

République Algérienne Démocratique et Populaire

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

UNIVERSITE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE d'ORAN -Mohamed Boudiaf



Faculté de Chimie

Département de Chimie Organique Industrielle

POLYCOPIÉ

LA REACTION CHIMIQUE

COURS ET APPLICATIONS

Thermochimie- Equilibres chimiques-Electrolytes-

Oxydo/réduction-Cinétique chimique

Préparé par

M^{me}. HADJ YUCEF née REFFAS Hasnia

Maitre de Conférences B, à L'USTOMB

Année universitaire : 2017/2018

*« N'essayez pas de devenir un homme qui a du succès.
Essayez de devenir un homme qui a de la valeur ».*

Albert Einstein

« Dans la vie, rien n'est à craindre, tout est à comprendre ».

Marie Curie

Avant-propos

La réaction chimique constitue une partie fondamentale de la chimie. C'est une séquence de ruptures suivie de recompositions de liaisons chimiques entre atomes appartenant à des corps purs simples ou composés. Elle s'intéresse à la description et à la modélisation des transformations chimiques.

Le présent polycopié, destiné aux étudiants du premier cycle universitaire, est réparti en six chapitres décrivant les différents aspects de la réaction chimique.

Le premier chapitre traite les notions de base dont l'acquisition est indispensable à toute étude d'un processus chimique. Les deux chapitres qui suivent sont consacrés à la thermochimie et aux équilibres chimiques afin de formuler les principes thermodynamiques fondamentaux permettant de comprendre l'évolution de la réaction chimique jusqu'à l'état d'équilibre. Un quatrième chapitre est ensuite réservé aux électrolytes permettant de comprendre le phénomène de dissociation ionique, et qui joue un rôle essentiel dans les réactions en solution. Les réactions d'oxydo-réduction faisant intervenir un échange d'électrons entre les atomes qui leur donne des propriétés caractéristiques, seront traitées dans le cinquième chapitre. Enfin, le dernier chapitre est dédié à la cinétique chimique qui permet d'introduire le facteur temps dans le déroulement d'une réaction chimique.

Chaque chapitre offre un cours auquel s'ajoutent de nombreux exercices d'applications résolus, de façon à permettre à l'étudiant d'une part d'assimiler le cours, et d'autre part de tirer le maximum de profit de chaque exercice.

Ainsi, nous souhaitons que ce document constitue un outil fort utile pour l'apprentissage des différents aspects de la réaction chimique et rendra service à tous ses lecteurs quel que soit le but de leurs études.

PLAN DU COURS

CHAPITRE I : INTRODUCTION A L'ETUDE DE LA REACTION CHIMIQUE

1. Quantités chimiques
 - A. Numéro atomique
 - a) Numéro atomique Z
 - b) Isotopes
 - B. Masse atomique
 - C. Isotopes
 - D. Eléments naturels
 - E. Mole
 - F. Formules moléculaires
 - G. Formules brutes
 - H. Masse équivalente
 - I. Concentration des solutions
 - a) Expression chimique des concentrations
 - b) Expression physique des concentrations
2. Stœchiométrie d'une réaction chimique
 - A. Equation chimique
 - B. Equilibrage des équations
3. Degré d'oxydation
 - A. Echelle d'électronégativité
 - B. Changement du degré d'oxydation
4. Applications

CHAPITRE II : THERMOCHIMIE

1. Réaction chimique et énergie
 - A. Energie interne U
2. Premier principe
 - A. Enthalpie
 - B. Capacité calorifique
 - C. Enthalpie de vaporisation, conditions standard
 - D. Fusion et sublimation
 - E. Enthalpies de changement d'état
 - F. Additivité des enthalpies

PLAN DU COURS

G. Enthalpies de réaction

H. Loi de Hess

I. Enthalpies standard de formation

J. Lois de Kirchhoff

K. Entropie

a) Définition statistique de l'entropie

b) Entropie et désordre

3. Deuxième principe

A. Enthalpie libre

a) Enthalpie libre de réaction

b) Enthalpie libre et équilibre

4. Applications

CHAPITRE III : EQUILIBRES CHIMIQUES

1. Réversibilité d'une réaction

2. Enthalpie libre

A. Enthalpie libre dans un mélange

B. Potentiel chimique et activité

C. Mélanges non-idéaux

D. Quotient réactionnel

3. Constante d'équilibre

A. Influence de la température

B. Influence de la pression

4. Loi d'action de masses

A. Equilibre hétérogène gaz-solide

B. Equilibres ioniques hétérogène liquide-solide et homogène liquide

C. Coefficients d'activité

5. Règle des phases

6. Applications

CHAPITRE IV : LES ELECTROLYTES

1. Equilibre acide-base (Aspect qualitative)

A. Théories des acides et des bases

PLAN DU COURS

a) Théorie d'Arrhenius

- Acides et bases forts et faibles
- Oxydes amphotères
- Neutralisation

b) Théorie de Brønsted-Lowry

- B. L'eau amphiprotique
- C. Dissociation de l'eau
- D. Acides et bases conjugués
- E. Constante d'acidité
- F. Constante de basicité
- G. Constantes d'ionisation
- H. La "bascule" conjuguée
- I. Couples acide-base conjugués
- J. Notion de pH

a) Echelle de pH

b) pH et pOH

- K. Degré d'ionisation / de protonation
 - L. Hydrolyse des ions basiques
 - M. Hydrolyse des ions acides
 - N. Acides et bases polyprotiques
 - O. Ionisations partielle et globale
 - P. pKa d'acides polyprotiques
2. Equilibre acide-base (Aspect quantitative : Calcul du *pH*)
- A. pH d'une solution d'un acide fort
 - B. pH d'une solution d'une base forte
 - C. pH d'une solution d'un acide faible
 - D. pH d'une solution d'une base faible
 - E. pH d'un mélange d'un acide faible et de sa base conjuguée
 - F. Solutions tampons
 - G. pH d'une solution de deux couples acide-base différents
3. Equilibre acide-base (Aspect quantitative : Titrage acide-base)
- A. Titrage acide-base
 - B. Indicateurs acide-base colorés

PLAN DU COURS

- C. Choix d'un indicateur coloré
- D. Titration d'un acide fort
- E. Titration d'un acide faible
- F. Titration d'une base forte
- G. Titration d'une base faible
- H. Titration d'un acide polyprotique
- I. Effet de la température
- 4. Complexation et solubilité des composés ioniques
 - A. Complexes
 - a) Définitions
 - b) Équilibres de complexation
 - B. Solubilité-composés très peu solubles
 - a) Solution saturée, solubilité et équilibre de solubilité
 - b) Composés peu solubles et produit de solubilité
 - c) Relation entre produit de solubilité et solubilité
 - d) Déplacement de l'équilibre de solubilité
 - e) Cas des hydroxydes métalliques
- 5. Applications

CHAPITRE V : LES REACTIONS D'OXYDO-REDUCTION

- 1. Oxydo-réduction
 - A. Définition
 - B. Demi-réactions
 - C. Équilibrage des équations rédox
 - D. Anode et cathode métalliques
 - E. Demi-piles
 - F. Cellule galvanique
 - G. Force électromotrice d'une pile
 - H. Potentiel standard d'un couple rédox
 - I. L'électrode standard à hydrogène (SHE)
 - J. Série électrochimique
 - K. Prédiction du sens d'une réaction rédox
 - L. Combinaison de potentiels de demi-réactions

PLAN DU COURS

2. Equation de Nernst

- A. Potentiel standard et constante d'équilibre
- B. Potentiel d'oxydo-réduction ou potentiel d'électrode-équation Nernst
- C. Variation du potentiel avec le pH

3. Titrages rédox

- A. Dosage par oxydo-réduction
- B. Courbe de titrage rédox
- C. Méthodes de titrage

4. Electrolyse

- A. Définition
- B. Tension d'électrolyse
- C. Loi de l'électrolyse de Faraday

5. Applications

CHAPITRE VI : CINETIQUE CHIMIQUE

1. Equations cinétiques

- A. Vitesse d'une réaction
- B. Vitesse instantanée
- C. Loi de vitesse
- D. Réactions élémentaires
- E. Molécularité et ordre d'une réaction
 - a) *Etape cinétiquement déterminante*
 - b) *Réactions d'ordre nul*
 - c) *Réaction de premier ordre*
 - d) *Réaction de deuxième ordre*
 - e) *Réaction d'ordre n*
 - f) *Réactions de pseudo-premier ordre*
 - g) *Réactions équilibrées*

