

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

Chimie des Solutions et Thermodynamique
L'essentiel du cours avec des exercices d'application

Première Année Sciences de la Nature et de la Vie

SAHLA MAHLA

المصدر الاول للطلاب الجزائري



Professeurr MEGATELI Smain,
Faculté des Sciences de la Nature et de la Vie.
Université Saad Dahlab-Blida 1

Programme

Chapitre 01 : Les équilibres ioniques

1. Equilibres Acides-Bases (à faire sous forme d'un travail personnel)

1.1. Définitions

1.2. Auto-ionisation de l'eau

1.3. Force des acides et des bases

Premier cours

1.4. pH des solutions

1.4.1. Définition du pH

1.4.2. Expression et modèles pour le calcul du pH

1.4.3. pH d'une solution tampon

1.4.3.1. Définition d'une solution tampon

1.4.3.2. Expression mathématique du pH d'une solution tampon

2. Equilibres d'oxydo-Réduction

3. Equilibres de solubilité

Chapitre 02 : La Cinétique Chimique

2.1. Définition

2.2. Vitesse d'une réaction chimique

2.3. Ordre d'une réaction chimique

2.4. Paramètres influençant la vitesse d'une réaction chimique

- Energie d'activation : Equation d'Arrhénius.

المصدر الاول للطالب الجزائري



Chapitre 03

Thermodynamique Appliquée aux réactions chimiques

3.1. Introduction

3.2. Principes de la thermodynamique

3.3. Définitions et Terminologie

3.3.1. Définition d'un système

3.3.2. Energie interne d'un système

3.4. Etude d'échange de travail W et de chaleur Q :

3.4.1. Premier principe de la thermodynamique

3.4.2. Enthalpie de formation

3.4.3. Loi de HESS

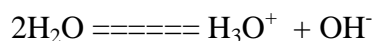
3.4.4. Loi de Kirchhoff

Chapitre 01 : Les équilibres ioniques

Auto-ionisation de l'eau

L'eau est très utilisée comme solvant. La structure de sa molécule lui confère un **caractère amphotère** (capable de se comporter comme acide en présence d'une base et comme base en présence d'un acide) :

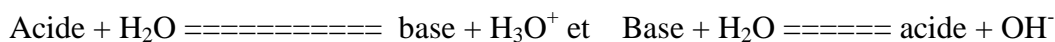
L'équilibre de l'auto-ionisation s'écrit :



A l'équilibre les concentrations en H_3O^+ et OH^- sont liées par la constante d'équilibre dite : produit ionique de l'eau : $K_e = [\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{OH}^-] = 10^{-14}$ à 25 °C (1.1)

1.3. Force des acides et des bases

La force des acides et des bases est directement à leur constante d'équilibre K_a et K_b . En effet, la mise en solution d'un acide faible AH ou d'une base faible BOH conduira aux équilibres suivants :



A l'équilibre : $K_a = [\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{base}] / [\text{Acide}]$ et $K_b = [\text{acide}] \times [\text{OH}^-] / [\text{Base}]$

Ou bien $\text{p}K_a = -\text{Log } K_a$ et $\text{p}K_b = -\text{log } K_b$

Pour toute constante d'équilibre $K_a < 1$ donc un $\text{p}K_a > 0$ l'acide est faible

K_a et K_b sont liées par l'équation suivante :

$$K_a \times K_b = [\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{OH}^-] = K_e = 10^{-14} \quad \text{ou bien} \quad \text{p}K_a + \text{p}K_b = 14$$

En conclusion :

1. Les valeurs de $\text{p}K_a$ servent à comparer, soit les acides faibles entre eux, soit les bases faibles entre elles. Un acide « faible » **est d'autant plus fort** que sa **déprotonation est probable**, c'est-à-dire que sa **constante d'acidité K_a est élevée** et que son $\text{p}K_a$ est proche de 0. Inversement, plus le $\text{p}K_a$ d'un acide « faible » est élevé et proche de 14, plus ce dernier est faible.

Force des acides et dissociation :

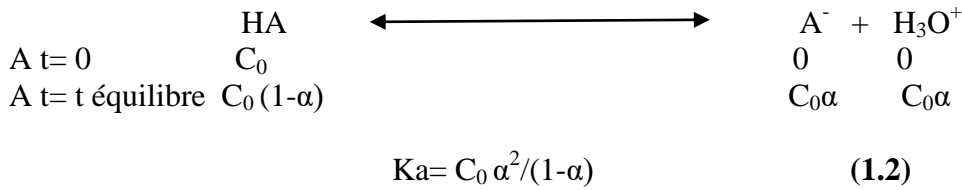
Relation entre constantes d'équilibres K_a ou K_b avec le coefficient de dissociation α :

Le coefficient de dissociation d'un acide faible (ou d'une base faible) représente le rapport entre la proportion de l'acide dissocié et non dissocié :

$$\alpha = (\text{proportion de l'acide dissocié}) / \text{proportion de l'acide non dissocié}$$

$$0 \leq \alpha \leq 1$$

L'équilibre de dissociation de l'acide s'écrit:



L'équation (1.2) peut s'écrire : $\text{C}_0\alpha^2 + K_a\alpha - K_a = 0$

Pour calculer le coefficient de dissociation α il faut résoudre l'équation du deuxième degré en calculant le $\Delta = (K_a)^2 + 4 \text{C}_0 K_a > 0$

D'où $\alpha = (-K_a + (\Delta)^{1/2})/2\text{C}_0$

En solution concentrée (C_0 élevée) la dissociation s'affaiblie ($\alpha \rightarrow 0$) et l'équation (1.2) s'écrit :

$$K_a \approx \text{C}_0 \alpha^2 \quad \text{d'où } \alpha = (K_a/\text{C}_0)^{1/2}$$

On constate que si C_0 augmente le coefficient de dissociation α diminue et inversement : **Loi de dilution** d'Ostwald

En conclusion

Si $\alpha = 1$: la dissociation est totale (complète) et l'acide (ou la base) **est fort** (e),

Si $0 < \alpha < 1$: la dissociation est partielle (incomplète) et l'acide (ou la base) **est faible**.

SAHLA MAHLA



1.4. pH des solutions

1.4.1. Définition du pH

Le pH d'une solution est une **mesure de sa concentration totale** en ions hydronium H_3O^+ .

En solution pas trop concentrée, le pH est donné par la formule approchée :

$$\text{pH} = -\log_{10}[\text{H}_3\text{O}^+] \quad \text{ou} \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} \quad (1.3)$$

Où $[\text{H}_3\text{O}^+]$ est la concentration molaire normalisée des ions H_3O^+ .

Pour les solutions aqueuses : $0 \leq \text{pH} \leq 14$

$\text{pH} = 7$, la solution est neutre ($\text{H}_3\text{O}^+ = \text{OH}^-$)

$\text{pH} < 7$, la solution est acide ($\text{H}_3\text{O}^+ > \text{OH}^-$)

$\text{pH} > 7$, la solution est basique ($\text{H}_3\text{O}^+ < \text{OH}^-$)

Remarque :

Plus le milieu est concentré en ions, moins la formule 1.2 est exacte. Si on veut calculer le pH avec une précision de l'ordre de quelques centièmes d'unité pH, notamment aux concentrations supérieures à 10^{-2} mol.L⁻¹, il faut tenir compte des interactions entre ions. Seule la formule définissant le pH sans restriction de concentrations convient alors : **pH = -log₁₀ a_{H₃O⁺}** (1.4)

où a_{H₃O⁺} est l'**activité** des ions H₃O⁺. Cette grandeur sans dimension est le produit de la concentration normalisée des ions H₃O⁺ par un coefficient d'activité. Ce dernier prend en compte les déviations à l'idéalité et peut être calculé de façon assez satisfaisante grâce au modèle de Debye et Hückel jusqu'aux concentrations de H 0,1 mol.L⁻¹.

Important : la mesure du pH grâce à une **électrode de verre** fournit la valeur exacte du pH, telle qu'il est défini par la formule (1.4).

1.4.2. Expression et modèles pour le calcul du pH

La démarche générale à suivre pour trouver l'expression mathématique du pH d'une solution aqueuse est la suivante :

- Etablir les équilibres de dissociation (soluté et solvant) tenant compte de la nature du soluté,
- Etablir un bilan de toutes les espèces présentes dans la solution,
- Etablir les relations susceptibles d'exister entre ces espèces par application de la :

1. Loi d'action de masse à tous les équilibres,

2. Loi de neutralité électrique de la solution : est une relation entre les concentrations des espèces chargées positivement et négativement pour que la solution soit neutre : $\sum n_i [X_i^{n+}] = \sum m_i [Y_i^{m-}]$

Avec n_i : la valence de l'espèce X_i et m_i est la valence de l'espèce Y_i

3. Loi de conservation de masse

- Combiner les équations trouvés pour exprimer la concentration des ions H₃O⁺ en fonction des données (constante d'équilibre, concentration initiale) en faisant parfois des approximations,
- Appliquer la formule générale pH = - Log [H₃O⁺]

1. pH d'une solution d'un acide AH fort

$$\text{pH} = - \text{Log } C_0$$

Remarque : en solution concentrée, il est possible de négliger la quantité d'ions H₃O⁺ provenant **de la dissociation de l'eau** devant celle **provenant de la dissociation de l'acide**. Ce qui revient en définitive à négliger le terme [OH⁻] ce qui donne la concentration des ions [H₃O⁺] = C₀

2. pH d'un mélange de deux acides forts A₁H et A₂H :

$$\text{pH} = -\text{Log}(C_{01} + C_{02})$$

Remarque : en solution concentrée, il est possible de négliger la quantité d'ions H₃O⁺ provenant de la dissociation de l'eau devant celle provenant de la dissociation de l'acide.

Ce qui revient en définitive à négliger le terme [OH⁻] ce qui donne la concentration des ions [H₃O⁺] = C₀₁ + C₀₂

3. pH d'une solution d'un acide AH faible

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{pK}_a - \text{Log } C_0)$$

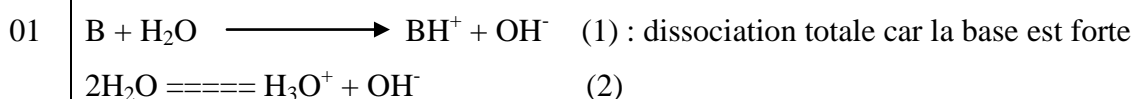
4. pH d'un mélange de deux acides faibles A₁H et A₂H

$$\text{pH} = -\text{Log} [\text{H}_3\text{O}^+] = -\text{Log} (\text{K}_{a1} \times C_{01} + \text{K}_{a2} \times C_{02})$$

où C₀₁ et C₀₂ sont les concentrations initiales de l'acide fort HA₁ et HA₂ respectivement.

5. pH d'une base forte

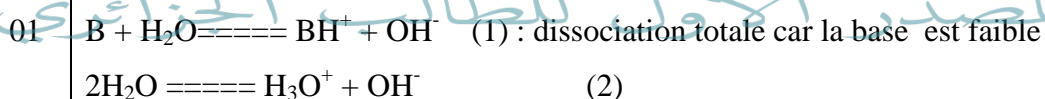
Equilibres de dissociation de la base forte et de l'eau H₂O :



05 $\text{pH} = -\text{Log} [\text{H}_3\text{O}^+] = -\text{Log} (\text{K}_e / C_{0B}) = -\text{Log } \text{K}_e - (-\text{Log } C_{0B}) = 14 + \text{Log } C_{0B}$
où C₀ est la concentration initiale de la base B.

