_2^v = n^v (1 - x_1^v) \end{cases}$$

→ on peut écrire que

$$\begin{cases} \bullet\ n_2 = n_2^l + n_2^v = n.x_2 \\ \bullet\ x_2 . n^l \neq x_2 . n^v \end{cases}$$

$$\Rightarrow n^v (x_2 - x_2^v) = n^l (x_2^l - x_2)$$

$$\frac{n^v}{n^l} = \frac{(x_2^l - x_2)}{(x_2 - x_2^v)} = \frac{ML}{MV}$$

→ Cette règle est connue sous le nom de Règle des segments inversés ou règle des moments chimique, ainsi connaissant le diagramme, on peut pour un Mélange quelconque déterminer n^v, n^l, n_1^v, n_2^v n_1^l et n_2^l

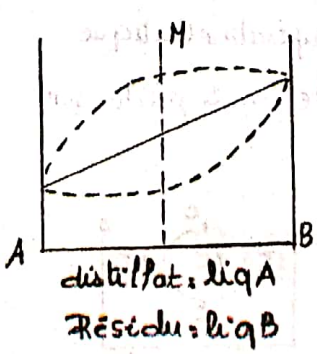
Remarque:
La distillation fractionnée . . .

VII - Systèmes binaires condensées (pas de vapeur) Liquide - Liquide:

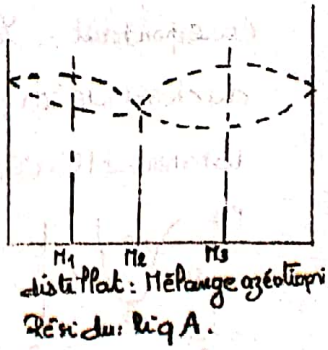
→ 2 liquides sont séparés par la Méthode de décantation (Non Miscible)

→ 2 liquides Miscibles séparée par la Méthod de distillation fractionné.

on obtient
- **Le distillat:** Le plus volatile
- **Le résidu:** Le moins volatile.



distillat: liq A
Résidu: liq B



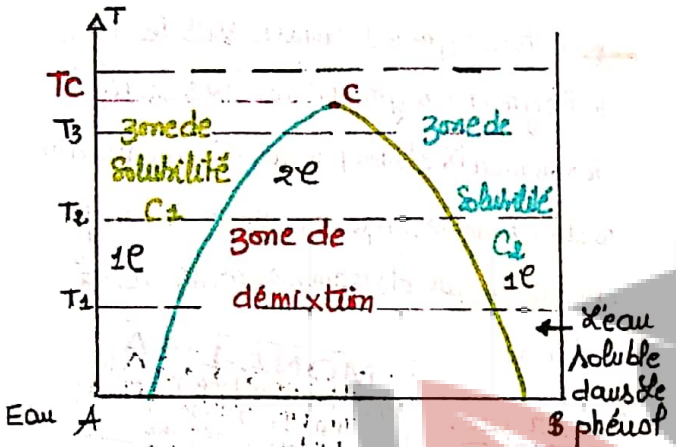
distillat: Mélange azéotropi
Résidu: liq A.

MY_PREPA

→ Certains liquides ne sont pas miscibles que dans un domaine restreint de composition. Ces deux liquides peuvent former une à deux phases différentes en fonction de la composition et de la température.

→ Les 2 phases ne sont pas constituée de liquides purs mais de 2 solutions.

→ On dit qu'il a une miscibilité partielle.

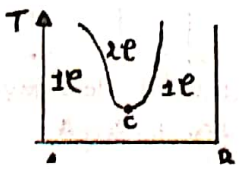


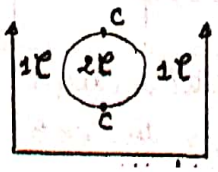
→ A la température ambiante si on ajoute le Phénol dans l'eau à partir de certaines quantités ajouté, le système se sépare en deux phase liquide distincts c'est le phénomène de **Démixtion**.

→ En faisant varier la température on obtient 2 courbes de solubilité C_1, C_2 s

avec { C_1: Limite de Solubilité du Phénol dans l'eau
C_2: Limite de Solubilité de l'eau dans le Phénol

→ Les 2 courbes C_1, C_2 se coupent en un point C correspondant à la température critique au dessus de laquelle les 2 liquides sont totalement miscibles.



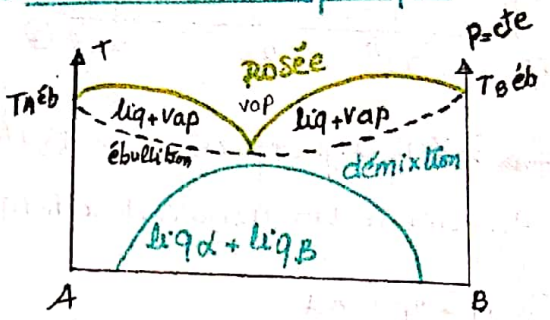


VII _ Interférence liquide-liquide et liquide-vapeur:

* On observe la juxtaposition de 2 diagramme binaires, liq-liq, liq-vap.

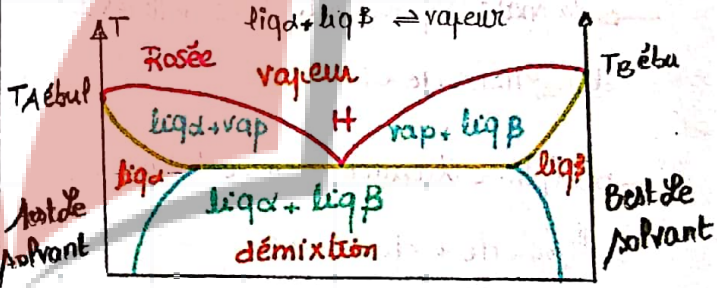
→ 2 cas se présentent:

• Les 2 courbes ne se coupent pas:



→ Les 2 diagrammes sont indépendantes en augmentant la température. La courbe de démixtion est constituée de 2 liquides A et B puis la courbe d'ébullition et de Rosée

• Les 2 courbes se coupent:



→ La courbe de démixtion est nécessairement interrompu par les courbes d'ébullition et de Rosée et apparaît donc la possibilité d'observer un diagramme à 3 phases. c'est l'horizontal qui sépare les 2 diagrammes.