2. Méthodes expérimentales pour la détermination de l'ordre d'une Réaction

- A. Méthode d'isolement d'Ostwald
 - a) *Méthode par intégration*
 - b) *Méthode différentielle (Van't Hoff)*
- B. Méthode des temps de demi-réaction

PLAN DU COURS

C. Mesure des variations de concentrations

a) *La spectrophotométrie*

b) *les dosages chimiques*

3. Contrôle cinétique

A. Le complexe activé

B. Energie d'activation

C. Théorie des collisions

D. Loi d'Arrhenius

- *Dépendance de la température*
- *Exemples de valeurs numériques*

4. Catalyse

A. Catalyseur d'une réaction

B. Catalyse homogène

C. Catalyse hétérogène

D. Hydrogénation catalytique

a) *Hydrogénation catalytique des acides gras*

b) *Pot catalytique*

5. Applications

SOMMAIRE

CHAPITRE I : INTRODUCTION A L'ETUDE DE LA REACTION CHIMIQUE

1. Quantités chimiques.....	1
2. Stœchiométrie d'une réaction chimique.....	5
3. Degré d'oxydation.....	7
4. Applications.....	8

CHAPITRE II : THERMOCHIMIE

1. Réaction chimique et énergie.....	23
2. Premier principe.....	24
3. Deuxième principe.....	32
4. Applications.....	35

CHAPITRE III : EQUILIBRES CHIMIQUES

1. Réversibilité d'une réaction.....	39
2. Enthalpie libre.....	40
3. Constante d'équilibre.....	42
4. Loi d'action de masses.....	44
5. Règle des phases.....	46
6. Applications.....	47

....

CHAPITRE IV : LES ELECTROLYTES

1. Equilibre acide-base (Aspect qualitative).....	53
2. Equilibre acide-base (Aspect quantitative : Calcul du pH).....	65
3. Equilibre acide-base (Aspect quantitative : Titrage acide-base).....	69
4. complexation et solubilité des composés ioniques.....	77
5. Applications.....	81

CHAPITRE V : LES REACTIONS D'OXYDO-REDUCTION

1. Oxydo-réduction.....	113
2. Equation de Nernst.....	120
3. Titrages rédox.....	123
4. Electrolyse.....	125
5. Applications.....	127

SOMMAIRE

CHAPITRE VI : CINÉTIQUE CHIMIQUE

1. Equations cinétiques.....	138
2. Méthodes expérimentales pour la détermination de l'ordre d'une réaction.....	146
3. Contrôle cinétique	149
4. Catalyse.....	153
5. Applications.....	158

CHAPITRE I

INTRODUCTION A L'ETUDE DE LA REACTION CHIMIQUE

1. Quantités chimiques
2. Stœchiométrie d'une réaction chimique
3. Degré d'oxydation
4. Applications

1. Quantités chimiques

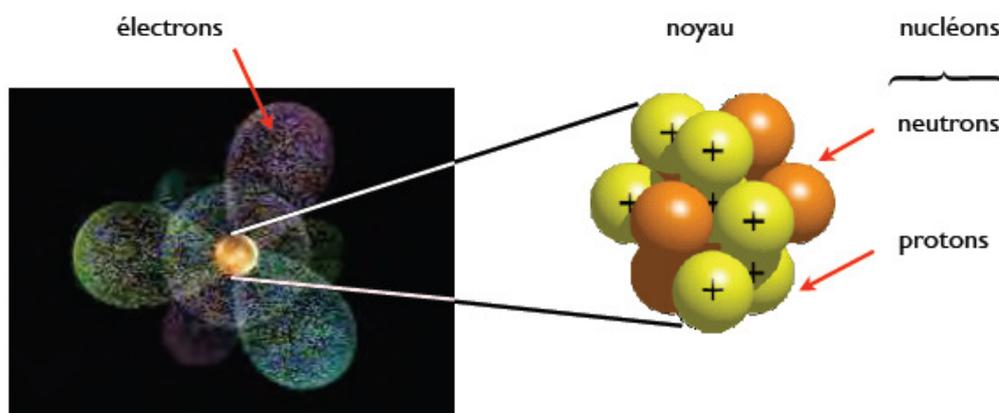
A. Numéro atomique

a) Numéro atomique Z = nombre de protons du noyau.

Comme l'atome est globalement de charge nulle, Z est aussi le nombre d'électrons.

b) Isotopes: Atomes de même numéro atomique différant uniquement par le nombre de neutrons du noyau.

Les propriétés chimiques des isotopes, qui dépendent des électrons, restent identiques.



B. Masse atomique

Particule	Symbole	Charge*	Masse / g
électron	e^-	-1	9.109×10^{-28}
proton	p	+1	1.672×10^{-24}
neutron	n	0	1.675×10^{-24}

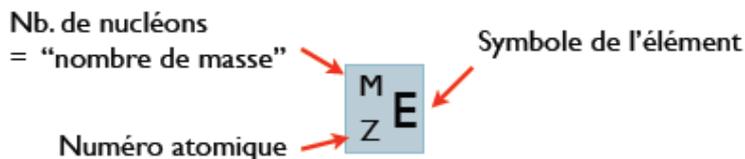
* charges données en multiples de la charge élémentaire du proton
 $q_e = 1.602 \times 10^{-19}$ Coulomb.

La masse des électrons est 1837 fois plus faible que celle des nucléons

⇒ masse de l'atome $\approx \Sigma$ masses des nucléons.

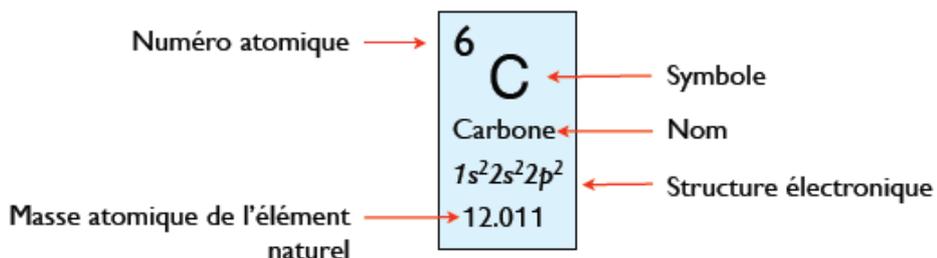
On définit l'**unité de masse atomique [u.m.a., ou Dalton Da]** (masse atomique relative) comme étant 1/12 de la masse atomique de l'isotope ^{12}C du carbone.

C. Isotopes



Noyau	Abondance naturelle [% atomique]	Masse [u.m.a.]
^1_1H	99.985	1.00783
^2_1H	0.015	2.01410
$^{12}_6\text{C}$	98.90	12.00000
$^{13}_6\text{C}$	1.10	13.00335
$^{16}_8\text{O}$	99.762	15.99491
$^{17}_8\text{O}$	0.038	16.99913
$^{18}_8\text{O}$	0.200	17.99916

D. Eléments naturels



Masse atomique de l'élément naturel = masse moyenne des isotopes de l'élément dans leur abondance naturelle.

Exemple :

le carbone se trouve dans la nature à raison de 98.90 % sous la forme isotopique ^{12}C , de masse atomique $M = 12.00000$ (par définition), et à 1.10 % sous la forme isotopique ^{13}C ($M = 13.00335$). L'abondance de l'isotope radioactif ^{14}C est négligeable ($1.2 \times 10^{-12} \%$).

La masse atomique moyenne de l'élément naturel est donc de

$$M = 12.00000 \times 0.9890 + 13.00335 \times 0.0110 = 12.01104$$

E. Mole

Une **mole** d'atomes d'un élément est définie comme étant la quantité de substance contenant le même nombre d'atomes que 12 g exactement de ^{12}C pur.

Ce nombre est appelé **nombre d'Avogadro** N_A . Sa valeur, déterminée expérimentalement par Perrin (pour la 1ère fois en 1908), est $N_A = 6.023 \times 10^{23}$.

Masse de 1 mole d'atomes $^{12}\text{C} = N_A \times$ masse de 1 atome $^{12}\text{C} = N_A \times 12 \text{ u.m.a.} = 12 \text{ g}$.