6. pH d'une base faible

Equilibres de dissociation de la base forte et de l'eau H₂O :



02 $\text{pH} = -\text{Log} [\text{H}_3\text{O}^+] = -\frac{1}{2} (\text{Log} (\text{K}_e^2 / C_{0B} \times \text{K}_B)) = -\frac{1}{2} [2\text{Log } \text{K}_e - \text{Log } C_{0B} - \text{Log } \text{K}_B]$
 $= -\text{Log } \text{K}_e + \frac{1}{2} (\text{Log } C_{0B} + \text{Log } \text{K}_B) = 14 - \frac{1}{2} (\text{pK}_B - \text{Log } C_{0B})$
D'où **pH = 14 - 1/2 (pK_B - Log C_{0B})**

Où encore :

$$\text{pH} = 14 - \frac{1}{2} (\text{pK}_e - \text{pK}_A - \text{Log } C_{0B}) = 7 + \frac{1}{2} (\text{pK}_A + \text{Log } C_{0B}) \text{ car } \text{pK}_A + \text{pK}_B = \text{pK}_e = 14$$

où C_{0B} est la concentration initiale de la base B.

7. pH d'un mélange de bases :

Le raisonnement adopté pour le calcul de pH des mélanges des acides sera le même dans le cas des mélanges des bases :

8.1. Base forte + base forte : $\text{pH} = 14 + \text{Log} (C_1 + C_2)$

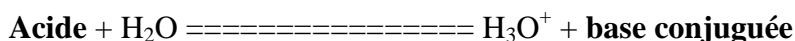
8.2. Base forte + base faible : $\text{pH} = 14 + \text{Log}(C_1)$

8.3 Base faible + base faible : $\text{pH} = 7 - 1/2 \text{Log} (C_1/ K_{a1} + C_2/ K_{a2})$

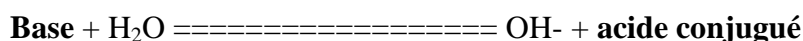
1.4.4. pH d'une solution tampon

Une solution tampon est un mélange entre un acide faible (ou base faible) et sa base conjuguée (son acide conjugué) sous forme d'un sel.

Elle comporte un système tampon constitué de l'acide (AH) et sa base conjuguée A^- ou bien de la base et son acide conjugué :



Ou bien



Exemples : Solution tampon acétique ($\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COONa}$) ; solution tampon ammoniacale ($\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$)

1.4.4.1. Expression mathématique du pH d'une solution tampon

Le pH d'un mélange tampon est donné par la relation de Henderson-Hasselbalch :

$$\text{pH} = \text{pK}_a - \text{Log}([\text{acide}]/[\text{base}])$$

ou

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \text{Log}([\text{base}]/[\text{acide}])$$

La solution tampon se caractérise par un pH:

- Qui ne dépend pas de la dilution c'est-à-dire si on ajoute de l'eau à une solution tampon son pH ne varie pas : le rapport ($[\text{acide}]/[\text{base}]$) reste le même.
- Qui ne varie pas ou varie peu par addition modérée d'un acide ou d'une base :

L'acide ajouté réagit avec la base, et la convertit en acide :

$$\text{pH} = \text{pK}_a - \text{Log} (([\text{acide}] + x) / ([\text{base}] - x))$$

Où x est la concentration de l'acide dans le mélange.

et inversement, la base ajoutée réagit avec acide, et le convertit en base :

$$\text{pH} = \text{pK}_a - \text{Log} (([\text{acide}] - x) / ([\text{base}] + x))$$

Où x est la concentration de la base dans le mélange.

Exemple 01 :

La constante d'acidité de l'acide benzoïque C_6H_5COOH est $K_a = 6.5 \cdot 10^{-5}$.

1. Calculer le pH de la solution obtenue en dissolvant 0,61 g d'acide benzoïque dans 500 ml d'eau.
2. On dissout dans la solution précédente 0,72 g de Benzoate de Sodium C_6H_5COONa .

Qu'appelle-t-on cette solution ? Calculer son pH.

On donne : ${}_6^{12}C$ ${}_1^1H$ ${}_{11}^{23}Na$ ${}_8^{16}O$

Corrigé

1. L'acide benzoïque est un acide faible car son K_a est faible :

pour calculer le pH on applique la formule: $pH = \frac{1}{2} (pK_a - \log C_0)$

avec $C_0 = m/M_m \times V = 0.61/122 \times 0.5 = 0.01 \text{ mol/l}$ car $M_m (C_6H_5COOH) = (7 \times 12 + 2 \times 16 + 6 \times 1) = 122 \text{ g/mol}$

$$\text{Donc } pH = \frac{1}{2} (-\log 6.5 \cdot 10^{-5} - \log 0.01) = 3.09$$

2. L'ajout de 0.72 g de Benzoate de sodium C_6H_5COONa (sel qui donne en solution la base conjuguée de l'acide benzoïque) à la solution précédente donne **un mélange d'un acide faible C_6H_5COOH et sa base conjuguée sous forme d'un sel qu'on appelle Solution Tampon**

L'expression qui donne le pH pour un mélange tampon s'écrit :

$pH = pK_a - \log ([Acide] / [Base])$ Ou encore : $pH = pK_a - \log ([C_6H_5COOH] / [C_6H_5COONa])$

Avec $[C_6H_5COOH] = 0.01 \text{ mol/l}$ (voir calcul question 1)

et $[C_6H_5COONa] = m/M_m \times V = 0.72/0.5 \times 144 = 0.01 \text{ mol/l}$

Car $M_m (C_6H_5COONa) = (7 \times 12 + 2 \times 16 + 5 \times 1 + 1 \times 23) = 144 \text{ g/mol}$

Le mélange est à concentrations égales (équimolaires) donc $pH = pK_a = -\log K_a = -\log 6.5 \cdot 10^{-5} = 4.18$

Exemple 02

On considère une solution aqueuse contenant 0,1 mole/l de CH_3COOH ($pK_a = 4,75$) et 0,1 mole/l d'acétate de sodium $CH_3COO^-Na^+$.

1. Qu'appelle-t-on cette solution ?
2. Déduire son pH
3. A un (1) litre de de cette solution, on ajoute 10 ml d'une solution 0.1 M d'acide Chlorhydrique HCl. Quelle variation du pH de la solution observe-t-on ?

Corrigé

1. La solution est constituée d'un acide faible CH_3COOH et de sa base conjuguée CH_3COO^- sous forme d'un sel $\text{CH}_3\text{COO}^- \text{Na}^+$: Il s'agit d'une solution tampon acétique.

2. $\text{pH} = ?$

$$\text{pH} = \text{pK}_a - \text{Log} \left(\frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COONa}]} \right)$$

Comme $[\text{CH}_3\text{COOH}] = [\text{CH}_3\text{COONa}] = 0.1 \text{ mol/l}$ (mélange équimolaire)

$$\text{Alors } \text{pH} = \text{pK}_a = 4.75$$

3. L'expression du pH de la solution tampon après ajout de l'acide HCl :

$$\text{pH} = \text{pK}_a - \text{Log} \left(\frac{([\text{CH}_3\text{COOH}] + x)}{([\text{CH}_3\text{COONa}] - x)} \right)$$

Où x est la concentration de l'acide dans le mélange :

$x = x_0 \times V_0 / V_f$ avec x_0 : concentration d'acide ajouté ; V_0 : volume d'acide ajouté et V_f : volume du mélange tampon. Donc $x = 0.1 \times 10 / (10 + 1000) = 1 / 1010 = 9.9 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$

$$\text{AN } \text{pH} = 4.75 - \text{Log} \left(\frac{(0.1 + 9.9 \times 10^{-4})}{(0.1 - 9.9 \times 10^{-4})} \right) = 4.75 - \text{Log}(0.10099 / 0.09901) = 4.74$$

$$\Delta \text{pH} = 4.75 - 4.74 = 0.01 = 1\%$$

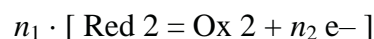
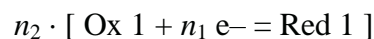
2. Equilibres d'oxydo-Réduction

2.1. Définitions

Une réaction d'oxydoréduction est une transformation qui se caractérise par un transfert d'électron d'un réducteur vers un oxydant.

Le nombre d'électrons cédés par les espèces réductrices est exactement égal au nombre d'électrons captés par les espèces oxydantes.

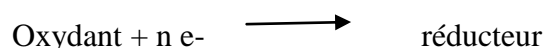
Cela conduit à multiplier les demi-équations par les coefficients adéquats :



La réaction globale est alors écrite : $n_2 \text{ Ox 1} + n_1 \text{ Red 2} = n_1 \text{ Ox 2} + n_2 \text{ Red 1}$

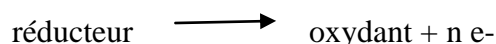
- Un **oxydant** est une espèce chimique susceptible de **gagner un ou plusieurs électrons**, lors d'une réaction durant laquelle il est réduit.

La demi-équation d'une **réduction** s'écrit :



- Un **réducteur** est une espèce chimique susceptible de **perdre un ou plusieurs électrons**, lors d'une réaction durant laquelle il s'oxyde.

La demi-équation d'une **oxydation** s'écrit :



Les espèces chimiques intervenants dans une demi-réaction forment un **couple rédox**, qui se note Ox/red . Par exemple Cu^{2+}/Cu ; $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$

- **Le nombre d'oxydation** : Le nombre de charge n.o (ou nombre d'oxydation), représente la charge fictive que prend un élément dans une combinaison chimique :

Ce nombre varie au cours d'une réaction d'oxydo-réduction.

Pour un élément simple (atome), le n.o est nul,

Pour un ion simple (X^{n+} ou X^{n-}), le n.o est égal à la charge (valence) de l'ion : $\pm n$

Pour un ion complexe : la somme des n.o doit être égale à la charge globale

Dans tous les calculs on considère que le n.o (H) = +1 et n.o (O) = -2

Exemple :

Calculer le nombre d'oxydation de l'Iode les composés suivants :

- I_2 ; IO_3^- ; I^- ; IO_4^- ; IO_2^- et $\text{I}_2\text{O}_3^{2-}$
- H_5IO_6 ; HIO_3 ; HOI ; I_2 ; I^- ; ICl_3 et ICl_2^-

Corrigé :

Espèces	I_2	IO_3^-	I^-	IO_4^-	IO_2^-	$\text{I}_2\text{O}_3^{2-}$
n.o (I)	0	+5	-1	+7	+3	+2
explication	Molécule neutre : $2 \text{no}(\text{I})=0$	Ion complexe : $\text{no}(\text{I})+3\text{no}(\text{O})=-1$	ion simple	Ion complexe : $\text{no}(\text{I})+4\text{no}(\text{O})=-1$	Ion complexe : $\text{no}(\text{I})+2\text{no}(\text{O})=-1$	Ion complexe : $2 \text{n.o}(\text{I})+3 \text{n.o}(\text{O})=-2$

Espèces	H_5IO_6	HIO_3	HOI	I_2	I^-	ICl_3	ICl_2^-
n.o (I)	+7	+5	+1	0	-1	+3	+1
explication	Molécule neutre : $5\text{no}(\text{H})+\text{no}(\text{I})+6\text{no}(\text{O})=0$	Molécule simple : $\text{no}(\text{H})+\text{no}(\text{I})+3\text{no}(\text{O})=0$	Molécule simple : $\text{no}(\text{H})+\text{no}(\text{I})+\text{no}(\text{O})=0$	Molécule neutre : $2 \text{no}(\text{I})=0$	Ion simple :	Molécule neutre : $\text{no}(\text{I})+3\text{no}(\text{Cl})=0$	Ion complexe : $\text{n.o}(\text{I})+2 \text{n.o}(\text{Cl})=-1$

2.2. Equilibrage des réactions d'oxydo-réduction

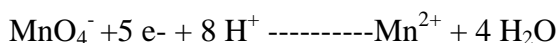
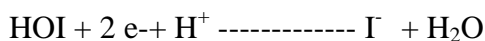
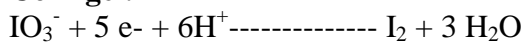
Principe : Pour équilibrer une réaction d'oxydo-réduction dans un milieu acide (en présence des ions H^+) ou basique (en présence des ions OH^-), il faut suivre la démarche suivante :

- Déterminer les éléments dont le nombre d'oxydation est différent entre l'état initial et l'état final : (déduire le nombre d'électron transféré),
- La somme des charges doit-être la même dans l'équation : pour établir l'équilibre des charges on ajoute du côté déficitaire :
 - ◆ En milieu acide des ions H^+ ,
 - ◆ En milieu basique des ions OH^-
- Le nombre d'atomes d'Hydrogène H est équilibré en ajoutant le nombre qu'il faut de H_2O ,
- A la fin on vérifié la conservation des atomes d'oxygènes.