Rq: x: Solubilité Maximale de A dans B à la température T_H

y: Solubilité Maximale de B dans A à la température T_H

z: Solubilité Maximale de A dans B à la température T_z.

+216 24331941 | myprepa27 | my__prepa | +216 24331941

Diagramme binaire d'équilibre isobare de phase: Solide-liquide

✓ Pour ce type de diagramme, les phases pré seules étant condensés (Solide et Liquide). On ne peut pas considérer la pression comme variable. et on n'établit que les diagrammes isobares ($T=f(x)$)

- Les diagrammes obtenues sont Analogues à ceux des équilibres liquide-vapeur avec quelque particularité dues aux spécifités des solides:
  - + Les solides ne sont pas aussi Miscible que les liquides.
  - + Les liquides ne sont pas toujours Miscibles comme les gazs.
  - Un solide peut posséder différentes formes allotropique.
  - + Deux solides peuvent se combiner pour produire Un composé intermédiaire

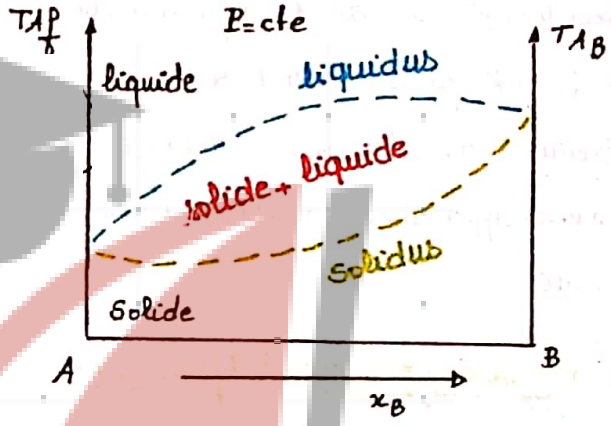
    Un corps chimique pur ($xA + yB \longrightarrow AxBy$)

→ Nous supposons qu'il y a une Seule phase liquide A et B sont totalement Miscibles à l'état liquide, ce qui n'est pas toujours le cas, L'allure du diagramme Solide liquide dépend de La Solubilité relative aux 2 corps A et B à l'état Solide

I- Miscibilité totale à l'état Solide:

1- Diagramme présentative à un seul fuseau:

→ Le diagramme dans ce cas présentent une forme d'un fuseau, il présente 2 courbes, Ces extrémités sont Les températures T de fusion des composées Limites A et B.



Liquidus: Courbe de Cristallisation (Solidification) qui donne en fonction de la composition de La phase Liquide la température de cristallisation Commençante lors du refroidissement du liquide initiale.

Solidus: Courbe de fusion qui donne en fonction de La composition de La phase Solide, la température de fusion Commençante Lors du chauffage de La phase Solide initiale.

MY PREPA

→ Au dessus du liquide, une seule phase liquide

→ Au dessous, du solide, on a une seule phase solide unique.

→ Au centre, les 2 courbes il y a équilibre entre les 2 phases solide et liquide constituée chacune des 2 constituants.

Remarque:

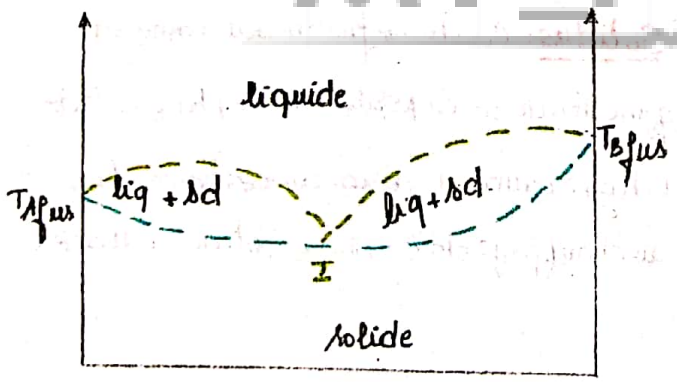
* Dans le cas où A et B sont des métaux il est nécessaire que les rayons atomiques aient des valeurs voisines ($\mathcal{R}a(A) \sim \mathcal{R}a(B)$)

→ Pour un corps pur: La solidification du liquide et la fusion du solide se font à la même température, par contre pour un mélange ces 2 phénomènes apparaissent à des températures différentes.

2- Diagramme présentant 2 fuseaux:

→ Pour les solutions solides présentant un écart à l'idéalité. Les 2 courbes liquidus et solidus font apparaître un minimum commun.

• Le diagramme avec maximum est très rare.



Remarques: (2)

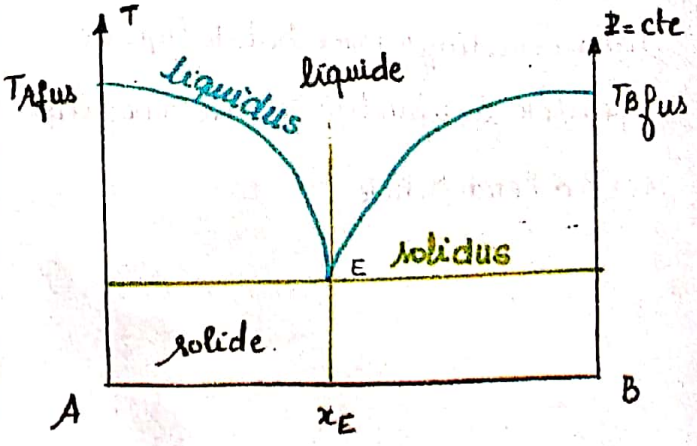
✓ Le point de tangence est dit point indifférent noté I; il est comparable au diagramme binaire liquide-vapeur en mélange réel en présence du point azéotrope.