$1 \text{ u.m.a} = 1 \text{ Da} = (1/N_A) \text{ g} = (1/6.023 \times 10^{23}) \text{ g} = 1.660 \times 10^{-24} \text{ g}$

La masse en grammes d'une mole d'atomes d'un élément est égale à la masse atomique.

Une mole d'atomes est souvent appelée **atome-gramme**. La masse atomique M a donc pour unité des grammes par mole [g/mol] ou grammes par atome-gramme



Amedeo Avogadro
(1776-1856)



Jean-Baptiste Perrin
(1870-1942)
Nobel 1926

F. Formules moléculaires

La formule chimique d'une molécule indique le nombre d'atomes n_i de chaque élément E_i la composant.

Une molécule contenant plusieurs atomes a évidemment pour masse la somme des masses des atomes qui la composent. On définit la **masse moléculaire (ou masse molaire)** comme étant la somme $M = \sum M_i (E_i) \times n_i$ de la masse atomique M_i de chaque élément E_i la composant, multipliée par le nombre n_i d'atomes de cet élément présents dans la molécule.

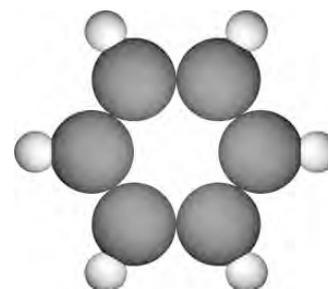
Une mole du composé contient $n_i \times N_A$ atomes de chacun des éléments E_i . Cette quantité de matière contient donc également N_A molécules.

Exemple:

Le benzène, de formule C_6H_6 , a une masse molaire :

$$M = 6 \times 12.011 + 6 \times 1.008 = 78.114 \text{ [g/mol]}.$$

78.114 g de benzène contiennent N_A molécules.



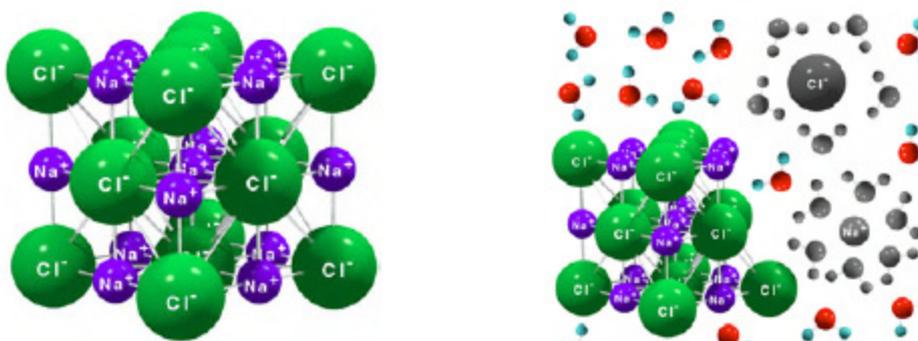
G. Formules brutes

Dans le cas de composés ioniques ou de certains solides, on ne peut pas donner la formule d'une molécule de composé. Il faut donc se contenter d'une formule indiquant le nombre relatif d'atomes (ou de ions) de chacun des éléments.

Si les indices n_i représentent l'ensemble le plus petit possible de nombres entiers, la formule est appelée **formule brute** ou **formule-unités**.

La masse molaire de tels composés est donc la masse d'une mole de formule brute. Une mole contiendra N_A formules-unités.

Exemple: Le chlorure de sodium a pour formule brute NaCl. Il est impossible d'isoler une molécule de sel dans le solide ou en solution.



H. Masse équivalente

Certains problèmes peuvent être simplifiés par l'utilisation du concept de **masse équivalente** au lieu de la masse atomique ou moléculaire. La masse équivalente est la fraction de la masse de l'ion ou de la molécule qui correspond à une unité définie relative à une réaction chimique particulière. Son unité est l'**équivalent-gramme**.

Ce concept est utile dans deux types de réaction: les réactions acide-base et les réactions d'oxydo-réduction, que nous verrons plus loin.

Exemple: Un composé de formule brute **A** réagit avec deux formules-unités **B** pour donner deux formules-unités du produit **C**: $A + 2B \rightleftharpoons 2C$

On peut définir un **équivalent** pour cette réaction égal à une mole de **B**.

Une mole de **A** correspondra donc dans ce cas à **2** équivalents réactifs.

Un équivalent-gramme de **A** réagira complètement avec **2** équivalents-gramme de **B** pour produire **2** équivalents-gramme de **C**.

I. Concentration des solutions

a) Expression chimique des concentrations

1) La **molarité** (C_M) d'une solution est le rapport du nombre de moles du soluté dans un volume (exprimé en litres) de solution.

Attention! Le volume n'est généralement pas conservé pendant la dissolution du soluté.

L'unité de molarité est la mole par litre [**mol/l**]. On la représente par le symbole **M** :

1 M = 1 mol/l. Certains sous-multiples comme mM (10^{-3} M) et μ M (10^{-6} M) sont souvent utilisés en pratique.

2) La **normalité** (**N**) d'une solution est le nombre d'équivalents-grammes de soluté contenus dans un litre de solution. Cette mesure de la concentration est indissociable d'une réaction chimique particulière (réaction acide-base ou d'oxydo-réduction) qui est implicitement considérée.

L'unité de normalité est l'équivalent-gramme par litre, représenté par le symbole **N** :

1 N = 1 eg/l. Compte tenu de la définition de la masse équivalente, la normalité d'une solution sera toujours un multiple entier (1, 2, 3, ...) de sa molarité.

3) La **molalité** d'une solution, dont l'unité est représentée par le symbole **m**, est le nombre de moles de soluté par kilogramme de solvant. La molalité (**m**) ne peut pas être calculée à partir de la molarité (**M**) ou de la normalité (**N**) à moins de connaître la densité de la solution.

Cette concentration a l'avantage de ne pas dépendre du volume de la solution et donc de la température et de la pression.

4) La **fraction molaire** x_A d'un constituant **A** d'une solution est le rapport du nombre de moles de ce constituant au nombre total de moles de tous les constituants de la solution. La somme des fractions molaires de tous les constituants d'une solution est **1**.

b) Expression physique des concentrations

Les expressions physiques des concentrations emploient la masse des substances plutôt que leurs nombres de moles.

Exemples:

- Masse de soluté par unité de volume de solution (g/l)
- Composition donnée en % **en masse** : Nb. de grammes de soluté pour 100 g de solution
- Masse de soluté par masse de solvant.

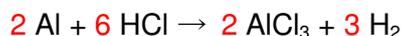
2. Stœchiométrie d'une réaction chimique

A. Equation chimique

Une réaction chimique est un processus par lequel des éléments ou des composés (les réactifs) interagissent en brisant et/ou en créant des liaisons inter-atomiques, ou encore en échangeant des électrons, de sorte à aboutir à la formation de produits.

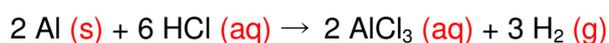
Réactifs → Produits

En plus de l'information qualitative sur l'identité des réactifs et produits, l'équation chimique livre également des données quantitatives. Par exemple:



Les nombres qui multiplient les formules chimiques entières dans l'équation sont appelés **coefficients stoechiométriques** – du grec **στοιχείον** (stoikheion, élément) et **μέτρον** (metron, la mesure) –. *Ceux-ci* indiquent les nombres relatifs de moles de réactifs et des produits qui participent à la réaction.

L'équation peut également donner l'état physique des réactifs et des produits, en utilisant les abréviations (s) pour solide, (l) pour liquide, (g) pour gaz et (aq) pour solution aqueuse:

**B. Equilibrage des équations**

L'équilibrage de l'équation chimique (l'ajustement des coefficients stoechiométriques) à partir de l'équation qualitative doit prendre en compte:

- la conservation du nombre de chacun des atomes impliqués (en l'absence de réaction nucléaire, les atomes ne sont ni créés ni détruits pendant la réaction)
- la conservation de la charge électrique totale et donc du nombre d'électrons.

Dans le cas de réactions d'oxydo-réduction (échange d'électrons) un bilan des **degrés d'oxydation** des éléments est à prendre en compte pour satisfaire la conservation de la charge. Ce concept sera introduit plus loin.