Exemple 01

Ecrire la demi-réaction des couples IO_3^- / I_2 , HOI / I^- et MnO_4^- / Mn^{2+} en milieu acide.

Corrigé :



Exemple 02

Soit la réaction suivante :



1. Quel est le composé qui joue le rôle de réducteur dans cette réaction ?
2. Ecrire les équations partielles d'oxydation et de réduction.
3. Equilibrer la réaction globale.

Corrigé :

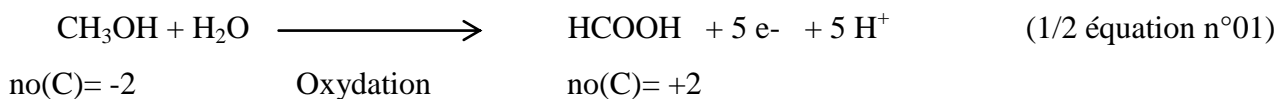
1. On doit calculer me no des éléments Carbone C et Manganèse Mn à l'état initial et à l'état

final : CH_3OH : $no(C) + no(O) + 4 no(H) = 0$ donc $no(C) = -2$

$HCOOH$: $no(C) + 2no(O) + 2 no(H) = 0$ donc $no(C) = +2$

Le nombre d'oxydation du carbone a augmenté, donc l'élément au cours de la transformation a perdu des électrons :

Perte d'électrons



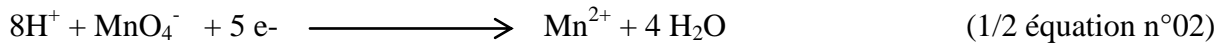
CH_3OH : Réducteur et $HCOOH$ est un Oxydant : ($HCOOH/CH_3OH$)

MnO_4^- : $no(Mn) + 4 no(O) = -1$ d'où $no(Mn) = +7$

MnSO₄ en solution donne Mn²⁺ et SO₄²⁻ (ion ne participe pas dans la réaction) : no (Mn) = +2

1. Les équations partielles d'oxydation et de réduction :

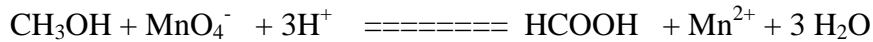
Gain d'électrons



no (Mn) = +7 Réduction no (Mn) = +2

MnO₄⁻ : Oxydant et Mn²⁺ : Réducteur : (MnO₄⁻ / Mn²⁺)

2. La réaction globale : (1/2 équation n°01) + (1/2 équation n°02)



2.3. Pile Electrochimique

2.3.1. Définition

Une **pile** est un générateur électrochimique dont le fonctionnement est associé à un phénomène d'oxydoréduction. La pile comporte deux compartiments (demi-piles) dans chacun plonge une plaque métallique (électrode) :

L'une est le siège de l'**oxydation**, l'autre le siège de la **réduction** ;

L'électrode où se produit l'oxydation est appelée **anode (-)** et constitué le pôle **négalif** de la pile.

Les électrons sont conduits du réducteur à l'oxydant par un fil métallique extérieur.

L'électrode où se produit la réduction est appelée **cathode (+)** : C'est le pôle **positif** de la pile :

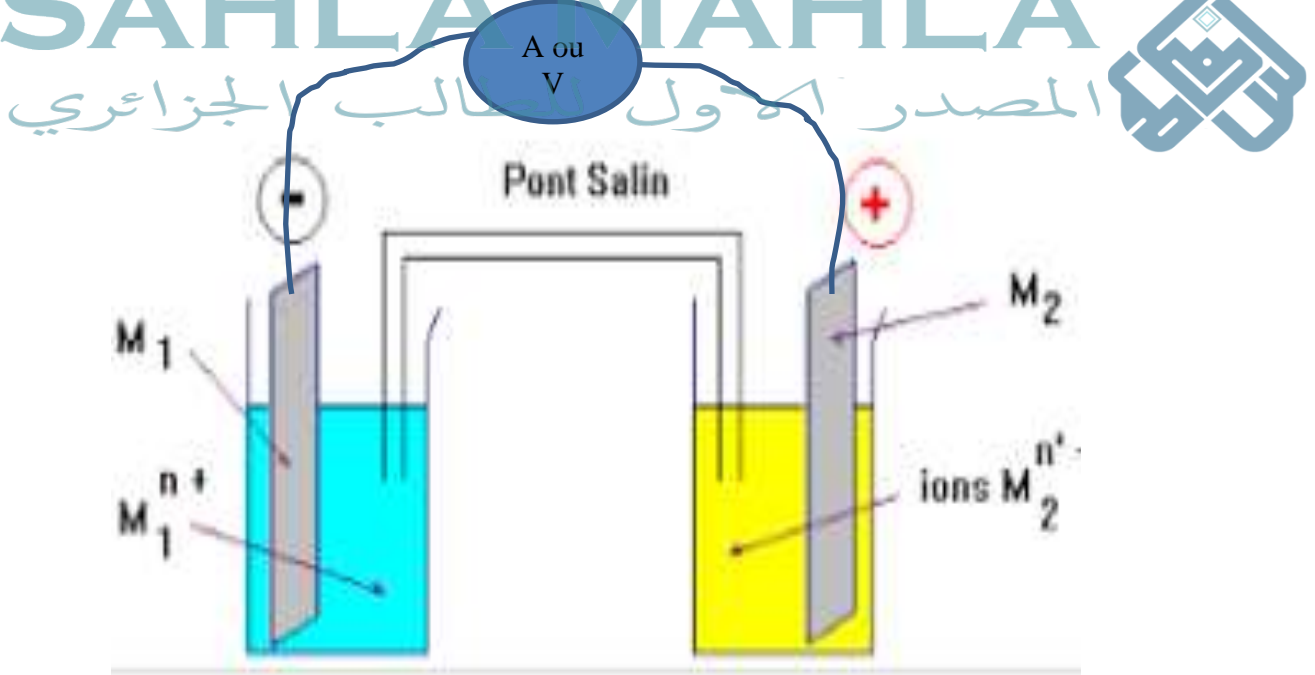


Figure 1.1. Schéma d'une pile électrochimique

Au niveau de chaque électrode se développe un potentiel : Potentiel d'électrode calculé par l'équation de NERNST :



$$E_{\text{ox/red}} = E^{\circ}_{\text{ox/red}} + \frac{0.06}{n} \log_{10} \left(\frac{[\text{Ox}]^a}{[\text{Red}]^b} \right) \quad \text{Equation de NERNST}$$

$E^{\circ}_{\text{ox/red}}$: Potentiel Standard du couple ox/red (caractéristique du couple rédox ox/red),
 n: nombre d'électrons échangés,
 (a,b) : coefficients

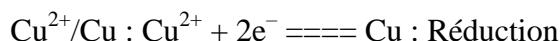
Exemple

Une demi-pile est constituée d'une électrode de cuivre immergée dans 50 mL d'une solution de sulfate de cuivre à $8.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

Quel est le potentiel de cette électrode à 25 °C ? On donne $E^{\circ}_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = + 0.34 \text{ V}$.

Corrigé :

Au niveau de cette demi –pile s'effectue la demi réaction suivante :

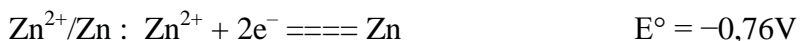
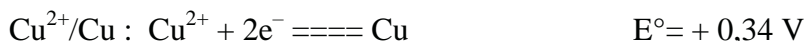


$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = E^{\circ}_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} + \frac{0.06}{2} \log [\text{Cu}^{2+}] = +0.34 + \frac{0.06}{2} \log 8.10^{-3} = + 0.27 \text{ V}$$

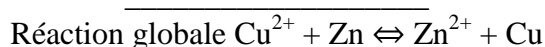
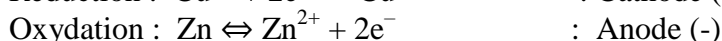
2.32. **Force électromotrice (fem)** d'une pile : La force électromotrice d'une pile est la valeur maximale de la différence de potentiel entre la cathode et l'anode:

$$\Delta E = f.e.m = E_C - E_A$$

Exemple : La pile de DANIEL



Réactions d'oxydo-réduction :



1. Calcul de la f.e.m de la pile

Potentiel de la cathode: $E_1 = E_1^\circ + 0,06/2 \log [\text{Cu}^{2+}]$.

Potentiel de l'anode : $E_2 = E_2^\circ + 0,06/2 \log [\text{Zn}^{2+}]$.

f.e.m de la pile : $\Delta E = E_1 - E_2 = (E_1^\circ - E_2^\circ) + 0,06/2 \log [\text{Cu}^{2+}] / [\text{Zn}^{2+}]$

3. Equilibres de solubilité

2. Les équilibres de Solubilité :

3.1. Définition de la solubilité S: La Solubilité d'un composé A_xB_y représente **la quantité maximale** qu'on peut dissoudre dans un volume déterminé de solvant S (g/l ou mol/l):

Exemples : S ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$)= 49 g/l ; S(CuSO_4)= 143 g/l ; S (NaCl)= 358,5 g/l

Selon la solubilité on distingue:

- Le sel insoluble ($S < 1$ g/l) ;
- Le sel est soluble ($S > 10$ g/l);
- Le sel est très peu soluble $S = 1$ à 10 g/l

3.2. Produit de solubilité K_s :

A la limite de solubilité la solution est dite **solution saturée** :

L'équilibre de cette solution saturée s'écrit :



A l'équilibre S_0 $x S_0$ $y S_0$

$K_s = \text{Produit de solubilité} = [A^{y+}]^x \cdot [B^{x-}]^y$

$$S_0 = [A^{y+}] / x = [B^{x-}] / y$$

$$\text{D'où } S_0 = \sqrt[x+y]{\frac{K_s}{x^x \cdot y^y}}$$

Exemple 01:

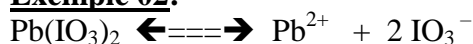


A l'équilibre S_0 $2 S_0$ $1 S_0$

$K_s = [\text{Ag}^+]^2 \times [\text{CrO}_4^{2-}]$ avec $S_0 = [\text{Ag}^+] / 2 = [\text{CrO}_4^{2-}]$

$$K_s = 4 S_0^3 \quad \text{et } S_0 = \sqrt[3]{K_s / 4}$$

Exemple 02:



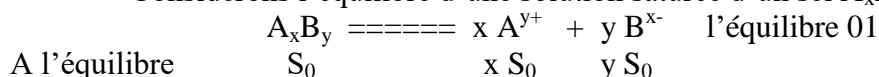
$$K_s = [\text{Pb}^{2+}] \times [\text{IO}_3^-]^2 \text{ avec } S_0 = [\text{Pb}^{2+}] = [\text{IO}_3^-] / 2$$

$$\text{D'où } K_s = 4 S_0^3 \text{ et } S_0 = \sqrt[3]{K_s / 4} = 4.10^{-5} \text{ mol/l}$$

2.3. Paramètres influençant la solubilité :

1. Effet de l'ion commun :

Considérons l'équilibre d'une solution saturée d'un sel A_xB_y :



$$K_s = \text{Produit de solubilité} = [A^{y+}]^x \cdot [B^{x-}]^y$$

$$S_0 = [A^{y+}] / x = [B^{x-}] / y$$

A cette solution on ajoute un ion commun soit le A^{y+} ou B^{x-} :

En présence d'un ion commun : l'équilibre 01 sera déplacé dans le sens inverse de la dissociation **donc** la solubilité du sel diminue et le produit de solubilité K_s reste constant.