→ Au point I, la composition de la phase solide est identique à celle de la phase liquide $q = 1 \rightarrow v = 0$: Le mélange au point indifférent est invariant et la température du changement d'état dépend, beaucoup très peu, de la pression, ce qui distingue ce mélange particulier du corps pûr.

Remarque: Dans le cas où A et B présentent des métaux, il cristallise dans un même système cristallin mais les rayons sont différentes ($\mathcal{R}a(A) \neq \mathcal{R}a(B)$).

II- Miscibilité nulle à l'état solide:

✓ Les 2 constituants A et B sont totalement miscibles à l'état liquide, la miscibilité est nulle à l'état solide, on dit qu'il y a démixtion à l'état solide, l'allure du diagramme est semblable à celle du diagramme d'un liquide-vapeur avec miscibilité nulle à l'état liquide



MY PREPA

→ On constate que Le liquidus et Le solidus se coupent en un point E; appelé point **Eutectique**

Remarque:

• Le refroidissement du Mélange de composition x_E (A partir d'une température) donne:

→ Le refroidissement du Mélange de composition x_E ne passe pas un équilibre à 2 phases (liquide ⇌ Solide) mais directement par l'équilibre à 3 phases:

* Au point E; La température reste constante jusqu'à la disparition du liquide; Apparition simultannée des cristaux des 2 constituants, La courbe obtenue est Celle semblable d'un corps pur; la variance est alors nulle (liq ⇌ Sd_A + Sd_B au pt E)

→ La température de fusion du solide non Miscible est toujours inférieur à celle du corps pur pris à la même pression. (toujours $T_{fus} < T_{fus}^{A} + T_{fus}^{B}$).

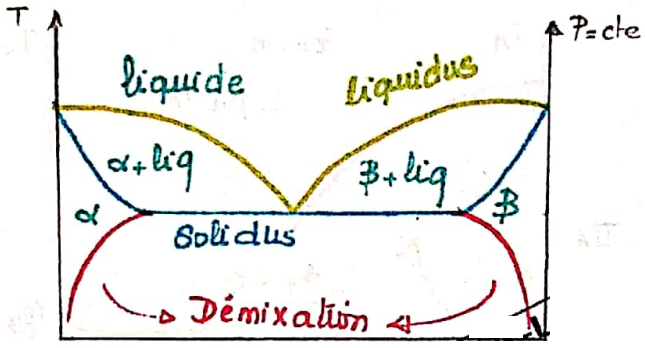
III - Miscibilité Partielle à l'état Solide:

1 - Binaire au point Eutectique:

→ On définit des solutions Miscibles partielles soit:

- α: Solution solide de B dans A
- β: Solution solide de A dans B.

E = liquide ⇌ Sd_α + Sd_β



Remarque:

→ On rencontre aussi des cas de 2 solides A et B où:

• A est partiellement Miscible dans B (B solvant et A soluté → Solution β) et B non Miscible dans A.

• B est Partiellement Miscible dans A (solution solide α) et A non Miscible dans B

→ La température du point eutectique est toujours inférieur aux températures de fusion de deux solides qui forment l'équilibre avec Le liquide en ce point.

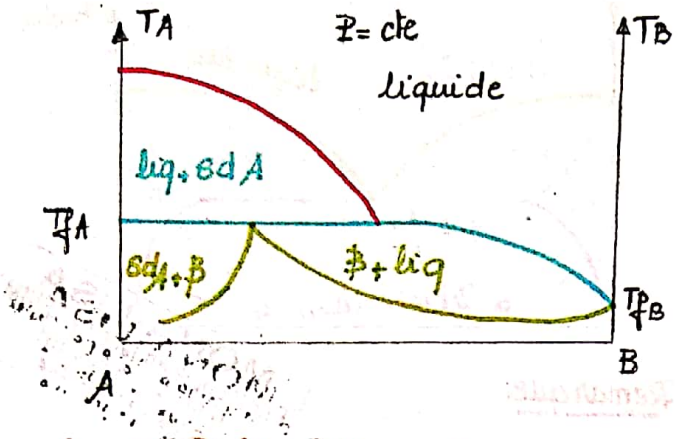
2 - Binaire avec point Péritétique:

→ Il existe des cas où Le point invariant (existence de 3 phases) est située à une température comprise entre les températures de fusion de 2 constituants.

C'est Le cas de Péritétique.

MY PREPA

+216 24331941 | myprepa27 | my__prepa | +216 24331941



Au point P: liq + sd A ⇌ β

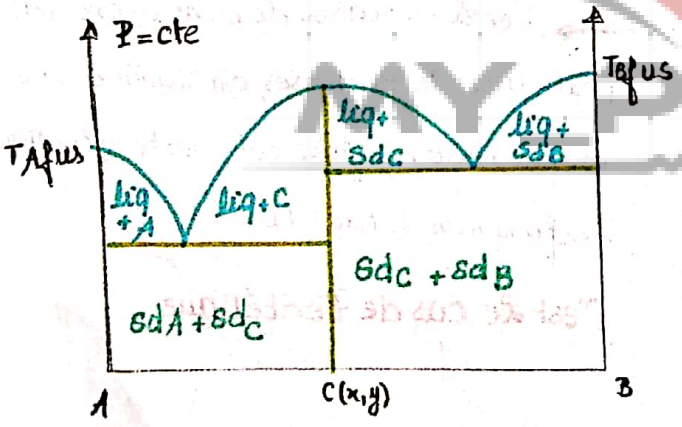
VI. Formation des composées Intermédiaires

Définit:

1. Composé Intermédiaire définie à fusion Congruante:

→ Plusieurs diagrammes binaires montre la formation à une composition bien déterminé d'un composé solide définit pur.