L'équation chimique est un outil simple pour décrire qualitativement et quantitativement une réaction chimique. Toutefois, on notera qu'elle ne donne aucune information quant à

- la cinétique de la réaction
- le mécanisme de la réaction
- les conditions (température, pression, concentration, solvant, ...) dans lesquelles la réaction se déroule.
- la structure des réactifs et des produits.

3. Degré d'oxydation

Le **degré d'oxydation** ou **nombre d'oxydation** d'un atome dans une combinaison chimique est une charge arbitraire assignée à l'atome à partir des règles suivantes:

- 1) Dans les composés ioniques binaires, le degré d'oxydation est égal à la charge par atome.
- 2) Dans les composés covalents, les électrons participant à la liaison ne sont pas complètement transférés d'un atome à l'autre mais se partagent entre les atomes liés. Toutefois, par convention, on attribue chaque électron de la liaison à un atome particulier:
 - Si les atomes sont identiques, on attribue la moitié des électrons de la liaison à chacun des atomes.
 - Si les atomes sont différents, tous les électrons de la liaison sont attribués arbitrairement à celui des atomes qui possède la plus grande **électronégativité**.

L'électronégativité est définie comme étant la propriété d'un atome à attirer à lui les électrons d'une liaison. Plus la différence d'électronégativité sera grande entre deux atomes liés et plus la liaison sera polarisée et aura un caractère ionique.

Les éléments les plus électronégatifs dans l'ordre d'électronégativité décroissante sont :

F > O > N > Cl. Le carbone C est plus électronégatif que H. Les métaux sont moins électronégatifs que les non-métaux.

A. Echelle d'électronégativité

Element name → Mercury
 Symbol → Hg
 Atomic # → 80
 Avg. Mass → 200.59
 Electronegativity → 1.9

1 H 1.01 2.1	2 He 4.00																	
3 Li 6.94 1.0	4 Be 9.01 1.5											5 B 10.81 2.0	6 C 12.01 2.5	7 N 14.01 3.0	8 O 16.00 3.5	9 F 19.00 4.0	10 Ne 20.18	
11 Na 22.99 0.9	12 Mg 24.31 1.2											13 Al 26.98 1.5	14 Si 28.09 1.8	15 P 30.97 2.1	16 S 32.07 2.5	17 Cl 35.45 3.0	18 Ar 39.95	
19 K 39.10 0.8	20 Ca 40.08 1.0	21 Sc 44.96 1.3	22 Ti 47.88 1.5	23 V 50.94 1.6	24 Cr 52.00 1.6	25 Mn 54.94 1.5	26 Fe 55.85 1.8	27 Co 58.93 1.8	28 Ni 58.69 1.8	29 Cu 63.55 1.9	30 Zn 65.39 1.6	31 Ga 69.72 1.6	32 Ge 72.61 1.8	33 As 74.92 2.0	34 Se 78.96 2.4	35 Br 79.90 2.8	36 Kr 83.80 3.0	
37 Rb 85.47 0.8	38 Sr 87.62 1.0	39 Y 88.91 1.2	40 Zr 91.22 1.4	41 Nb 92.91 1.5	42 Mo 95.94 1.8	43 Tc (98) 1.9	44 Ru 101.07 1.9	45 Rh 102.91 2.2	46 Pd 106.42 2.2	47 Ag 107.87 1.9	48 Cd 112.41 1.7	49 In 114.82 1.7	50 Sn 118.71 1.8	51 Sb 121.76 1.9	52 Te 127.60 2.1	53 I 126.90 2.5	54 Xe 131.29 2.6	
55 Cs 132.91 0.7	56 Ba 137.33 0.9	57-70 *lanthanides	71 Lu 174.97 1.1	72 Hf 178.49 1.3	73 Ta 180.95 1.5	74 W 183.84 1.7	75 Re 186.21 1.9	76 Os 190.23 2.2	77 Ir 192.22 2.2	78 Pt 195.08 2.2	79 Au 196.87 2.4	80 Hg 200.59 1.9	81 Tl 204.38 1.8	82 Pb 207.20 1.8	83 Bi 208.98 1.8	84 Po (209) 2.0	85 At (210) 2.2	86 Rn (222) 2.4
87 Fr (223)	88 Ra (226)	89-102 **actinides	103 Lr (262)	104 Rf (261)	105 Db (262)	106 Sg (263)	107 Bh (262)	108 Hs (265)	109 Mt (266)	110 Ds (271)	111 Rg (272)	112 Uub (285)	113 Uut (284)	114 Uuq (289)	115 Uup (288)	116 Uuh (292)	117 Uuq (293)	118 Uuo (294)
		57 La 138.91 1.1	58 Ce 140.12 1.1	59 Pr 140.91 1.1	60 Nd 144.24 1.1	61 Pm (145) 1.1	62 Sm 150.36 1.2	63 Eu 151.97 1.1	64 Gd 157.25 1.2	65 Tb 158.93 1.1	66 Dy 162.50 1.2	67 Ho 164.93 1.2	68 Er 167.26 1.2	69 Tm 168.93 1.3	70 Yb 173.04 1.1			
		89 Ac (227)	90 Th 232.04 1.3	91 Pa 231.04 1.5	92 U 238.03 1.4	93 Np (237) 1.4	94 Pu (244) 1.3	95 Am (243) 1.3	96 Cm (247) 1.3	97 Bk (247) 1.3	98 Cf (251) 1.3	99 Es (252) 1.3	100 Fm (257) 1.3	101 Md (258) 1.3	102 No (259) 1.3			

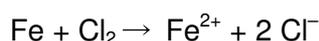
B. Changement du degré d'oxydation

Les règles énoncées précédemment pour la détermination du degré d'oxydation conduisent aux corollaires suivants :

- 1) Le degré d'oxydation d'un élément non combiné à un autre est zéro.
- 2) La somme des degrés d'oxydation de tous les atomes d'une espèce (molécule ou ion) est égale à sa charge totale.
- 3) Le degré d'oxydation de l'hydrogène dans les composés est en général **+1**. Dans le cas d'hydrures métalliques il est de **-1**. Le degré d'oxydation de l'oxygène dans les composés est en général **-2**, excepté dans les peroxydes (**-O-O-**) où il est de **-1** ou dans les composés fluorés où il peut être positif.

L'augmentation du degré d'oxydation représente une oxydation. La diminution du nombre d'oxydation représente une réduction.

Exemples :



Le degré d'oxydation du Fe passe de **0** à **+2** (on note que **Fe⁰** a été oxydé en **Fe^{II}**). Celui du Cl passe de **0** à **-1** (Cl⁰ a été réduit en Cl⁻¹). Le degré d'oxydation du manganèse dans MnO₂ est **+4**. Il est réduit à **+2** dans Mn²⁺ (Mn^{IV} réduit en Mn^{II}). Celui de l'oxygène dans MnO₂ et H₂O reste inchangé à **-2**.

4. Applications

Exercice N°1 : Détermination des concentrations d'un sel métallique

On dissout dans l'eau **187,6 g** de sulfate de chrome (III) et l'on ajuste la solution obtenue à un litre. La masse volumique de cette solution est **1,1722 kg/dm³**.

On demande de calculer :

- 1) La molarité de la solution et d'en déduire sa normalité
- 2) la molalité ;
- 3) la fraction molaire de chaque constituant ;
- 4) le pourcentage de sel.

Données: **Cr = 52 g/mol.**, **S = 32 g/mol.**

Solution:

$$1) \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 = 392 \text{ g/mol. Molarité} = C_M = \frac{m_{sel}}{M_{sel}} = \frac{187,6}{392} = 0,478 \text{ mol/l}$$

Un litre de solution aqueuse contient 0.478 mole de sulfate de chrome.

La normalité de la solution est donc : $N = Z \times C_M = 6 \times 0.478 \text{ eg/l}$.