SAHLA MAHLA

Calcul de la Nouvelle solubilité :

On considère que l'ion commun c'est l'ion A^{y+} avec une concentration égale à C :

$$[A^{y+}] = x S + C \text{ et } [B^{x-}] = y S \text{ donc } K_s = [A^{y+}]^x \cdot [B^{x-}]^y = (xS+C)^x \cdot (yS)^y$$

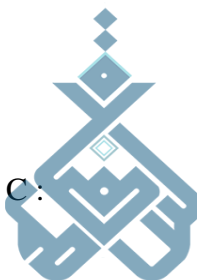
$$\text{Si } xS \text{ est nettement inférieur à } C : K_s = (C)^x \cdot (yS)^y = C^x \cdot y^y \cdot S^y$$

$$\text{d'où } S = \sqrt[y]{\frac{K_s}{C^x \cdot y^y}}$$

NB : dans le cas où l'ion commun c'est l'ion B^{x-} avec une concentration égale à C :

$$[A^{y+}] = x S + 0 \text{ et } [B^{x-}] = y S + C \text{ donc } K_s = [A^{y+}]^x \cdot [B^{x-}]^y = (xS)^x \cdot (yS+C)^y$$

$$\text{Si } yS \text{ est nettement inférieur à } C : K_s = (xS)^x \cdot (C)^y = C^y \cdot x^x \cdot S^x$$



$$d'où S = \sqrt{\frac{Ks}{Cy \cdot x^x}}$$

Exemple 01

Le produit de solubilité de nitrite d'argent AgNO₂ à 25°C, est K_s=7.23 10⁻⁴.

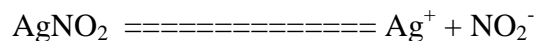
1. Calculer, en mol/l et en g/l, la solubilité dans l'eau pure. Que peut-on déduire ?

Quelle est la nouvelle solubilité du nitrite d'argent dans une solution 0,118 mol/l de nitrate d'argent AgNO₃. Que peut-on en conclure ?

On donne : ${}^7_{14}\text{N}$ ${}^8_{16}\text{O}$ ${}_{47}^{108}\text{Ag}$

Corrigé :

1. A la limite de solubilité nous avons l'équilibre suivant



à l'équilibre S₀ S₀ S₀

Avec K_s = [Ag⁺][NO₂⁻] = S₀² d'où S₀ = (K_s)^{1/2}

AN S₀ = (7.23 10⁻⁴)^{1/2} = 0.0268 mol/l

Comme Mm (AgNO₂) = 108 + 14 + 2*16 = 154 g/mol alors S₀ = 0.0268 mol/l x 154 (g/mol) = 4.13 g/l. La solubilité trouvée étant comprise en 1 et 10 g/l, le nitrite d'argent est **un sel très peu soluble**.

3. Il s'agit d'un calcul de la présence d'un ion commun qui est dans ce cas l'ion Ag⁺

Pour rappel en présence d'un ion commun la nouvelle solubilité S sera inférieure à celle dans l'eau S₀ (S < S₀) et K_s reste constant :

Donc les nouvelles concentrations seront égales à :

[Ag⁺] = S + 0.118 et [NO₂⁻] = S + 0 donc K_s = [Ag⁺][NO₂⁻] = (S+0.118)*S = 0.118 S

D'où S = K_s/0.118 AN S = 61.27 .10⁻⁴ mol/l < à S₀

Exemple 02

Sachant que la solubilité du cyanure d'argent AgCN, dans l'eau, est de 1,7 10⁻⁶ g pour 100 cm³

1. Calculer la masse nécessaire de ce sel pour préparer une solution saturée de volume 700 cm³.

2. Calculer le produit de solubilité de ce sel.

3. A cette solution on ajoute 15 g de cyanure de potassium KCN. Quelle est la nouvelle solubilité.

Corrigé :

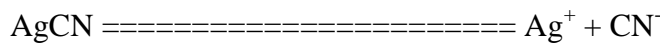
1. il suffit de faire une règle de trois :

100 cm³ de solution saturée de AgCN contient une quantité maximale de **1.7.10⁻⁶ g**

700 cm³ de solution saturée de AgCN contient une quantité maximale de **m g**

$$\text{d'où } m = (700 \times 1.7 \cdot 10^{-6}) / 100 = 1.19 \cdot 10^{-5} \text{ g}$$

2.A la limite de solubilité nous avons l'équilibre suivant:



A l'équilibre S_0 S_0 S_0

$$K_s = [\text{Ag}^+][\text{CN}^-] = S_0 \times S_0 = S_0^2$$

avec $S_0 = 1.7 \cdot 10^{-6} / 0.1 = 1.7 \cdot 10^{-5} \text{ g/l} = (1.7 \cdot 10^{-5}) / \text{Mm}(\text{AgCN}) = 1.27 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l}$

Car $\text{Mm}(\text{AgCN}) = 107.9 + 12 + 14 = 133.9 \text{ g/mol}$ d'où $K_s = (1.27 \cdot 10^{-7})^2 = 1.61 \cdot 10^{-14}$

3. L'ajout du KCN à la solution saturée de AgCN provoque une diminution de la solubilité de AgCN : c'est l'effet d'un ion commun : CN^- ; Le K_s reste constant :

Et les nouvelles concentrations seront : $[\text{Ag}^+] = S + 0$ et $[\text{CN}^-] = S + C$

avec $C = 15 / \text{Mm}(\text{KCN}) = 15 / (39 + 12 + 14) = 0.23 \text{ mol/l}$

$K_s = S(S + 0.23) \approx 0.23 \times S$ d'où $S = K_s / 0.23$ AN $S = (1.61 \cdot 10^{-14}) / 0.23 = 7.01 \cdot 10^{-14} \text{ mol/l} < S_0$

Exemple 03

A. Calculer la solubilité du dichromate de potassium $\text{K}_2(\text{Cr}_2\text{O}_4)$ dans une solution contenant $5,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ de chlorure de sodium. On donne le $K_s = 1,1 \cdot 10^{-12}$

Le calcul se fera comme étant une solubilité dans l'eau pure :



$$K_s = (2 S_0)^2 \times S_0 = 4 S_0^3 \text{ d'où } S_0 = \sqrt[3]{K_s/4} \text{ AN } S_0 = 1.57 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l} \approx 1.60 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l}$$

B. Trouver l'expression du produit de solubilité du dichromate de potassium en présence d'une concentration C d'ions K^+ .

Il s'agit d'un calcul de la solubilité en présence d'un ion commun : K^+

L'expression de K_s s'écrit $K_s = (\text{K}^+)^2 \times (\text{Cr}_2\text{O}_4^{2-})$ avec $(\text{K}^+) = 2S + C$ et $(\text{Cr}_2\text{O}_4^{2-}) = S$

$$\text{Donc } K_s = (2S + C)^2 \times S = C^2 \times S$$

C. A quelle concentration C la solubilité du dichromate de potassium sera réduite de 100 fois.

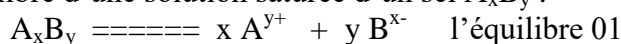
Comme en présence de l'ion commun $K_s = (2S + C)^2 \times S = C^2 \times S$ alors $C = \sqrt{K_s/S}$

avec $S = S_0/100 = 1.60 \cdot 10^{-8} \text{ mol/l}$

$$\text{donc } C = 8.29 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$$

2.Effet du pH :

Considérons l'équilibre d'une solution saturée d'un sel A_xB_y :



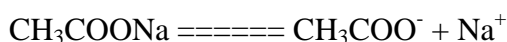
A l'équilibre S_0 $x S_0$ $y S_0$

$$K_s = \text{Produit de solubilité} = [\text{A}^{y+}]^x \cdot [\text{B}^{x-}]^y \text{ et } S_0 = [\text{A}^{y+}] / x = [\text{B}^{x-}] / y$$

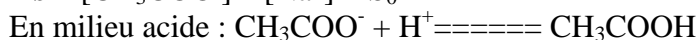
A cette solution on ajoute un acide (H^+) :

En présence des ions H^+ : l'équilibre 01 sera déplacé dans le sens de la dissociation **donc** la solubilité **du sel augmente** et le produit de solubilité K_s reste constant.

Exemple : cas de l'acétate de sodium CH_3COONa



$$K_s = [CH_3COO^-] \times [Na^+] = S_0^2$$



$$\text{A l'équilibre } S = [Na^+] = [CH_3COO^-] + [CH_3COOH]$$

$$= [CH_3COO^-] + ([CH_3COO^-] \times [H^+] / K_a) =$$

$$= [CH_3COO^-] (1 + 10^{-pH} / K_a)$$

$$\text{D'où } S = (1 + 10^{-pH} / K_a)^{1/2}$$

Chapitre 02

La Cinétique Chimique

Ce chapitre décrit brièvement les notions de base de la cinétique chimique. Ces connaissances permettront aux étudiants d'établir facilement l'équation de la vitesse d'une réaction chimique, de déterminer son ordre et les paramètres qui contrôlent cette vitesse comme la température.

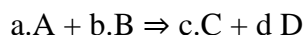
2.1. Définitions

La cinétique chimique est une branche de la chimie qui s'intéresse à l'étude des vitesses des réactions chimiques. La connaissance de cette vitesse est d'une grande importance sur le plan pratique, elle permet de déterminer le degré d'avancement, la durée et le rendement d'une réaction.

2.1.1. Vitesse de réaction

La vitesse d'une réaction est définie par **la variation de la concentration** d'un réactif ou d'un produit par rapport **au temps : (il s'agit d'une grandeur expérimentale)**

Soit la réaction chimique suivante :



(A, B) Réactifs et (C, D) Produits ; (a, b, c et d) coefficients.

La vitesse peut être exprimée par rapport aux réactifs ou par rapport aux produits selon l'équation suivante :

$$V = - 1/a \, d[A]/dt = - 1/b \, d[B]/dt = 1/c \, d[C]/dt = 1/d \, d[D]/dt$$

Cette vitesse est proportionnelle aux concentrations **des réactifs** : $V = k [A]^\alpha \times [B]^\beta$

Où **k** représente la constante de vitesse, caractéristique d'une réaction chimique. Elle dépend de la température = $f(T)$,

α : ordre partiel par rapport à A, β : ordre partiel par rapport à B et $(\alpha + \beta)$ ordre global de la réaction.

L'évolution de de la vitesse d'une réaction est fonction de la concentration de l'un des réactifs et aussi dépendante de l'ordre.

2.1.2. Ordre de la réaction :

Pour des réactions ne comportent qu'une seule étape, l'ordre de la réaction est généralement égal à la molécularité.

La molécularité d'une réaction est le nombre de molécules de réactifs impliquées dans une étape élémentaire. Une réaction peut-être unimoléculaire ($A \rightarrow B$ ou $A \rightarrow B + C$), bimoléculaire ($A + B \rightarrow AB$ ou $A + B \rightarrow C + D$) ou trimoléculaire ($A + B + C \rightarrow P$)

2.1.2.1. Ordre d'une réaction

Soit la réaction suivante : $a A \Rightarrow b P$

1. Réaction d'ordre zéro

L'expression de la vitesse correspondant à ce type d'ordre:

$$V = - 1/a \times d [A]/dt = k [A]^0 = k \Rightarrow d[A] = - a k dt \Rightarrow [A] = - a k t + [A]_0$$

Il est à déduire que pour une réaction d'ordre zéro la variation de la concentration du réactif A est une droite linéaire de pente négative:

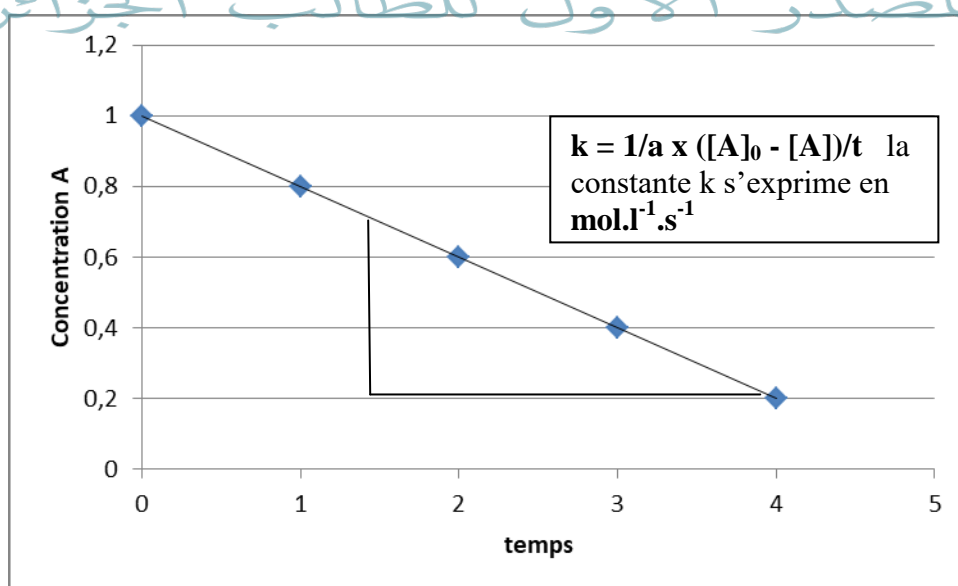


Figure 2.1. Variation de la concentration du réactif A en fonction du temps pour l'ordre zéro

Vérification de l'ordre zéro :

* On trace $[R] = f(t)$, si la relation correspond à une droite de pente négative, la réaction est d'ordre zéro.