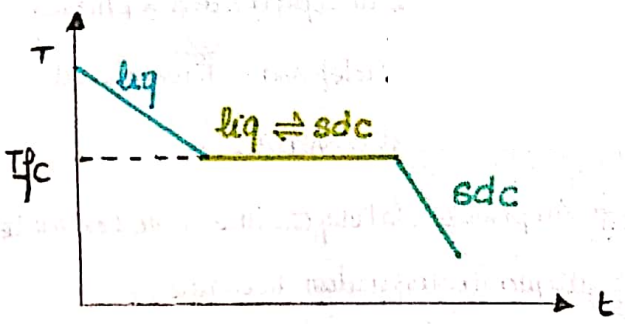
• Dont le comportement est identique à chacun de ces 2 composé pur qui lui donnent naissance.



Remarque:

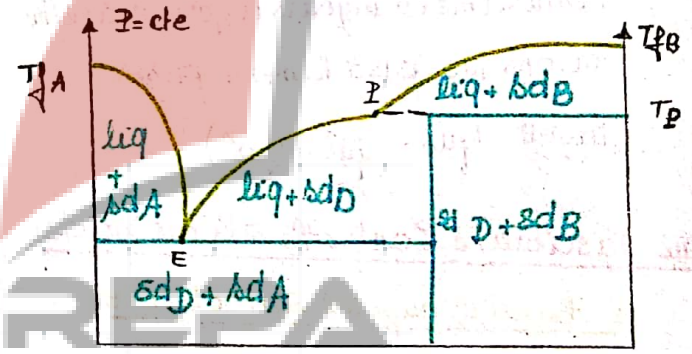
• La fusion du Composé C intermédiaire conduit à un Liquide qui possède la même composition du Solide.

→ On dit qu'il est définit et à fusion Congruante.

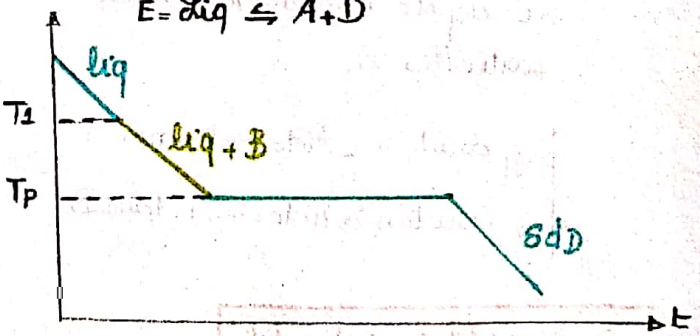


• Le liquide obtenue par la fusion congruante n'est pas formé de l'entité (Ax, By)=C mais de A et B.

2. Composé Intermédiaire défini à fusion non Congruante:



E = Liq ⇆ A + D



Courbe de Refroidissement

MY PREPA

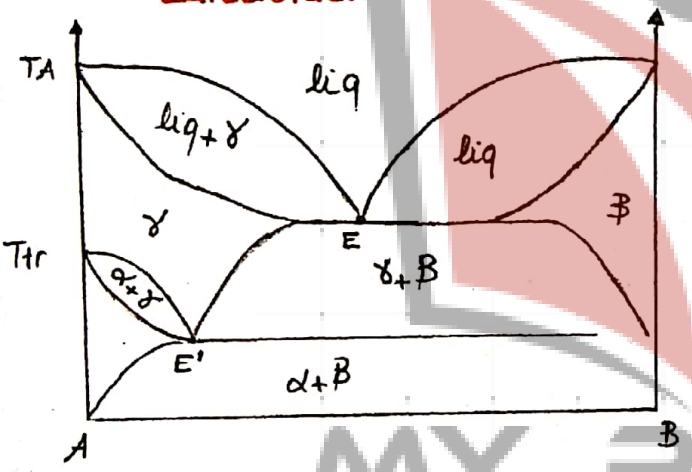
→ La fusion non Congruante signifie que le composé intermédiaire définie se décompose à température constante avant d'atteindre la fusion, on obtient alors une phase liquide et une phase solide de composition différente. Un tel composé définie et à fusion non Congruante.

V- Cas particuliers:

1- Cas d'équilibre de 3 phases solides:

→ Lorsque l'un des 2 solides possède 2 ou plusieurs formes allotropiques. il peut apparaître sur le diagramme un point où il s'établit un équilibre 3 phases solides.

→ C'est le point E' appelé point **Eutectoïde.**

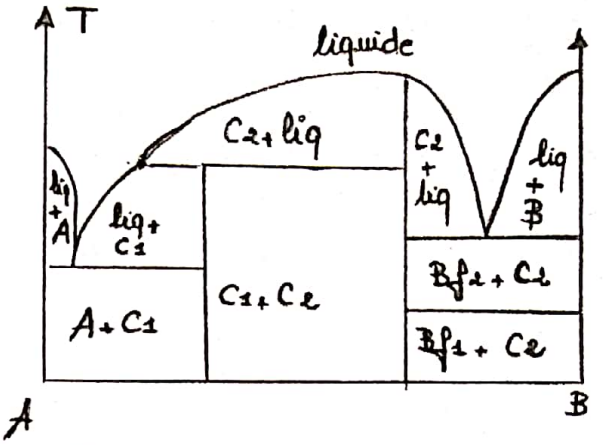


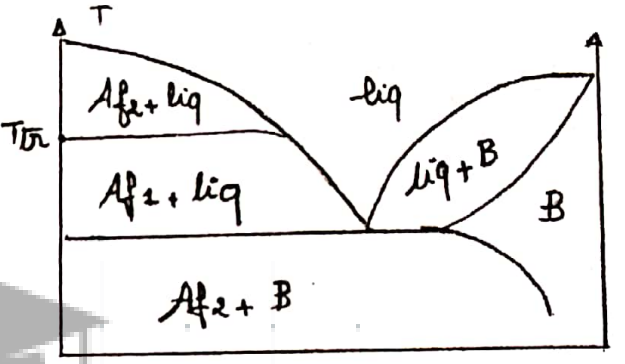
- $A(f_1)$ avec α / β $\quad T^{fus} = Af_1 \leftrightarrows Af_2$
- $A(f_2)$ γ / β