Z = nombre totale de charges des ions positifs ou négatifs du sel.

$$2) \text{ Masse de 1 litre de solution : } m_{\text{sol}} = \rho \times V_{\text{sol}} = 1,1722 \times 1 = 1172,2 \text{ g}$$

$$\text{Masse du solvant : } m_{\text{sol}} - m_{\text{sel}} = 1172,2 - 187,6 = 984,6 \text{ g}$$

$$\text{Molalité} = m = \frac{n_{\text{sel}}(\text{mole})}{m_{\text{solvant}}(\text{kg})} = \frac{0,478}{984,6 \times 10^{-3}} = 0,486 \text{ mol/kg}$$

Cette solution peut être réalisée en dissolvant dans 1000 g d'eau :

$$392 \times 0,486 = 190,51 \text{ g de sulfate de chrome.}$$

$$3) \text{ Un litre de solution contient } 0,478 \text{ mole de sel et } \frac{984,6}{18} = \mathbf{54,7 \text{ moles}} \text{ d'eau.}$$

Soit, au total : $n_T = \mathbf{55,178 \text{ moles}}$.

$$\text{Fraction molaire du sulfate de chrome : } x_{\text{sel}} = \frac{n_{\text{sel}}}{n_T} = \frac{0,478}{55,178} = \mathbf{0,0086}$$

$$\text{Fraction molaire du solvant : } x_{\text{solvant}} = 1 - 0,0086 = 0,9914$$

$$4) \text{ Pourcentage de sel : } \% \text{ sel} = \frac{m_{\text{sel}}}{m_T} \times 100 = \frac{187,6}{1172,2} = \mathbf{16\%}$$

Exercice N°2 : Préparation d'une solution

On a besoin de préparer **15,0** litres d'une solution de HCl **0,5 M**. On dispose pour cela d'un acide chlorhydrique commercial, qui est une solution à **36,6 %** de HCl (en g pour 100 g de solution), et dont la masse volumique est **1,18 kg/l**. Quel volume de solution commerciale faut-il prendre, et quel volume d'eau faut-il y ajouter ?

Solution:

On a besoin de $15 \text{ l} \times 0,5 \text{ mol/l} = \mathbf{7,5 \text{ mol}}$ de HCl.

1 litre de solution concentrée, dont la masse est 1180 g, contient $1180 \text{ g} \times 0,366 = 432 \text{ g}$ de HCl, correspondant à $432 \text{ g} / 36,5 \text{ g/mol} = \mathbf{11,8 \text{ mol}}$.

Il faut prendre $7,5 \text{ mol} / 11,8 \text{ mol/l} = 0,63 \text{ l}$ de solution concentrée, et y ajouter :

$$15,0 \text{ l} - 0,63 \text{ l} = \mathbf{14,37 \text{ litres}} \text{ d'eau.}$$

Exercice N°3 : Constitution d'une solution acide diluée à partir de l'acide concentré

On dispose d'une solution d'acide nitrique commercial à **70 %**. Elle sera utilisée pour constituer les solutions diluées des questions suivantes.

a) Comment procéder pour constituer **200 ml** d'une solution de concentration **0,15 mol/l** en acide nitrique ?

b) Comment procéder pour constituer **200 g** d'une solution de molalité **0,15 mol/kg** en acide nitrique ?

c) Mêmes questions pour constituer respectivement **200 ml** d'acide nitrique à **$1,5 \cdot 10^{-4}$ mol/l**, et **200 g** d'acide nitrique de molalité **$1,5 \cdot 10^{-4}$ mol/kg**.

Solution:

Une solution d'acide nitrique à 70 % contient 70 g d'acide dans 100 g de solution, c'est-à-dire 70 g d'acide pour 30 g d'eau.

La masse molaire de l'acide nitrique est : $M(\text{HNO}_3) = 63 \text{ g/mol}$.

a) Dans 200 ml, soit 0,2 l, d'une solution à 0,15 mol/l, il y a : $0,2 \times 0,15 = 0,03$ mol de HNO_3 . Soit m (en g) la masse d'acide concentré à peser et à diluer avec de l'eau dans une fiole jaugée de 200 ml pour obtenir la solution désirée. La masse m doit représenter 0,03 mol de HNO_3 . Donc :

$$\frac{70}{100} \times \frac{m}{63} = 0,03 \quad \text{soit } m = \mathbf{2,7 \text{ g}}$$

b) Pour constituer les 200 g de solution de molalité 0,15 mol/kg, il faudra additionner, à un prélèvement d'acide concentré de masse m_1 (en g), une quantité d'eau de masse m_2 (en g) telle que :

$$m_1 + m_2 = 200 \quad (\text{équation 1})$$

De plus, la solution doit être telle que le rapport de la quantité de matière de HNO_3 à la masse d'eau soit égal à : $0,15 / 1000$. Sachant que, dans le prélèvement d'acide concentré, $70 m_1/100$ est la masse de HNO_3 et $30 m_1/100$ celle de l'eau, on peut écrire :

$$\frac{\frac{70m_1/100}{63}}{(30m_1/100) + m_2} = \frac{0,15}{1000} \quad (\text{équation 2})$$

L'ensemble des équations 1 et 2 est un système de deux équations à deux inconnues dont la résolution donne :

$$m_1 = \mathbf{2,675 \text{ g}} \quad m_2 = \mathbf{197,325 \text{ g}}$$

c) La solution de 200 mL d'acide nitrique à $1,5 \cdot 10^{-4}$ mol/l est 1000 fois plus diluée que la solution préparée à la question a). Pour la constituer à partir de l'acide commercial, il faudra donc diluer dans une fiole de 200 mL une masse m' d'acide concentré égale à $m / 1000$, et correspondant à $3 \cdot 10^{-5}$ mol de HNO_3 ; donc :

$$m' = \mathbf{2,7 \text{ mg}}$$

À une concentration aussi faible, la masse de HNO_3 contenue dans la solution vaut : $3 \cdot 10^{-5} \times 63 = 1,89 \cdot 10^{-3}$ g (soit **1,89 mg**)

La solution est donc constituée en grande majorité d'eau, sa masse volumique est très voisine de celle de l'eau pure, soit 1 g/ml, et sa masse vaut quasiment 200 g. Dans ces conditions, concentration molaire et molalité peuvent être assimilées l'une à l'autre.

La solution à $1,5 \cdot 10^{-4}$ mol/l de HNO_3 possède une molalité de $1,5 \cdot 10^{-4}$ mol/kg.

Exercice N°4 : Constitution d'une solution par mélange de deux solutions

a) On dispose de deux solutions d'acide sulfurique, l'une contenant **73,5 g** d'acide par litre, l'autre normale. Quel volume de chacune d'elles faut-il mélanger pour obtenir **400 cm³** de solution de molarité **0,6** ?

b) En mélangeant des volumes convenables V_A et V_B de deux solutions d'acide sulfurique, l'une de molarité **0,05**, l'autre de normalité **0,5**, on obtient **500 cm³** d'une solution de normalité **0,18**. Calculer les volumes V_A et V_B .

Solution:

a) Soit x le volume de la solution **A** en cm³ de concentration molaire égale :

$$73,5 \text{ g}/98 = 0.75 \text{ M}$$

Le volume de la solution **B** est donc $400-x$ de molarité : 1/2, soit **0.5 M**

La somme des nombres de moles contenus dans A et B est évidemment égale aux nombres de moles contenus dans 400 cm³ de la solution finale :

$$\frac{x \cdot 0,75}{1000} + \frac{(400-x) \cdot 0,5}{1000} = \frac{400 \cdot 0,6}{1000}$$

$$x = 160 \text{ cm}^3$$

On doit donc mélanger **160 cm³** de solution A et **240 cm³** de solution B

b) De la même manière que dans a) on trouve :

$$V_A = 400 \text{ ml}$$

$$V_B = 100 \text{ ml}$$

Exercice N°5 : Équation stœchiométrique

Trouver les nombres stœchiométriques dans les réactions chimiques suivantes :

- | | |
|---|--|
| a) $\text{TiO}_2 + \text{Cl}_2 + \text{C} \rightarrow \text{TiCl}_4 + \text{CO}$ | f) $\text{Sb}_2\text{S}_3 + \text{O}_2 \rightarrow \text{Sb}_4\text{O}_6 + \text{SO}_2$ |
| b) $\text{Ag} + \text{H}_2\text{S} + \text{O}_2 \rightarrow \text{Ag}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O}$ | g) $\text{SiO}_2 + \text{BrF}_3 \rightarrow \text{SiF}_4 + \text{Br}_2 + \text{O}_2$ |
| c) $\text{NH}_3 + \text{O}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$ | h) $\text{B}_2\text{H}_6 + \text{O}_2 \rightarrow \text{B}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$ |
| d) $\text{ClO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HClO}_3 + \text{HCl}$ | i) $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{I}_2 \rightarrow \text{I}^- + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ |
| e) $\text{CCl}_4 + \text{SbF}_3 \rightarrow \text{CCl}_2\text{F}_2 + \text{SbCl}_3$ | j) $\text{Al} + \text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Al}^{3+} + \text{Cu}$ |
| k) $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{SiO}_2 + \text{C} \rightarrow \text{CaSiO}_3 + \text{CO} + \text{P}_4$ | |

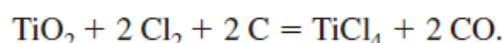
Solution:

Pour ajuster les équations stoechiométriques (le cauchemar des débutants), il n'y a pas de règles précises. C'est toujours plus ou moins une question de coup d'œil, mais il ne faut pas, pour autant, s'y prendre n'importe comment. Voici donc d'abord quelques recommandations, puis deux exemples.