Ou

* On calcule la constante de vitesse k à différents instants en utilisant l'Eq 01 : Si le rapport est constant, la réaction est d'ordre zéro.

Exemple : L'étude cinétique d'une réaction chimique a donné les résultats suivants :

A----- P où A est le réactif et P est le produit formé

Temps (secondes)	0	50	100	200
[A] (mol/l)	0.16	0.13	0.10	0.04

Montrer que la réaction est d'ordre zéro :

Méthode n°01 : Représentation graphique de $[A] = f(t)$ donne une droite de pente négative

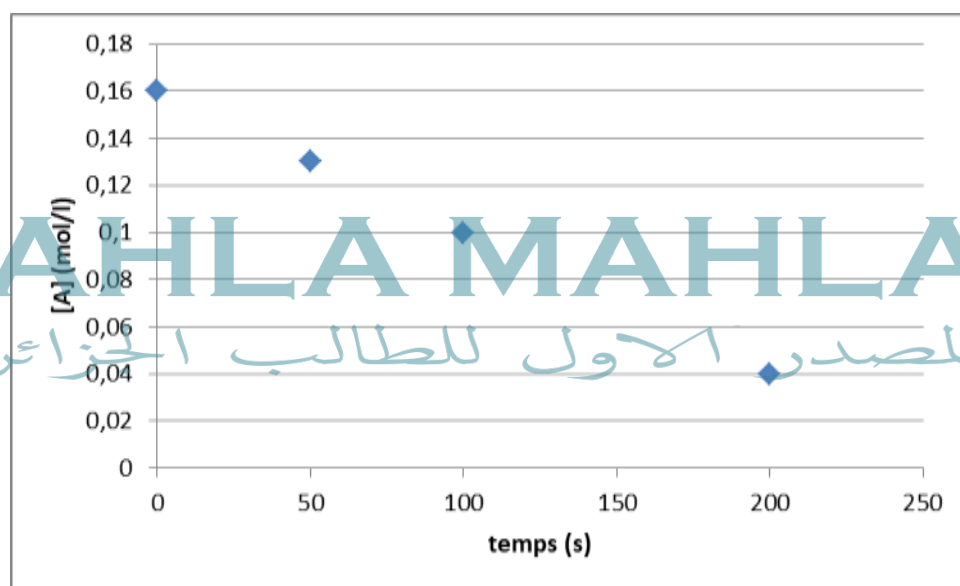


Figure 2.2. Variation de la concentration du réactif A en fonction du temps pour l'ordre zéro

Méthode 02 : On calcule la constante de vitesse k correspondant à l'ordre zéro à différents instants :

$$k = ([A]_0 - [A])/t$$

Temps (secondes)	0	50	100	200
[R] (mol/l)	0.16	0.13	0.10	0.04

k (mol.l ⁻¹ /s)	-	$= (0.16- 0.13)/50 =$ 0.0006	$= (0.16- 0.10)/100$ =0.0006	$= (0.16- 0.04)/200$ =0.0006
------------------------------	---	---------------------------------	---------------------------------	---------------------------------

Conclusion : la constante de vitesse k est la même quelque soit l'instant considéré ce qui correspond à une réaction d'ordre zéro.

2. Réaction d'ordre un

L'expression de la vitesse correspondant à ce type d'ordre:

$$V = - 1/a \times d [A]/dt = k [A]$$

L'intégration de cette equation entre l'instant $t= 0$ et l'instant t : $\int d[A]/ [A] = - a \int k dt$

donne $\ln [A] = - a k t + \ln [A]_0$ ou encore $\ln ([A] / [A]_0) = - a k t \Rightarrow k = (1/a.t) \times \ln ([A]_0/[A])$

k s'exprime en temps⁻¹

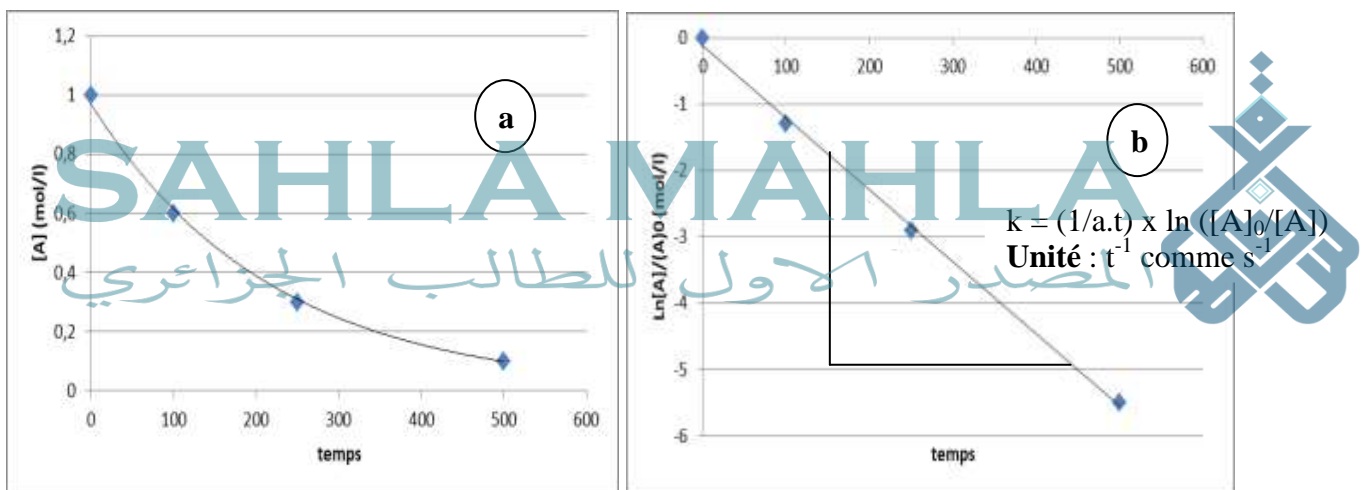


Figure 2.3. Tracé typique d'une réaction chimique d'ordre 1

(a): la concentration du réactif A en fonction de temps, fonction exponentielle

(b): $\ln ([A]/[A]_0)$ en fonction de temps: une droite de pente négative

Vérification de l'ordre 1 :

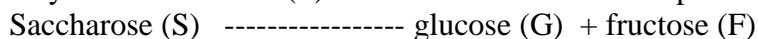
1. On trace $\ln ([A]/ [A]_0) = f (t)$, si la courbe est une droite de pente négative, la réaction est

d'ordre 1

2. On calcule $1/a. t (\ln ([A]_0/[A])$ pour différents instants t , si le rapport est constant alors la réaction est **d'ordre 1**.

Exemple :

La cinétique de l'hydrolyse du saccharose (S) a été étudiée à 25°C et un pH = 5 :



La concentration du saccharose (S) en fonction de temps est regroupée dans le tableau suivant :

temps (min)	0	100	250	500
[S] (mol/l)	0,400	0,346	0,278	0,194

1. Donner l'expression de la vitesse par rapport aux réactifs et aux produits.
2. Montrer que l'ordre de cette réaction est égal à 1.

Corrigé :

1. L'expression de la vitesse par rapport aux réactifs et aux produits:

$$V = - \frac{d[S]}{dt} = + \frac{d[G]}{dt} = + \frac{d[F]}{dt} = k \times [S]^{\alpha} \quad (\text{equation 1})$$

k: Constante de vitesse et α est l'ordre de la réaction

2. Pour montrer que la réaction est d'ordre on peut soit :

2.1. Tracer la courbe $S = f(\text{temps})$ qui est une fonction exponentielle décroissante ou la courbe $\text{Ln}[S] = f(\text{temps})$

temps (min)	0	100	250	500
[S] (mol/l)	0,400	0,346	0,278	0,194
$[S]/[S]_0$	1	0.865	0.695	0.485
$\text{Ln}([S]/[S]_0)$	0	-0.145	-0.364	-0.72

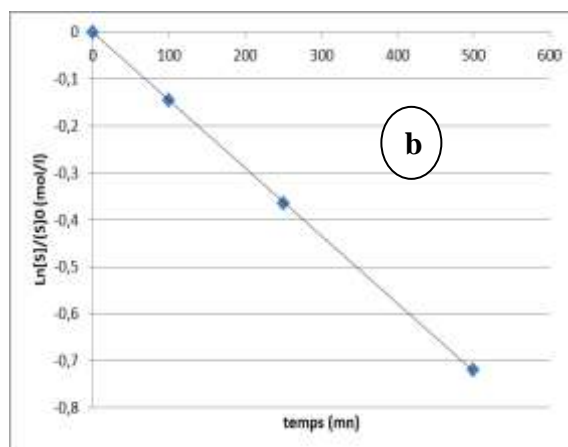
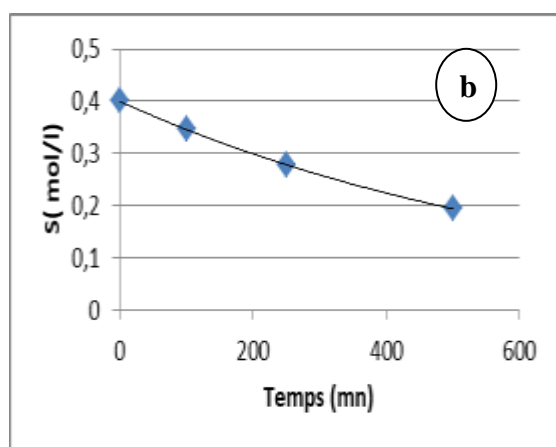


Figure 2.4. Variation de la concentration en saccharose en fonction du temps

(a): la concentration du Saccharose S en fonction de temps, fonction exponentielle

(b): $\text{Ln}([S]/[S]_0)$ en fonction de temps: une droite de pente négative

2.2. Calcul de la constante de vitesse k

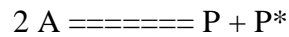
La constante de vitesse k représente la pente de la droite (b) :

$$k = (\ln S_0 - \ln S)/t = (\ln (S_0/S))/t$$

AN: quel que soit l'instant considéré $k=1.44 \times 10^{-3} \text{ mn}^{-1}$

3. Réaction d'ordre deux

Une réaction d'ordre 2 est bimoléculaire et peut s'écrire sous sa forme la plus simple :



P et P* sont des produits et A c'est un réactif.