E: $liq \leftrightarrows \gamma + \beta$: Eutectique

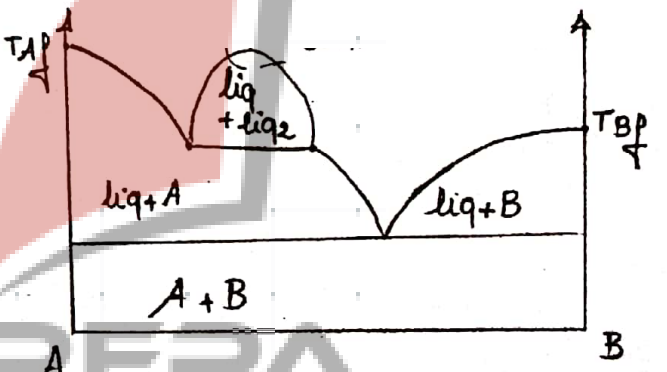
E': $\gamma \rightleftharpoons \alpha + \beta$: Eutectoïde

2- Autres formes allotropiques:

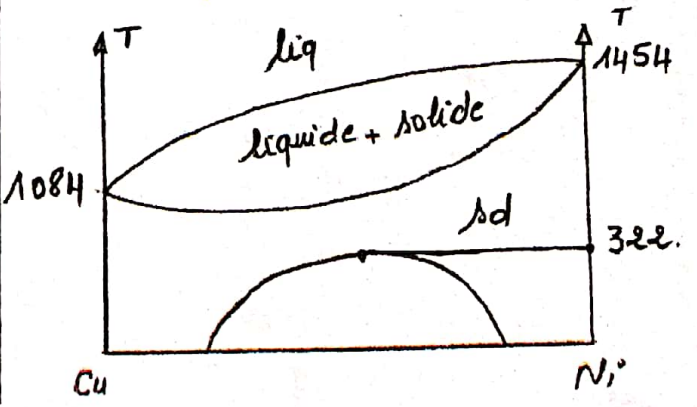




3- Cas des liquides partiellement Miscibles:



4- Alliages binaires présentants un défaut de Solubilité:



MY_PREPA

Construction et utilisation des diagrammes PH

I- Généralités:

- $H_2, Cl_2, F_2, \ldots$ en général les corps purs ont un (n.o) = 0
- HCl, H_2O, H_3PO_4 en général les molécules ont Σ (n.o) = 0
- $Cl^-, Fe^{3+}, O_2^{2-} \ldots$ en général les ions simples ont un (n.o) = charge
- $Cr_2O_7^{2-}, H_2PO_4^-$ en général les ions composés Σ (no) charge
- n.o (H) = + I sauf les hydrures métalliques: HH, LiH, KH, ... no(H) = - I
- n.o (O) = - II sauf l'eau oxygénée: H_2O_2

$$Ox + ne^- \underset{\text{réduction}}{\rightleftharpoons} \text{Réducteur}$$

→ Soit le couple redox (ox/red) mettant en jeu n.e⁻ au cours de la demi Réaction électronique de réduction ($ox + n\acute{e}d + m\,H^+ \rightleftharpoons red + a(H_2O)$)

Le potentiel d'oxydo réduction de ce couple est donnée par la formule de Nerst

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[ox].[H^+]^m}{[red].a_{H_2O}}$$

à T = 25°C: $E = E^\circ + \frac{0,06}{n} \log \frac{[ox][H^+]^m}{[red]}$

$\frac{RT}{F} \ln x = 0,06 \log x$

→ L'enthalpie libre standart de la demi réaction de réduction ΔG° est reliée par son potentiel standard par la Relation: $\Delta_r G^\circ = -nFE$

II- Construction des diagrammes E-PH:

1- Domaine de prédominance ou existence.

a- Couple Redox

- Prenons l'exemple ($HOCl/Cl_2$)

$+I \Rightarrow Ox$

$2HOCl + 2e^- + 2H^+ \rightleftharpoons Cl_2 + 2H_2O$

$\Leftrightarrow$

$E = E^\circ + \frac{0,06}{2} \log \frac{[HOCl]^2[H^+]^2}{[Cl_2]}$

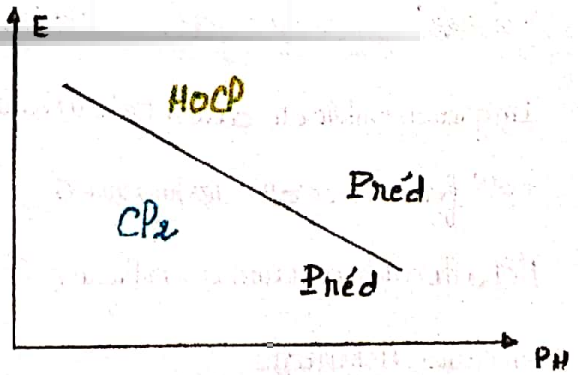
$= E^\circ + \frac{0,06}{2} \log \frac{[HOCl]^2}{[Cl_2]} + \frac{0,06}{2} \log [H^+]^2$

donc $PH = -\log [H_3O^+]$

$E = E^\circ + \frac{0,06}{2} \log \frac{[HOCl]^2}{[Cl^-]} - 0,06\,PH$

si on fixe le rapport $\frac{[HOCl]^2}{[Cl_2]}$

$\rightarrow E = cte - 0,06\,PH$.



MY PREPA
+216 24331941 | myprepa27 | my__prepa | +216 24331941

→ Le domaine située au dessus de la droite indique une prédominance de $HOCl$ et le domaine inférieur est une prédominance de Cl_2.

b- Couple Acido-basique:

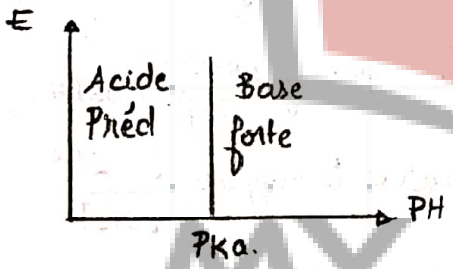
$$AH \rightleftharpoons H^+ + A^-$$

La limite de prédominance se définit par l'équation:

$$PH = PKa + \log \frac{[Base]}{[Acide]}$$

$$Ka = \frac{[A^-][H^+]}{[AH]}$$

→ Dans le plan (E, PH) la limite de prédominance de ces 2 formes est une droite d'abscisse PKa:



c- Préparation des Hydrures Métalliques:

Un grand nombre de cation Métallique $no^{(+)}$ forme avec OH^- des hydrures Métalliques pour une concentration Ci en cation-Métallique.