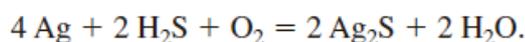
Il faut essayer, en comparant les formules des corps du premier et du second membre, de trouver, pour démarrer, un nombre stoechiométrique de toute évidence nécessaire. Puis les autres nombres stoechiométriques résultent d'une démarche par allers et retours, qui les déterminent progressivement. Souvent, il est efficace de prendre pour point de départ le composé formé du plus grand nombre d'atomes (qu'il soit dans le premier ou le second membre) et de déduire de sa composition le nombre stoechiométrique d'un autre composé. Quand vous pensez avoir terminé, vérifiez soigneusement que le nombre total d'atomes de chaque élément est effectivement le même dans les deux membres (attention : un élément peut être présent dans deux ou plusieurs molécules du même membre de l'équation). Si l'équation comporte des ions, assurez-vous aussi que la somme algébrique des charges est la même dans les deux membres.

➤ Réaction a)

On peut, par exemple, remarquer que pour former TiCl_4 , il faut nécessairement 2 Cl_2 et 1 TiO_2 . Il ne reste plus ensuite qu'à égaliser le nombre d'atomes d'oxygène et de carbone entre les deux membres. Attention : on ne peut pas, pour obtenir ce résultat, écrire CO_2 à la place de CO ; la réaction donne du monoxyde de carbone CO et non du dioxyde CO_2 . D'une manière générale, il ne faut jamais modifier les indices qui figurent dans les formules ; on ne peut jouer que sur le nombre des molécules de chaque espèce, sans en modifier la nature. Dans le cas présent, la présence de deux O dans le premier membre conduit à écrire dans le second 2 CO et par conséquent, à écrire 2 C dans le premier :

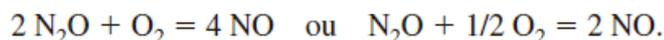
**➤ Réaction b)**

On peut repérer que la présence de deux atomes d'oxygène à gauche nécessite d'écrire à droite 2 H_2O . On a donc maintenant 4 H à droite, ce qui conduit à écrire à gauche 2 H_2S . Disposant alors de 2 S à gauche, on doit écrire à droite 2 Ag_2S , ce qui détermine enfin l'écriture à gauche de 4 Ag :



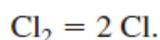
• *Nombres stœchiométriques fractionnaires* :

Les nombres stœchiométriques indiquent les proportions qui existent entre les quantités de réactifs consommés et les quantités de produits formés ; ils ne sont définis qu'à un coefficient de proportionnalité près. Ils peuvent être fractionnaires car ils sont définis pour des quantités qui peuvent l'être ; celles-ci concernent en effet un très grand nombre d'entités élémentaires. On peut donc écrire indifféremment :



Mais on ne peut pas remplacer $1/2 \text{O}_2$ par O .

Si la réaction met en jeu des molécules (O_2 , Cl_2 , etc.), il ne faut pas les remplacer dans l'équation stœchiométrique par des atomes, même en quantité équivalente. Habituellement les atomes n'existent pas à l'état libre et, de toute façon, ils correspondent à une espèce chimique différente des molécules. Le passage de Cl_2 à Cl est une véritable réaction chimique caractérisée par l'équation stœchiométrique :



Réponses : Les nombres stœchiométriques sont indiqués dans l'ordre où ils interviennent dans l'équation, ceux du premier membre et ceux du second étant séparés par le signe –.

c) 2, $5/2$ – 2, 3 ; **f)** 2, 9 – (1), 6 ; **i)** 2, (1) – 2, (1) ; **d)** 6, 3 – 5, (1) ; **g)** 3, 4 – 3, 2, 3 ; **j)** 2, 3 – 2, 3 ; **e)** 3, 2 – 3, 2 ; **h)** (1), 3 – (1), 3 ; **k)** 2, 6, 10 – 6, 10, (1)

Exercice N°6 : *Ajustement des nombres stœchiométriques des réactions d'oxydo-réduction*

Équilibrer les équations suivantes :

- $(\text{BrO}_3^- + \text{N}_2\text{H}_4) \rightarrow (\text{Br}^- + \text{N}_2)$
- $(\text{ClO}^- + \text{AsO}_2^-) \rightarrow (\text{Cl}^- + \text{AsO}_4^{3-})$ (milieu basique)
- $(\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{MnO}_4^-) \rightarrow (\text{SO}_4^{2-} + \text{Mn}^{2+})$ (milieu acide)
- $(\text{H}_3\text{PO}_3) \rightarrow (\text{PH}_3 + \text{H}_3\text{PO}_4)$
- $(\text{SO}_2 + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) \rightarrow (\text{Cr}^{3+} + \text{HSO}_4^-)$ (milieu acide)
- $(\text{Cl}_2 + \text{HO}^-) \rightarrow (\text{Cl}^- + \text{ClO}_3^-)$
- $(\text{IO}_3^- + \text{I}^-) \rightarrow \text{I}_2$
- $(\text{ClO}_4^- + \text{Sn}^{2+}) \rightarrow (\text{Cl}^- + \text{Sn}^{4+})$

Solution:

Une réaction redox associe nécessairement une oxydation et une réduction : un élément voit son D.O. augmenter et un autre le voit diminuer (parfois, il peut s'agir du même élément, dont une partie est oxydée et l'autre réduite ; c'est alors une dismutation).

Pour savoir si une réaction est une réaction d'oxydoréduction, il faut donc repérer si au moins un élément est oxydé ou réduit. Dans l'affirmative, une confirmation sera apportée par la mise en évidence d'une modification inverse de l'état d'oxydation d'un autre élément.

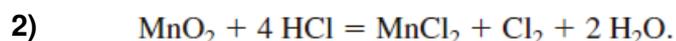
Il n'est pas nécessaire, en général, de déterminer les D.O. de tous les éléments présents dans les réactifs, puis dans les produits. Le plus souvent, entre autres, l'oxygène (combiné) garde son D.O. - II, H et les métaux alcalins (combinés) gardent leur D.O. + I.

Lorsqu'une réaction se produit en solution, l'équation stœchiométrique doit être écrite pour les espèces chimiques (ions et molécules) qui s'y trouvent et qui sont transformés chimiquement ; on ne fait pas apparaître les ions spectateurs.

Exemple : 1) On n'écrit pas : $\text{NH}_4\text{Cl} (\text{aq}) + \text{KOH} (\text{aq}) = \text{NH}_3 (\text{aq}) + \text{KCl} (\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}$

mais : $\text{NH}_4^+ + \text{HO}^- = \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$.

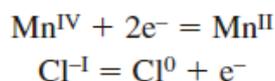
Tous les D.O. se conservent : $\text{N}^{-\text{III}}$, H^{I} , $\text{Cl}^{-\text{I}}$, K^{I} , $\text{O}^{-\text{II}}$. Il s'agit d'une réaction acido-basique comportant un échange de proton H^+ .



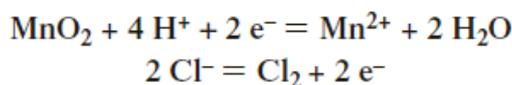
Ni O (le plus électronégatif des éléments présents), ni H (toujours lié à un élément plus électronégatif que lui, Cl ou O) ne peuvent avoir changé de D.O. Il reste Mn et Cl :

- pour Cl, cela saute aux yeux, puisque son D.O. est nul dans Cl_2 et ne l'est pas (c'est - I) dans HCl ;
- pour Mn: son D.O. est IV dans MnO_2 et II dans MnCl_2 .