L'expression de la vitesse correspondant à ce type d'ordre:

$$V = - 1/2 \times d[A]/dt = k [A]^2$$

L'intégration de cette equation entre l'instant $t= 0$ et l'instant t : $\int d[A]/ [A]^2 = - k \int dt$

$$\text{D'où } 1/[A]= 1/[A]_0 + k \times t$$

La courbe $1/[A]= f(t)$ est une droite de pente positive égale à la constant de vitesse k

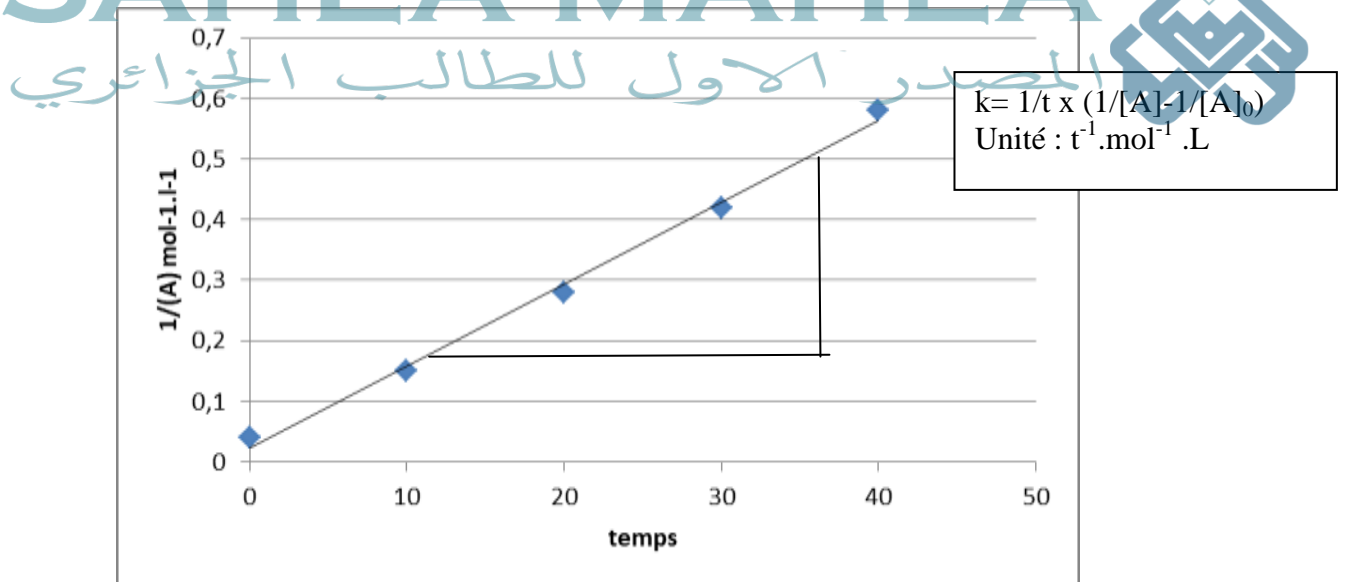


Figure 2.5. Variation de la concentration ($1/[A]$) du réactif en fonction du temps

Exemple

L'étude cinétique de la réaction de décomposition du bromure de nitrosyle NOBr en phase gazeuse:



A donné les résultats suivants :

Temps (sec)	0	6	11	15	20	25
[NOBr] mol/l	0.025	0.020	0.016	0.014	0.0125	0.010

Vérifier que la réaction est du deuxième ordre par rapport au bromure de nitrosyle puis déterminer la constante de vitesse de la réaction.

Corrigé : Pour que la cinétique de la réaction soit d'ordre 2, il faut que la courbe $1/[\text{NOBr}] = f(t)$ soit est une droite de pente positive :

Pour le verifier on complete tout d'abord le tableau par les rapports $1/[\text{NOBr}]$:

Temps (sec)	0	6	11	15	20	25
[NOBr] mol/l	0.025	0.020	0.016	0.014	0.0125	0.010
$1/[\text{NOBr}]$	40	50	62.5	71.43	80	100

La courbe $1/[\text{NOBr}]$ tracée sur excel est comme suit:

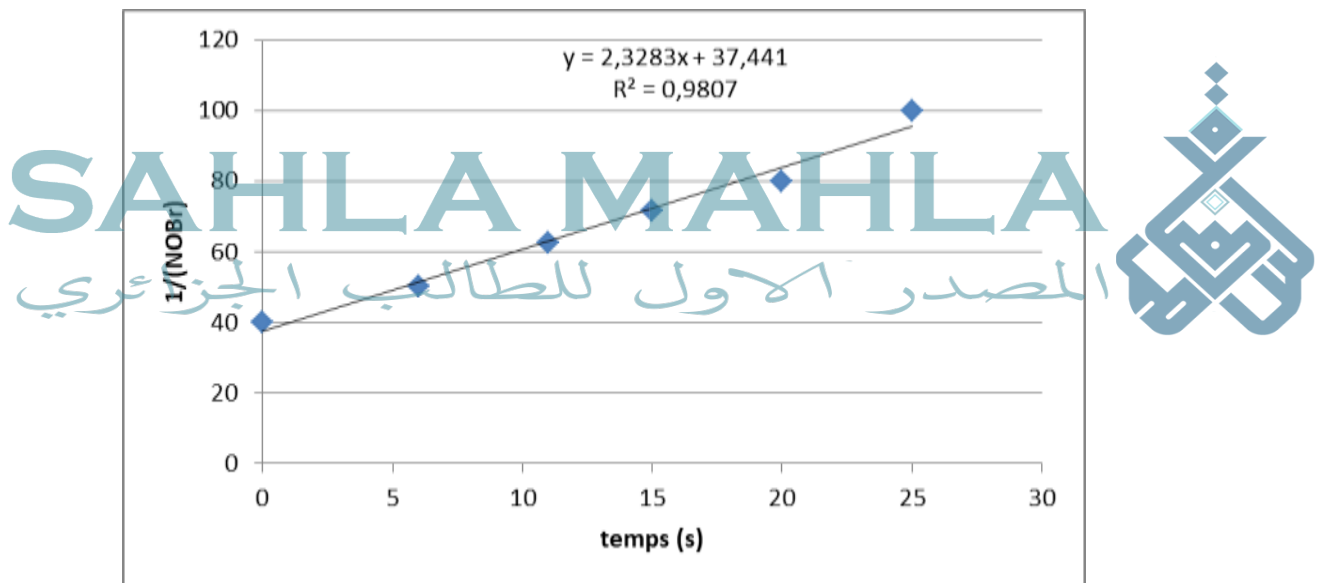


Figure 2.6. Variation de la concentration ($1/[\text{NOBr}]$) en fonction du temps

La pente de cette droite est égale à $k = 1/t \times (1/[A] - 1/[A]_0) = 1/25 \times (100 - 40) = 2 \text{ s}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{L}$.

4. Détermination de l'ordre d'une réaction

L'ordre d'une réaction chimique peut être déterminé à partir des données expérimentales exprimant la variation de la concentration du réactif A en fonction de temps. En effet, des

réactions chimiques sont réalisées à différentes concentrations en réactif A, à partir de chaque courbe la vitesse initiale est déterminée: cette vitesse est égale à la pente de la tangente à la courbe $[A] = f(\text{temps})$ au point $t=0$ (figure 2.6)

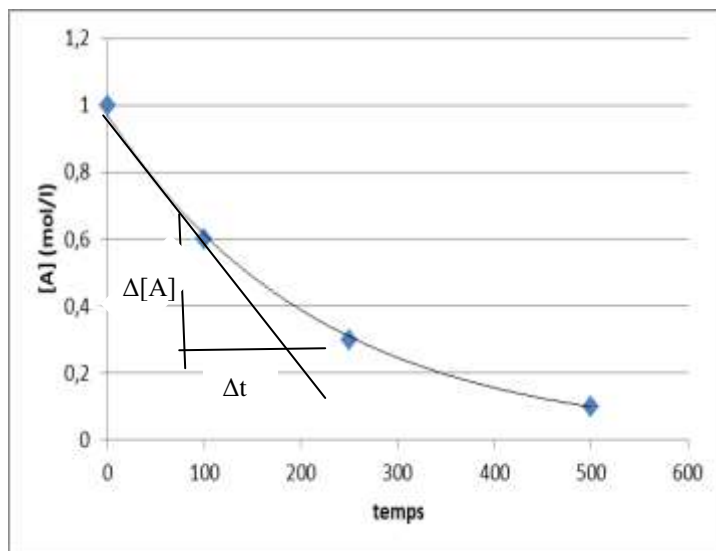


Figure 2.6. Détermination de la vitesse initiale d'une réaction chimique ($V_A = - \Delta[A]/\Delta t$)

A partir de l'expression générale de la vitesse $V_A = - d[A]/dt = \Delta[A]/\Delta t = k [A]^\alpha$

On établit la relation logarithmique: $\ln V_A = \ln k + \alpha \ln [A]$: **Relation de Van't Hoff**

La courbe $\ln V_A = f([A])$ où $[A]$ est la concentration initiale du réactif A, permet l'obtention d'une droite de pente égale à α (l'ordre de la réaction) et d'ordonnée à l'origine égale à $\ln k$ (figure 2.7):

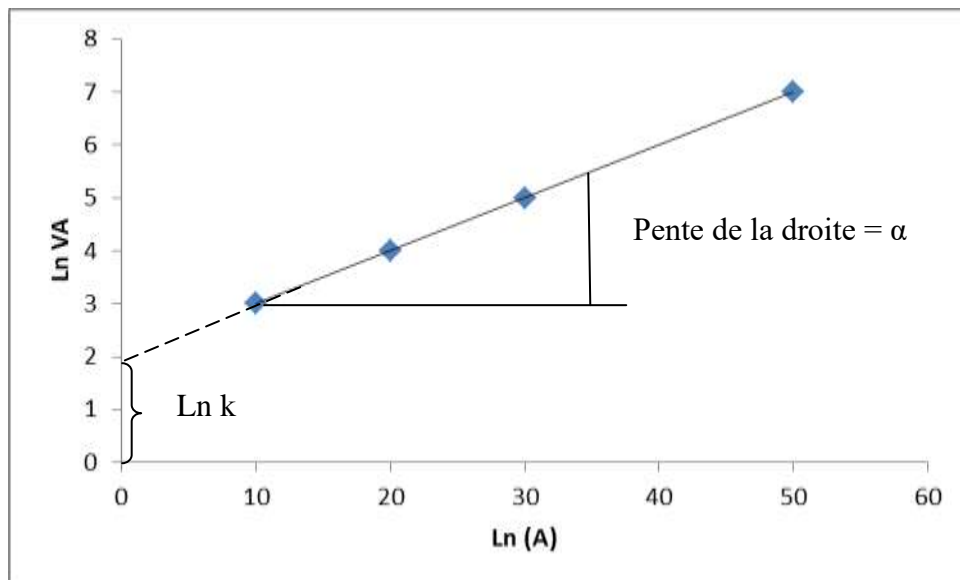


Figure 2.7.Détermination de l'ordre d'une réaction chimique

5. Temps de demi réaction (demi vie)

Le temps de demi vie d'une réaction chimique est le temps nécessaire $t_{1/2}$ pour que la concentration du réactif soit réduite de 50%.

L'expression de $t_{1/2}$ est fonction de l'ordre de la réaction chimique:

Tableau 01: expressions de temps de demi vie $t_{1/2}$

Ordre de la réaction	Expression de la concentration du réactif en fonction de temps	Expression de $t_{1/2}$
zéro	$[A] = -a k t + [A]_0$	$0.5 \times [A]_0 / k$
un	$[A] = [A]_0 \times \exp(-k t)$	$(\text{Ln } 2) / k$
deux	$1/[A] = 1/[A]_0 + k \times t$	$1/(k \times [A]_0)$

Remarque:

Les équations établis pour chaque ordre de réaction chimique sont exprimées à partir des concentrations des réactifs. Dans le cas où les réactifs sont des gaz il est plus facile de mesurer la pression plutôt que la concentration:

A partir de la loi des gaz parfait: $P.V = n.R.T$ on écrit: $n/V = [A] = P/R.T$

À $t=0$ on a $[A]_0 = P_0/R.T$ et à $t= t$ on a $[A] = P/R.T$

Tableau 02: expressions de la concentration et de la pression du réactif en fonction de temps

Ordre de la réaction	Expression de la concentration du réactif en fonction de temps	Expression de la Pression du réactif en fonction de temps
zéro	$[A] = - a k t + [A]_0$	$P = - a k RT t + P_0$
un	$[A] = [A]_0 \times \exp (-k t)$	$P = P_0 \times \exp (-k t)$
deux	$1/[A] = 1/[A]_0 + k \times t$	$1/P = 1/P_0 + (k/RT) \times t$

Exemple:

L'étude cinétique de la réaction de décomposition de l'azométhane à 327 °C:



A donné les résultats suivants :

Temps (sec)	0	10^{-3}	2.10^{-3}	3.10^{-3}	4.10^{-3}
P_A (mmHg)	8.21	5.74	4.00	2.80	1.96

Vérifier que la réaction est du premier ordre par rapport à l'azométhane puis déterminer la constante de vitesse de la réaction.