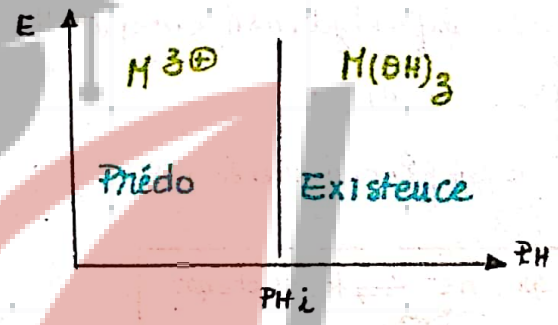
L'hydroxyde se formera pour un pH, il y aura donc l'existence de la forme solide au dessus de cette valeur de PH

$$M^{3+} + 3(OH^-) \rightleftharpoons \underset{\text{Z}}{M(OH)_3}$$

- Ks: produit de Solubilité:

$$[M^{3+}] \cdot [OH]^3$$

→ Le domaine de Solide est un domaine d'existence et non de prédominance puisque le solide n'existe qu'au delà de la limite de précipitation ($M(OH)$ existe à partir d'une valeur PH)



* Solide ≃ existence
* En Solution ≃ Prédominance.

II- Exemples:

1- Diagramme E-PH de l'eau:

→ Dans la Molécule d'eau les nombres d'oxydations respectives des éléments Hydrogénés et oxygéné (+I; -II), l'eau peut donc jouer le rôle d'oxydant et subit une réduction soit le rôle du réducteur qui subit une oxydation, les 2 couples en présence sont:

(H_2O/H_2) et (O_2/H_2O)
(+I) (-II)

MY PREPA
+216 24331941 | myprepa27 | my__prepa | +216 24331941

Exemple 1: $H_2O + 1e^- \rightleftharpoons \frac{1}{2}H_2 + OH^-$

pour le couple $(H_2O/H_2) - (H^+/H_2)$

→ ce qui permet de décrire

$H^+ + 1e^- \rightleftharpoons \frac{1}{2}H_2$

- $E_{H^+/H_2} = E^\circ_{H^+/H_2} + \frac{0,06}{n} \log \frac{[H^+]}{PH_2^{1/2}}$

PH_2 et la convention $E^\circ(H^+/H_2) = 0$

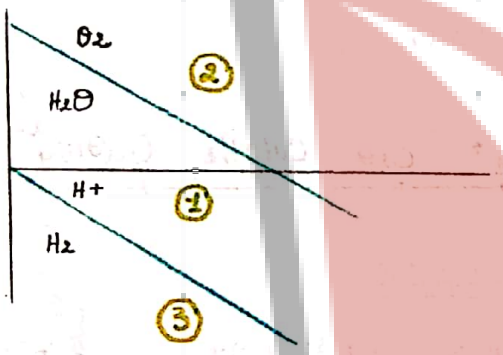
$\Rightarrow E(H^+/H_2) = -0,06\,PH$.

Exemple 2: (O_2/H_2O)

$\frac{1}{2}O_2 + 2e^- + 2H^+ \rightleftharpoons H_2O$

$\rightarrow E_2 = E_2^\circ + \frac{0,06}{2} \log [H^+]^2 . PO_2^{1/2}$

$E_2 = 1,23 - 0,06\,PH$.



(2) : Domaine de solubilité thermodynamique de l'eau.

(2) : Oxydation de H_2O avec dégagement O_2

(3) : Réduction de H_2O avec dégagement de H_2.

⇒ Il est fréquent de superposer au diagramme établie celui de l'eau.

2- Diagramme E-PH du zinc

- Composées présents Zn, Zn^{2+}, $Zn(OH)_2$

à 298K :
- $Zn^{2+} + 2OH^- \rightleftharpoons Zn(OH)_2$
- $PKS = 17$
- $E^\circ(Zn^{2+}/Zn) = -0,76V$
- $C = 10^{-2}$ mol

Rq: $n.o(Zn) = 0$

$n.o(Zn^{2+}) = +II$

$n.o(Zn(OH)_2) = +II$

✓ Limite de précipitation

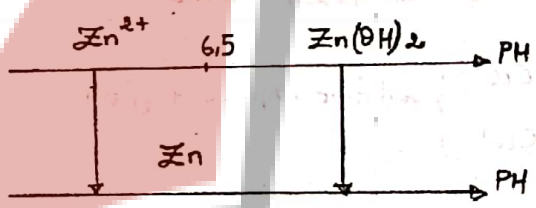
$KS = [Zn^{2+}][OH]^2$

- $[H^+][OH^-] = 10^{-14}$

$KS = \frac{[Zn^{2+}][Ke]^2}{[H^+]^2}$

- $[H^+]^2 = [Zn^{2+}] \frac{Ke^2}{KS}$

AN: $[H^+]^2 = \frac{10^{-2} \times 10^{-28}}{10^{-17}} = 10^{-6,5} \simeq PH = 6,5$