Il s'agit donc bien d'une réaction d'oxydoréduction et les deux demi-réactions sont caractérisées par les équations stœchiométriques :



et les réactions électrochimiques s'écrivent :

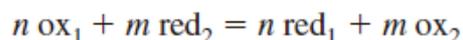


Noter que l'équation stœchiométrique exige que deux $\text{Cl}^{-\text{I}}$ soient oxydés pendant qu'un seul Mn^{IV} est réduit. Dans les équations stœchiométriques proposées, on voit que certains réactifs ont leur degré d'oxydation qui varie au cours de leur transformation ; il en découle que ces équations caractérisent des réactions d'oxydoréduction.

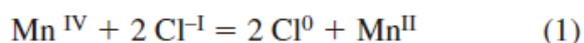
Il faut maintenant ajuster les nombres stœchiométriques de ces réactions redox qui sont souvent lourdes, avec des valeurs élevées des nombres stœchiométriques, qu'il n'est pas toujours aisé d'ajuster. La prise en compte des variations des degrés d'oxydation rend la tâche plus facile.

Voici pour commencer quelques indications méthodologiques d'ordre général.

1) On détermine d'abord quel élément est oxydé et lequel est réduit, en attribuant à chacun un D.O. initial et un D.O. final. Ayant ainsi défini les deux demi-réactions d'oxydation et de réduction, on leur applique éventuellement un coefficient multiplicateur, de façon que la quantité des électrons cédés par le réducteur soit égal à la quantité des électrons reçus par l'oxydant. On aboutit alors à une équation stœchiométrique (du point de vue de l'échange des électrons) de la forme :



où ox et red représentent non des espèces chimiques réelles mais les éléments concernés par la réaction. En prenant l'exemple 2 précédent, ce serait :



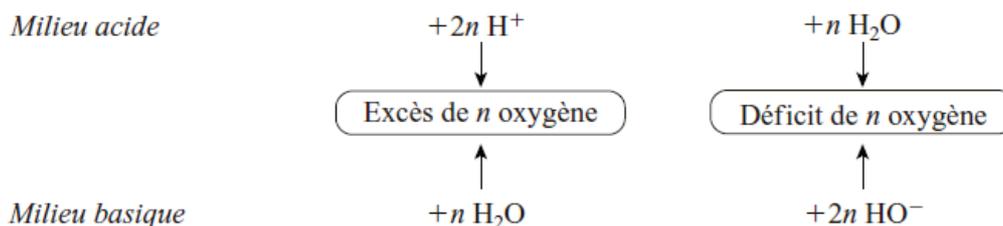
2) Pour établir ensuite une équation stœchiométrique, il faut prendre en compte le fait que les éléments oxydés et réduits ne sont pas à l'état d'atomes isolés, mais se trouvent inclus dans des espèces moléculaires ou ioniques. Ainsi, Mn^{IV} est un élément constitutif du composé MnO_2 , tandis que Cl^{0} se trouve sous la forme moléculaire Cl_2 et que Cl^{I} se trouve sous la forme de l'ion simple Cl^- .

On se trouve alors devant une situation qui n'est pas particulière aux réactions d'oxydoréduction, et l'ajustement se réalise, plus ou moins par tâtonnements, de la manière habituelle. Mais il faut prendre garde que le rapport stœchiométrique oxydant/réducteur précédemment établi (comme dans l'équation (1) ci-dessus) ne soit pas modifié par le fait que certaines espèces contiennent plus d'un atome de l'élément concerné.

Il n'est pas toujours facile d'ajuster les nombres stœchiométriques de l'oxygène et de l'hydrogène (les O et les H), et on le fait généralement en dernier lieu. Souvent, pour y parvenir, il faut faire intervenir le fait que la réaction ait lieu en milieu acide ou basique. Voici les recettes utiles pour l'oxygène, dans l'hypothèse où l'un des membres de l'équation contient une quantité n d'oxygène de plus que l'autre :

En milieu acide, on ajoute $2n\text{H}^+$ du côté où il y a un excès d'oxygène, et $n\text{H}_2\text{O}$ de l'autre côté.

En milieu basique, on ajoute $n\text{H}_2\text{O}$ du côté où il y a un excès d'oxygène, et $2n\text{HO}^-$ de l'autre côté.



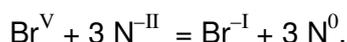
Bien entendu, les charges électriques ainsi introduites devront, en s'y ajoutant aux autres, créer aussi l'équilibre électrique.

N.B. Par simplification, en solution acide, on écrit souvent H^+ au lieu de H_3O^+ , bien que le proton libre n'existe pas en milieu aqueux.

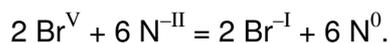
a) Les deux-demi réactions sont caractérisées par les équations stœchiométriques :



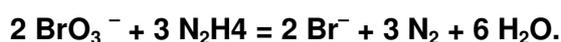
Sur la base de six électrons échangés, la réduction d'un Br^{V} correspond à la réduction de trois $\text{N}^{-\text{II}}$:



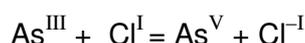
Comme les molécules N_2H_4 et N_2 contiennent 2 N, le nombre d'atomes d'azote participant à la réaction est nécessairement pair et les nombres stœchiométriques doivent donc être multipliés par 2 :



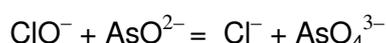
L'équation stœchiométrique correspondante est donc :



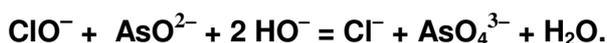
L'équation stœchiométrique de l'équation redox est donc :



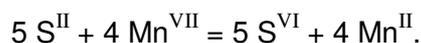
et dans l'équation stœchiométrique globale les nombres stœchiométriques sont tous égaux à 1 :



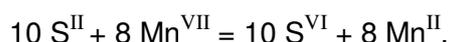
Mais il y a trois oxygènes à gauche et quatre à droite ; d'autre part, la somme des charges n'est pas la même dans les deux membres. La mise en œuvre du procédé indiqué plus haut conduit à ajouter (puisque la réaction a lieu en milieu basique) 2HO^- dans le premier membre et H_2O dans le second :



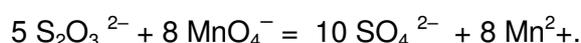
L'équation stœchiométrique de la réaction redox doit donc s'établir sur la base de 20 électrons (4×5) échangés :



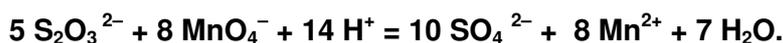
Le nombre stœchiométrique de soufre étant nécessairement pair (en raison de la formule de l'ion $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$), les nombres stœchiométriques doivent être multipliés par 2 :



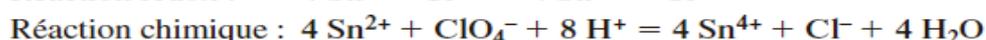
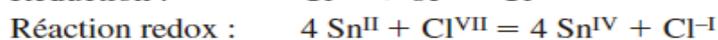
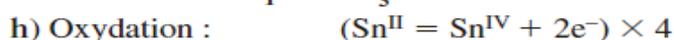
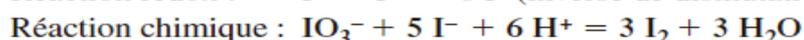
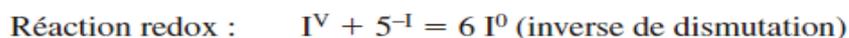
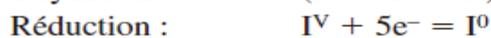
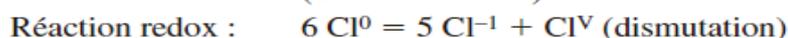
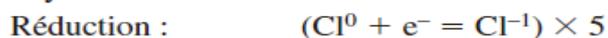
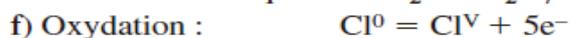
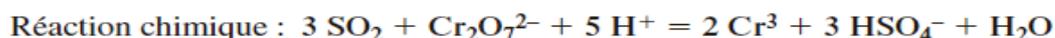
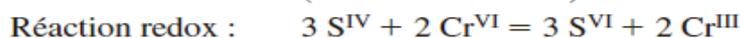
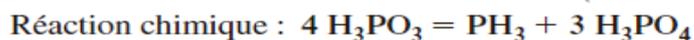
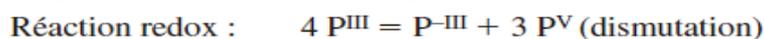
L'équation stœchiométrique de la réaction est :



Ni le nombre d'oxygène, ni la somme des charges, ne sont identiques dans les deux membres. Il y a 47 oxygène à gauche et 40 seulement à droite et, puisque la réaction a lieu en milieu acide, l'ajustement s'obtiendra en ajoutant 14 H^+ à gauche et 7 H_2O à droite :



(Sans le secours, au départ, des degrés d'oxydation, il n'aurait pas été aisé d'aboutir à ce résultat... ! Mais, une fois la correspondance S–Mn trouvée, la suite relève de la routine.)