Corrigé : Pour que la cinétique de la réaction soit d'ordre 2, il faut que la courbe $\ln (P_A/P_0) = f(t)$ soit une droite de pente négative égale à la constante k :

A partir des résultats donnés on constate que P_0 est égale à 8.21 mmHg.

Temps (sec)	0	10^{-3}	2.10^{-3}	3.10^{-3}	4.10^{-3}
P_A (mmHg)	8.21	5.74	4.00	2.80	1.96
$\ln (P_A/P_0)$	0	-0.35	-0.72	-1.076	-1.43

La courbe $\ln (P_A/P_0) = f(t)$ tracée sur excel est comme suit:

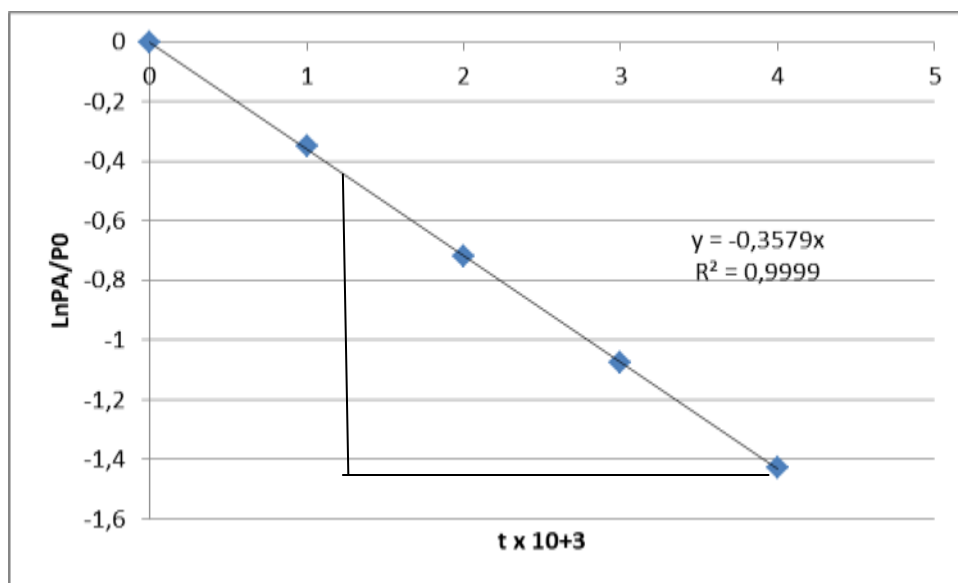


Figure 2.8. Variation de la pression du réactif A en fonction du temps

La pente de cette droite est égale à $k = 1/t \times \ln P_A/P_0 = 0.358 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$

6. Energie d'activation - Equation d'Arrhénius

La vitesse des réactions chimiques dépend de la température. Les études expérimentales sont donc généralement conduites à température constante. Généralement, la forme de la loi de vitesse ne change pas avec la température, seule la valeur de la constante de vitesse varie.

6.1. Loi d'Arrhénius

L'étude quantitative de la variation de la constante de vitesse k avec la température T a permis à Arrhenius d'établir en 1889 une équation qui porte son nom :

$$k = k_0 \exp(-E_a/RT) \quad (\text{forme exponentielle})$$

E_a : énergie d'activation en $\text{J} \cdot \text{mole}^{-1}$, c'est l'énergie à apporter pour amorcer la réaction chimique

R : Constante des gaz parfaits ($8.31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mole}^{-1}$)

T : température absolue en K

k_0 : cte

Cette équation

6.2. Détermination de l'Energie d'activation E_a

Principe :

Dans une première étape, la réaction chimique doit être réalisée à différentes températures, les données expérimentales serviront à la détermination des constantes de vitesses correspondantes. Après cette étape, il convient de s'assurer que la réaction considérée a bien un comportement d'Arrhenius (la courbe $\ln k$ en fonction de l'inverse de la température doit être une droite de pente négative) : $\ln k = \ln k_0 - E_a/RT$ (la forme linéaire). La pente de cette droite représente le rapport $-E_a/R$.

Cette même grandeur E_a peut-être calculée à partir de deux valeurs des constantes de vitesse (k_1, k_2) déterminées à deux températures T_1 et T_2 respectivement :

à une température $T = T_1$, $\ln k_1 = \ln k_0 - E_a/RT_1$

à une température $T = T_2$, $\ln k_2 = \ln k_0 - E_a/RT_2$

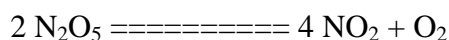
En faisant la différence entre ces deux équations, on peut écrire :

$$\ln(k_1/k_2) = E_a/R (1/T_2 - 1/T_1)$$

$$E_a = R \times [(T_1 \times T_2) / (T_1 - T_2)] \ln k_1/k_2$$

Exemple

L'étude cinétique de la réaction de décomposition de pentaoxyde d'azote N_2O_5 à différentes températures a donné les résultats suivants :



Température (°C)	25	35	55	65
$k (s^{-1}) \times 10^{+5}$	1.72	6.65	75	240

1. Déduire l'ordre de cette réaction,
2. Calculer l'énergie d'activation E_a

Corrigé :

1. La constante de vitesse k étant exprimée en s^{-1} , ce correspond à une cinétique d'ordre 1.
2. L'énergie d'activation est une grandeur qui figure dans l'équation d'Arrhénius :

$$k = k_0 \exp (- E_a/RT)$$

La linéarisation de cette équation donne : $\ln k = \ln k_0 - E_a/RT$

Pour calculer l'énergie d'activation on représente graphiquement la relation $\ln k = f(1/T)$.

Pour tracer cette courbe on construit le tableau des données nécessaires ($1/T$ et $\ln k$) :

Température (°C)	25	35	55	65
$T (K) = T(^{\circ}C) + 273$	298	308	328	338
$1/T$	$3.35 \cdot 10^{-3}$	$3.25 \cdot 10^{-3}$	$3.05 \cdot 10^{-3}$	$2.96 \cdot 10^{-3}$
$k (s^{-1}) \times 10^{+5}$	1.72	6.65	75	240
$\ln k$	-10.97	-9.62	-7.19	-6.03

La courbe $\ln k = f(1/T)$ tracée sur excel est comme suit:

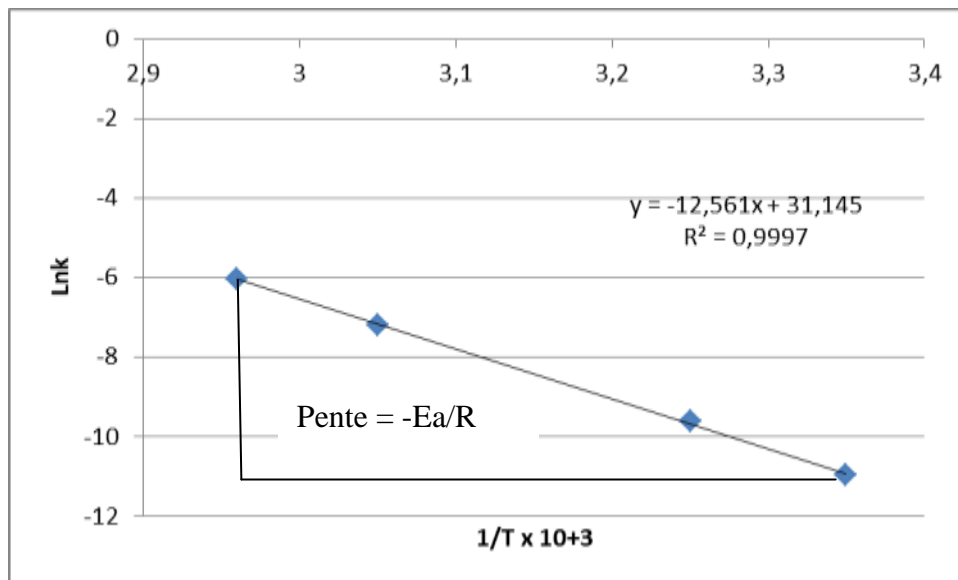


Figure 2.8. Variation de la constante de vitesse en fonction de la température

$$\text{Pente de cette droite} = -E_a/R = (-6,03 - (-10,97)) / (2,96 \cdot 10^{-3} - 3,35 \cdot 10^{-3}) = -12,66 \cdot 10^3$$

$$\text{D'où } E_a = 12,66 \cdot 10^3 \times R = 12,66 \cdot 10^3 \times 8,31 = 1,05 \cdot 10^5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

SAHLA MAHLA

المصدر الأول للطالب الجزائري
Chapitre 03
La thermodynamique Appliquée



La thermodynamique est une filière de la chimie physique qui traite les transferts d'énergie (chaleur et travail) qui accompagnent :

- Les changements d'état physique de la matière : solidification, vaporisation, fusion etc...
- Les réactions chimiques.

La thermodynamique est un outil indispensable pour :

- Evaluer l'énergie mise en jeu lors d'une réaction chimique,
- Connaître les conditions indispensables à la réalisation d'une transformation chimique,
- Distinguer ce qui est possible de ce qui ne l'est pas : prévoir l'évolution des systèmes chimiques (réversibles ou non).

Ce chapitre traitera les transferts d'énergie pendant les transformations chimiques, on parle donc de la thermochimie.

3.1 Définitions et Terminologie

3.1.1. Définition d'un système thermodynamique

Un système thermodynamique est une partie, qui va faire l'objet de l'étude thermodynamique, définie par une frontière qui le sépare du milieu extérieur.

En chimie le système est constitué par la ou les réactions chimiques. Hors système considéré constitué **le milieu extérieur** (entourage ou environnement). En effet, entre le système et son environnement peut avoir un échange (transfert) d'énergie (sous forme d'un travail W « implique une force » ou sous forme de chaleur Q « Température).

Les organismes vivants qui échangent d'énergie et de matière avec l'environnement sont typiquement un système thermodynamique.

Le Système thermodynamique peut-être :

- **Isolé** : aucun n'échange « ni énergie ni matière ».
- **Fermé** : échange de chaleur seulement (pas d'échange de matière),
- **Ouvert** : Echange de chaleur et de matière avec le milieu extérieur,

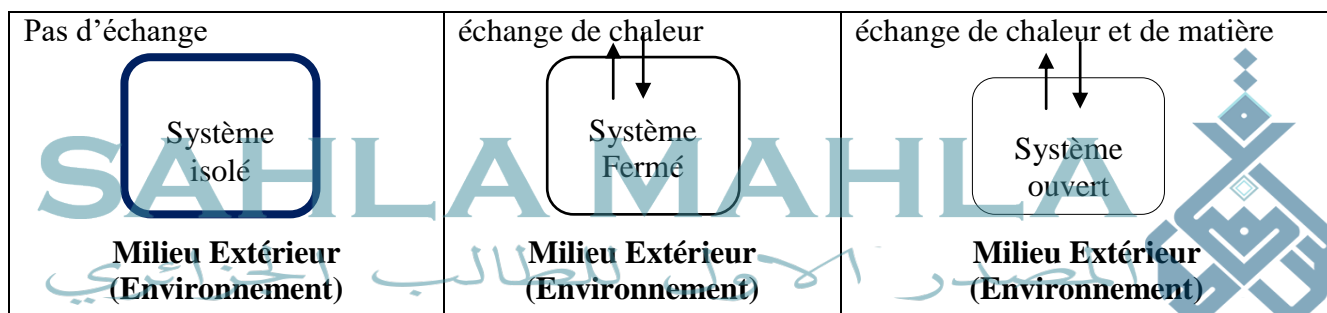


Figure 3.1. Les différents types de systèmes thermodynamiques

Exemples de systèmes thermodynamiques (eau comme matière stockée dans trois contenants)



Bouteille d'eau minérale: système fermé ; **Verre d'eau** : Ouvert et **la thermo à café** : système isolé

Le système peut-être en équilibre thermique ou chimique :

- Equilibre thermique : **Pas de différence** de température à l'intérieur du système et la température du système **est la même** que celle du milieu extérieur.
- Equilibre chimique : **pas de réaction chimique** à l'intérieur du système et **pas de transfert** de matière d'une partie du système vers une autre.