$PH \leq 6,5$: (Zn^{2+}/Zn) : $Zn^{2+} + 2e^- \leftrightharpoons Zn$

$E_1 = E_1^\circ + \frac{0,06}{2} \log [Zn^{2+}]$

$E_1 = -0,76 + \frac{0,06}{2} \log (10^{-2}) = -0,76 - 0,06$

$= -0,82V = E_1$

$PH > 6,5$ $Zn(OH)_2 + 2e^- + 2H^+ \rightleftharpoons Zn + 2H_2O$

$E = E_2^\circ + \frac{0,06}{2} \log [H^+]^2 = E_2^\circ - 0,06\,PH$

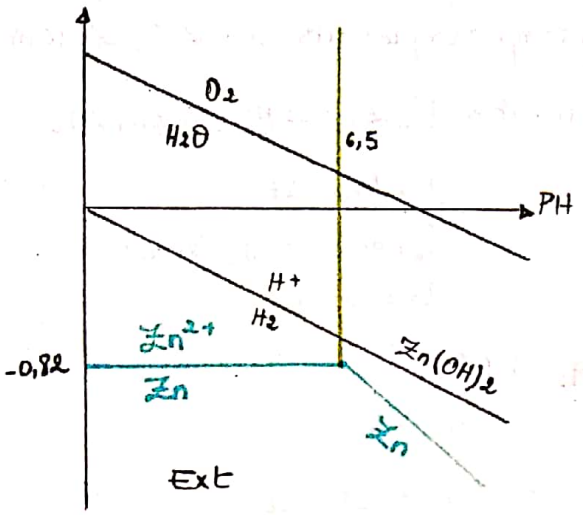
$PH = 6,5$, $E_1 = E_2 = 0,82 = E_2^\circ - 0,06(6,5)$

$E_2^\circ = -0,43V$

$E_2 = -0,43 - 0,06\,PH$

MY PREPA

+216 24331941 | myprepa27 | my__prepa | +216 24331941



→ Quelque soit PH le Domaine de l'existence Zinc Métal et Le domaine de Solubilité de l'eau se disjoint. Le zinc ne peut exister donc de Manière Stable au contact d'une Solution acqueux, le zinc est attaqué par les Acides avec formation de Zn^{2+}

$$Zn + 2H^+ \longrightarrow Zn^{2+} + H_2$$

- Cu^{2+}
- Cu^+

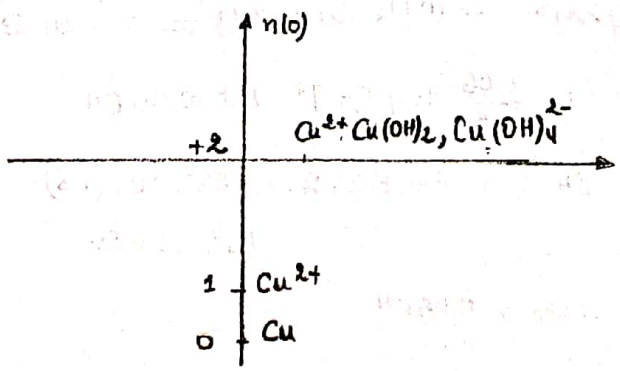
} ⇒ Même espèce ≠ (n.o)

- Cu^{2+}
- Zn^{2+}

} ⇒ Même (n.o) et ≠ éléments ≠ E°

⇒ Cu, Cu^{2+}; $Cu(OH)_2$, CuO, Cu^+, $Cu(OH)_4^{-2}$

0 ; +2 ; +2 ; +2 ; +1 ; +2



Remarque 1 :

Selon, Le pH, Le classement des espèces d'une même élément et Comme soit : l'espace chargé ⊕ positivement à gauche, le neutre au Milieu et ⊖ à droite s'il y a égalité des charges, il faut calculer le rapport Rationnelle.

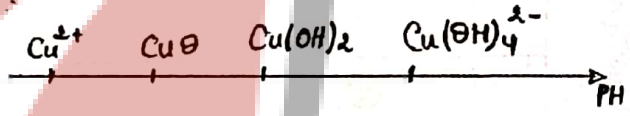
$$R = \frac{\text{Nbre d'atomes d'oxygène}}{\text{Nbre d'atome de l'élément}}$$

Ce qui a le rapport le plus élevée se trouve à droite.

Exemple :

$R(Cu(OH_2)) = \frac{3}{1} = 2$

$R(CuO) = \frac{1}{1} = 1$



Remarque n°2 :

R1 : $H(OH)_3 \rightleftharpoons H^{3+} + 3(OH)^-$; $\Delta G_1^\circ = -RT\ln(K_S)$

R2 : $H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$; $\Delta G_2^\circ = -RT\ln(K_e)$

R3 : $AH \rightleftharpoons H^+ + A^-$; $\Delta G_3^\circ = -RT\ln(K_a)$

R4 : $A + B \rightleftharpoons D + C$; $\Delta G_4^\circ = -RT\ln(K)$

R5 : $Ox_S + ne^- \rightleftharpoons red_S$; $\Delta G_S^\circ = -n_S F E_S^\circ$

En général : $Ox + ne^- \rightleftharpoons red$; $\Delta G = -nFE^\circ$

$R = f(Ri)\ i = 1 \rightarrow 5 \Rightarrow \Delta G^\circ = f(\Delta G_i)\ (i : 1 \rightarrow 5)$

MY PREPA

+216 24331941 | myprepa27 | my__prepa | +216 24331941

Remarque 3 :

$[Fe^{3+}]_f = \frac{Co}{2}$

$Fe^{3+} + 3[Fe^{3+}] = Co$

$[Fe^{2+}]_f = \frac{Co}{2}$ ↑ $Fe^{2+} + 2[Fe^{2+}] = Co$

$Hg^{2+} + 2[Hg^{2+}] = Co$; $[Hg^{2+}] = \frac{Co}{2}$

$[Hg_2]^{2+} + 1[Hg]^{2+} = Co$; $[Hg^{2+}] = \frac{Co}{4}$

→ Il est utile de préciser "La Concentration atomique" et non Moléculaire lorsque on étudie une frontière entre

$I_2(aq) + I^-(aq)$ par exemple, l'équipartition de l'élément Iode de part et d'autre de la frontière s'écrit

$2[I_2(aq)] = [I^-]_6$ et

$Co = 2[I_2(aq)]_f + [I^-]_6 \Leftrightarrow \begin{cases} [I^-]_f = \frac{Co}{4} \\ [I_2(aq)]_f = \frac{Co}{4} \end{cases}$

Remarque 4 :

✓ Dans un diagramme (E, pH) les zones délimitées (Bornées) par des traits indique les couples des valeurs (E, pH) pour lequel une espèce est stable

→ Si on est dans une zone de Stabilité d'espèce soluble d'un Métal (Domaine où le Métal est sous forme ionique). on parle du ... du Métal (oxydation du Métal)

→ Si on est dans une zone de Solubilité d'un oxyde M_xO_y ou hydroxyde $M_x(OH)_y$: on parle de passivation d'un Métal (protection entre les OH et O ; Métal entouré par OH, O)

→ Si on est dans une zone de Stabilité du Métal : on parle d'Immunité (Reste Intacte

Remarque 5 :

Soit le couple 1 ($Ni_2O_3(sd)/Ni^{2+}$) ; $E_1^\circ = 1,74$ V

le couple 2 ($NiO_2(sd)/Ni_2O_3(sd)$) ; $E_2^\circ = 1,43$ V

$C = 1M$: Traçage du Diagramme $E = f(pH)$

1- Identification des espèces.

2- Nombre d'oxydation
- $no(Ni_2O_3) = +III$
- $no(NiO_2) = +IV$
- $no(Ni^{2+}) = +II$

3- Couple 1 :

$Ni_2O_3(sd) + 2e^- + 6H^+ \rightleftharpoons 2Ni^{2+} + 3H_2O$

$E_1 = E_1^\circ + \frac{0,06}{2} \log \frac{[H^+]^6}{[Ni^{2+}]^2} \cdot \frac{a_{Ni_2O_3}}{a_{H_2O}}$

→ $E_1 = E_1^\circ - 0,18\,pH$

⇒ $E_1 = 1,74 - 0,18\,pH$

$(Ni^{2+}) = 1M$

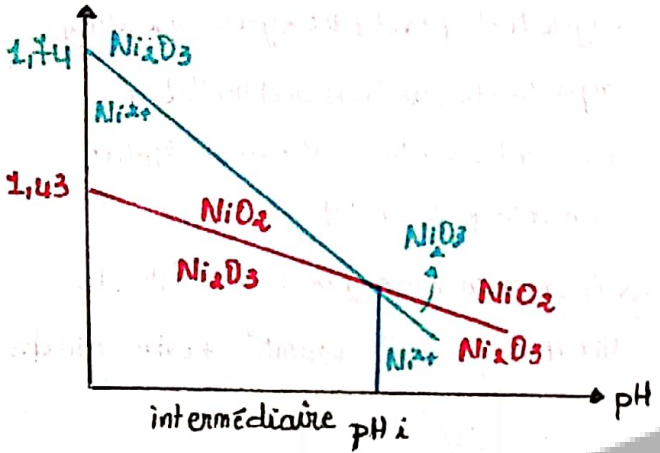
MY PREPA

Couple 2 :

$2NiO_2 + 2e^- + 2H^+ \leftrightharpoons Ni_2O_3 + H_2O$

$E_2 = E_2^\circ + \frac{0,06}{2} \log [H^+]^2$

$\Rightarrow E_2 = 1,43 - 0,06 PH$



....

✓ Si $PH = PHi \Rightarrow E_1 = E_2$

$1,74 - 0,18 PHi = 1,43 - 0,06 PHi$

$PHi = \frac{31}{12} = 2,58$

- Pour $PH > PHi$: Ni_2O_3 joue le rôle d'un oxydant avec le Ni^{2+} et le rôle d'un réducteur NiO_2 avec un domaine de stabilité unique.
- $PH < PHi$: Ni_2O_3 joue le rôle d'un oxydant avec le Ni^{2+} et le rôle d'un réducteur Ni_2O_2 avec 2 domaines de stabilité disjoints : Ni_2O_3 n'est pas stable pour $pH < pHi$: il se décompose suivant une réaction totale appelée réaction de dismutation.

. Réduction de Ni_2O_3

$Ni_2O_3 + 2e^- + 6H^+ \leftrightharpoons 2Ni^{2+} + 3H_2O$

. Oxydation de Ni_2O_3 :

$Ni_2O_3 + H_2O \leftrightharpoons 2NiO_2 + 2e^- + 2H^+$

$\rightarrow 2Ni_2O_3 + 4H^+ \rightarrow 2Ni^{2+} + 2NiO_2 + 2H_2O$

(Dismutation : l'espèce joue le rôle d'un oxydant et réducteur en même temps) (n'est pas stable)

$\rightarrow Ni_2O_3 + 2H^+ \rightarrow Ni^{2+} + NiO_2 + H_2O$

donc pour $pH < pHi$: $Ni^{2+} + NiO_2$ seulement les 2 espèces.

Le Couple 3 :

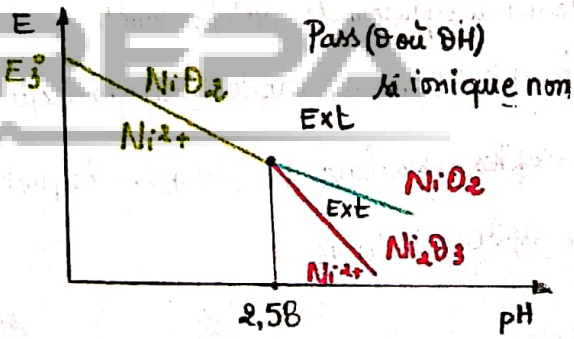
$NiO_2 + 2e^- + 4H^+ \leftrightharpoons Ni^{2+} + 2H_2O$

$E_3 = E_3^\circ + \frac{0,06}{2} \log \frac{[H^+]^4}{[Ni^{2+}]}$

$\rightarrow E_3 = E_3^\circ - 0,12 PH$

pour $PH = PHi \Rightarrow E_1 = E_2 = E_3 = ?$

(Il s'agit de l'élimination de la zone où $PH < pHi$)



Pass (θ où θH) si ionique non

MY PREPA
+216 24331941 | myprepa27 | my__prepa | +216 24331941