L'état d'équilibre thermodynamique d'un système est défini par des variables. Par exemple si le système est un fluide (liquide ou gaz) son état d'équilibre sera caractérisé par trois variables : Pression (P) ; Volume (V) et la température (T).

Ces variables sont souvent reliées par une équation comme celle des gaz parfaits :

$$PV = n R T$$

Où n est le nombre de mole ; R : constante des gaz parfaits (8.31 KJ/mol.K)

Les variables d'état ne sont pas toutes **indépendantes**, mais liées entre elles par des équations dites équations d'état. Dans l'équation des gaz parfaits chaque variable d'état dépend des autres variables :

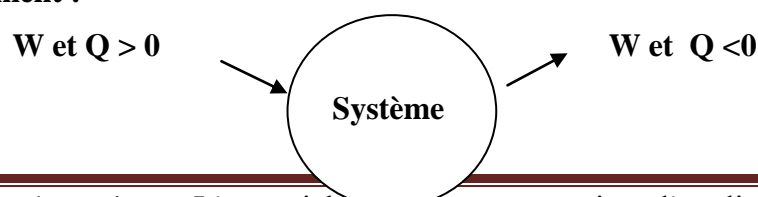
$$P = f(T, V) = n R T / V ; V = f(T, P) = n R T / P \text{ et } T = f(P, V) = PV / n R$$

3.1.2. Energie interne d'un système :

Chaque système (solide, liquide ou gazeux) est un ensemble de constituants tels des atomes, des molécules etc.... Ces particules à l'échelle microscopique sont toujours animées de mouvements incessants et aléatoires (agitation moléculaire); dite vibration pour les solides et agitation thermique pour les liquides et les gaz. A ces mouvements microscopiques est associé de l'énergie cinétique E_{ci} pour chaque particule. De plus, entre ces atomes peuvent exister des forces d'interaction (attraction et répulsion) aux quelles on associe une énergie potentielle E_{pi} pour chaque particule. A l'échelle microscopique, l'énergie interne (U) du système est définie comme la somme algébriques des énergies cinétiques E_{ci} et potentielles E_{pi} , de toutes les particules formant le système.

Un système dans un état donné est caractérisé par une certaine énergie dite **interne U** :

Par convention dans tous les calculs de thermodynamique, toute énergie (travail w ou chaleur Q) reçue par un système est comptabilisée positivement et toute énergie donnée par le système sera comptabilisée négativement :



3.2. Etude d'échange de travail W et de chaleur Q :

3.2.1. Premier principe de la thermodynamique (conservation d'énergie interne)

Enoncé du 1^{er} Principe : Ce principe précise que lorsqu'un système passe **d'un état initial A** à un état final B **la variation d'énergie interne $U_B - U_A$** est égale à l'énergie échangée avec le milieu extérieur sous forme de chaleur ou de travail :

$$\Delta U = U_B - U_A = W + Q$$

W : travail échangé par le système avec le milieu extérieur = $-\int_1^2 p dV$

Où p : Représente la pression et dV = variation de volume

C'est-à-dire l'énergie du système **se conserve en cours des transformations du système** (ne se dégrade pas) et elle est seulement transformée d'une forme d'énergie en une autre forme (équivalence des formes d'énergie).

- Si la transformation est réalisée à volume constant (transformation isochore) : **dV = 0 donc W = 0 D'où $Q_v = \Delta U$**

- Si la transformation est réalisée à température constante (transformation isotherme) :

Pour un gaz parfait : $P = n R T / V$ donc $W = - n R T \int dV/V = n R T \ln V_1/V_2$

- Si la transformation est réalisée à pression constante (transformation isobare)

$$W = -p(V_2 - V_1) = -p \Delta V \text{ d'où } \Delta U = -p \Delta V + Q$$

Alors $Q = \Delta U + p \Delta V = \Delta(U + pV)$, la somme $U + pV$ s'appelle enthalpie H

$$Q_p = \Delta H = H_{\text{final}} - H_{\text{initial}}$$

Convention de signe

Lors d'une transformation effectuée à pression constante, on a :

$$Q_p = \Delta H$$

Si $\Delta H > 0$ la transformation est endothermique

Si $\Delta H = 0$ la transformation est athermique

Si $\Delta H < 0$ la transformation est Exothermique

3.2.2. Enthalpie de formation

Définition : l'enthalpie de formation ΔH_f d'un composé, correspond à la variation d'enthalpie de formation de ce composé à partir d'éléments simples pris dans leur état le plus stable à P et T.

Remarques:

* Lorsque les constituants (réactifs et produits) sont pris à pression atmosphérique ($P = 1 \text{ atm}$) et à la température $T = 25 \text{ °C}$, on est dans les **conditions standards** :

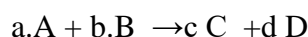
$\Delta H_f = \Delta H^\circ_f$: Enthalpie standard de formation

* $\Delta H_f(\text{composés simples}) = 0$ (par convention)

exemple: $\Delta H_f(\text{O}_2) = 0$, $\Delta H_f(\text{N}_2) = 0$, $\Delta H_f(\text{C(s)}) = 0$

3.2.3. Loi de HESS

Elle permet le calcul de la variation d'enthalpie d'une réaction chimique à partir des enthalpies de formation des différents constituants :



$$\Delta H_r = \Sigma \Delta H_f(\text{produits}) - \Sigma \Delta H_f(\text{réactifs}) \quad \text{LOI DE HESS}$$

$$\Delta H_r = [c. \Delta H_f(C) + d \Delta H_f(D)] - [a \Delta H_f(A) + b \Delta H_f(B)]$$

Ou bien $\Delta H^\circ_r = \Sigma \Delta H^\circ_f(\text{produits}) - \Sigma \Delta H^\circ_f(\text{réactifs})$

$$= [c. \Delta H_f(C) + d \Delta H_f(D)] - [a \Delta H_f(A) + b \Delta H_f(B)]$$

Exemple 01 : Trouver l'expression puis calculer l'enthalpie de la réaction du combustion de L'éthylène à 25 °C:



Données:

$\Delta H^\circ_f(\text{CO}_2(\text{g})) = -393,51 \text{ KJ/mol}$; $\Delta H^\circ_f(\text{H}_2\text{O}(\text{g})) = -241,8 \text{ KJ/mol}$ et $\Delta H^\circ_f(\text{C}_2\text{H}_4(\text{g})) = 52,49 \text{ KJ/mol}$.

Corrigé:

La loi de Hess donne:

$$\Delta H^\circ_r = [2 \Delta H^\circ_f(\text{CO}_2(\text{g})) + 2 \Delta H^\circ_f(\text{H}_2\text{O}(\text{g}))] - [\Delta H^\circ_f(\text{C}_2\text{H}_4(\text{g})) + 0]$$

$$\Delta H^\circ_r = [2(-393,51) + 2(-241,8)] - [52,49 + 0] = -787,02 - 52,49 = -839,51 \text{ KJ/mol}$$

$\Delta H^\circ_r < 0$ alors la réaction de combustion est exothermique

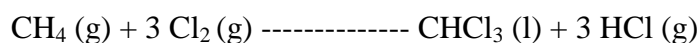
Pour un gaz parfait $PV = nRT$ parfait alors $\Delta H = \Delta U + \Delta(nRT)$

$$\Delta H = \Delta U + \Delta n RT$$

$$\Delta n = \sum n_f (\text{Produits}) - \sum n_i (\text{Réactifs})$$

Le Δn représente la variation du nombre de moles constituant la phase gazeuse uniquement :

Exemple :



$$\Delta n = [3 n_{\text{HCl}}] - [n_{\text{CH}_4} + 3 n_{\text{Cl}_2}] = 3 - (1+3) = -1 \text{ donc } \Delta H = \Delta U - RT$$

3.2.4. Loi de Kirchhoff

La loi de Kirchhoff permet de calculer l'enthalpie standard de réaction à la température T_2 , connaissant l'enthalpie standard de réaction à la température T_1 :

$$\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p \cdot dT$$

C_p : Capacité calorifique molaire (énergie thermique nécessaire pour élever de 1K la température d'une molécule gramme de substance ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) :

$$\Delta C_p = \sum C_p (\text{Produits}) - \sum C_p (\text{Réactifs})$$

Pour une réaction chimique de type : $a \text{A} + b \text{B} \text{ ===== } c \text{C} + d \text{D}$

$$\Delta C_p = [a C_p (\text{C}) + d C_p (\text{D})] - [a C_p (\text{A}) + b C_p (\text{B})]$$

Si C_p ne dépend pas de la température :

$$\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \Delta C_p (T_2 - T_1)$$

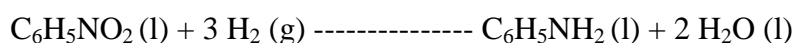
SAHLA MAHLA

المصدر الأول للطلاب الجزائري



Exemple

Soit à calculer à 97°C l'enthalpie de la réduction du nitrobenzène $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ par l'hydrogène :



On donne les enthalpies standard de formation des composés à 25°C et les chaleurs spécifiques molaires à pression constante des mêmes composés :

	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2 (\text{l})$	$\text{H}_2 (\text{g})$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 (\text{l})$	$\text{H}_2\text{O} (\text{l})$
$\Delta H_f (\text{KJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	16.53	0	33.76	-286.1
$C_p (\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$	$81.87 + 0.308 T$	$27.60 + 3.3 \cdot 10^{-3} T$	$113.6 + 0.270 T$	$72.54 + 9 \cdot 10^{-3} T$

Corrigé

$$\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p \cdot dT$$

Avec $T_2 = 97 + 273 = 370 \text{ K}$ et $T_1 = 25 + 273 = 298 \text{ K}$

Et

$$\Delta C_p = [C_p(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2) + 2 C_p(\text{H}_2\text{O})] - [C_p(\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2) + 3 C_p(\text{H}_2)]$$

Où encore

$$\Delta C_p = [(113.6 + 0.270 T) + 2 (72.54 + 9.10^{-3} T)] - [(81.78 + 0.308 T) + 3 (27.60 + 3.3 \cdot 10^{-3} T)]$$

$$\text{D'où } \Delta C_p = 94.01 - 0.0299 T$$

Appliquons la loi de Kirchhoff :

$$\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} (94.01 - 0.0299 T) \cdot dT$$

$$\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + 94.01 (T_2 - T_1) - 0.0299 (T_2^2 - T_1^2)/2$$

$$\Delta H_{T_1} = ?$$

La loi de Hess donne : $\Delta H_{T_1} = [\Delta H_f^\circ(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2) + 2 \Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O})] - [\Delta H_f^\circ(\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2) + 0]$

$$\text{AN } \Delta H_{T_1} = 33.76 - 2 \times 286.1 - 16.53 = -554.97 \text{ KJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta H_{T_2} = -554.97 + 10^{-3} \times 94.01 (370 - 298) - 0.0299 \cdot 10^{-3} (370^2 - 298^2)/2$$

$$\text{D'où } \Delta H_{T_2} = -548.92 \text{ KJ.mol}^{-1}$$

SAHLA MAHLA

المصدر الأول للطالب الجزائري



Tableau périodique des éléments

Numéro atomique: 80
 Nom de l'élément: Mercure
 Symbole de l'élément (en (Z) : aucun isotope stable)
 Masse atomique, basée sur ^{12}C : 200,59
 [] : nombre de masse de l'isotope le plus stable
 Exemple de possible notation pour ^{200}Hg
 Configuration électronique en $[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^{10} 6s^2$
 Propriétés: couleur et apparence de l'élément en pur

© 2013, 2014 Cengage - Arrière-pensée | www.cengage.com | www.prenhall.com

SAHLA MAHLA

المصدر الاول للطالب الجزائري