Exercice N°7 : Nombres d'oxydation

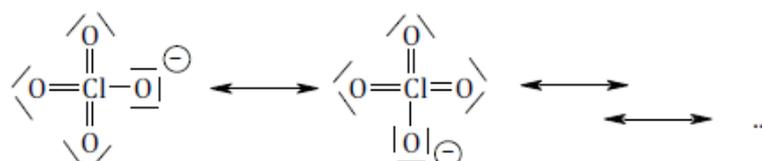
a) Pour chacune des entités suivantes, établir la représentation de Lewis, donner la géométrie par la méthode VSEPR et déterminer le nombre d'oxydation de chacun des atomes :

ClO_4^- ; Cl_2O ; SO_3^{2-} ; SO_2Cl_2 ; MnO_4^- ; Mn_2O_7 (où un atome d'oxygène assure la liaison entre deux atomes de manganèse).

b) Déterminer si les couples suivants sont des couples acido-basiques ou d'oxydoréduction : $\text{ClO}_4^-/\text{Cl}_2\text{O}$; $\text{SO}_2\text{Cl}_2/\text{SO}_3^{2-}$; $\text{Mn}_2\text{O}_7/\text{MnO}_4^-$.

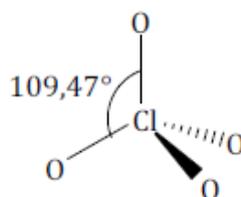
Solution:

- Ion perchlorate ClO_4^-

Structure de Lewis :**Géométrie :**

Le type VSEPR est AX_4E : les quatre liaisons Cl-O sont rigoureusement de même nature (même longueur, même répulsivité), en raison de l'équivalence des quatre formes mésomères.

La molécule est donc un **tétraèdre régulier**, tous les angles valent $109,47^\circ$.

**Nombres d'oxydation :**

L'oxygène est plus électronégatif que le chlore. On attribue donc formellement à chaque oxygène les électrons de la (des) liaison(s) covalente(s). Chaque oxygène se retrouve donc avec formellement quatre doublets : *nombre d'oxydation - II*.

Le nombre d'oxydation du chlore se détermine :

- soit en considérant que, puisque tous les électrons de valence ont été donnés formellement aux atomes O, il n'en reste plus sur le chlore. Comme cet élément a sept électrons de valence lorsqu'il est neutre, on en déduit un *nombre d'oxydation de +VII*.

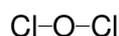
- soit en appliquant le fait que la somme des n.o. des atomes est égale à la charge de l'ion, soit : $4 \times (-II) + no\ Cl^- = -1$, d'où : $no\ Cl = +VII$.

Remarques :

- +VII est le nombre d'oxydation maximal du chlore car cela correspond à la perte formelle de tous ses électrons de valence. Ceci est à l'origine du préfixe « per » dans le nom « perchlorate », car ce préfixe désigne un n.o. particulièrement élevé d'un élément.

- Méthode rapide courante pour déterminer les n.o. sans écrire la structure de Lewis : s'assurer qu'il n'y a ni liaison F–O ni liaison O–O et en déduire immédiatement que tous les oxygènes sont – II. Puis en déduire par la somme des n.o. que le chlore est +VII.

- Anhydride hypochloreux Cl_2O

Structure de Lewis :**Géométrie :**

Le type VSEPR est AX_2E_2 : on prévoit donc une géométrie **dérivée** du tétraèdre régulier (angles idéaux $109,47^\circ$).

Cependant, deux sommets du tétraèdre sont occupés par des doublets non liants : il s'agit donc d'une **molécule coudée**. En raison de la répulsivité plus grande des doublets non liants, on s'attend à un angle $Cl-O-Cl$ légèrement inférieur à $109,47^\circ$.

En réalité, l'angle expérimental est de $110,8^\circ$. Ceci peut s'interpréter par la relative grande taille de l'atome de chlore par rapport à l'oxygène : la liaison $Cl-O$ est assez courte pour que les deux atomes de chlore se retrouvent assez proches pour entrer en répulsion.

Nombres d'oxydation :

L'oxygène est plus électronégatif que le chlore. On lui attribue donc formellement les électrons des liaisons covalentes. L'oxygène se retrouve donc avec formellement quatre doublets :

nombre d'oxydation – II.

Le nombre d'oxydation du chlore se détermine :

- soit en considérant que, puisque tous les électrons de valence ont été donnés formellement à O, chaque chlore ne conserve que trois doublets soit six électrons. Comme cet élément a sept électrons de valence lorsqu'il est neutre, on en déduit un *nombre d'oxydation de +I.*

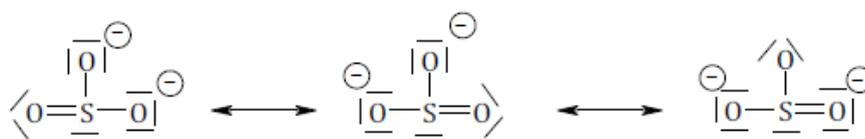
- soit en appliquant le fait que la somme des n.o. des atomes est égale à la charge de l'ion, soit : $(-II) + 2 \times no\ Cl = 0$, d'où $no\ Cl = +I$.

Remarques :

- Les deux questions précédentes montrent immédiatement que le couple $\text{ClO}_4^- / \text{Cl}_2\text{O}$ est un couple d'oxydoréduction de l'élément chlore, où ClO_4^- est l'oxydant et Cl_2O le réducteur.

- Méthode rapide courante pour déterminer les n.o. sans écrire la structure de Lewis : s'assurer qu'il n'y a ni liaison F–O ni liaison O–O et en déduire immédiatement que tous les oxygènes sont –II. Puis en déduire par la somme des n.o. que le chlore est +I.

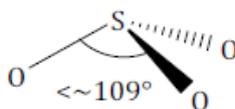
- Ion sulfite SO_3^{2-}

Structure de Lewis :**Géométrie :**

Le type VSEPR est AX_3E_1 : on prévoit donc une géométrie dérivée du tétraèdre régulier (angles idéaux $109,47^\circ$).

Cependant, un sommet du tétraèdre est occupé par un doublet non liant : il s'agit donc d'un ion **pyramidal à base triangulaire** de sommet S.

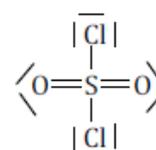
Les trois liaisons S–O sont rigoureusement de même longueur et de même répulsivité, car les trois formes mésomères montrent qu'elles sont parfaitement équivalentes, intermédiaires entre liaison simple et double. Le doublet non liant étant plus répulsif, les angles OSO sont légèrement inférieurs à 109° .

**Nombres d'oxydation :**

Pas de liaison O–O, donc $no(\text{O}) = -\text{II}$;

$3 \times (-\text{II}) + no \text{ S} = -2$, donc $no \text{ S} = +\text{IV}$.

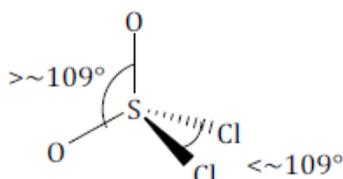
- Chlorure de sulfuryle SO_2Cl_2

Structure de Lewis :

Géométrie :

Le type VSEPR est AX_4E_0 . La molécule est donc **tétraédrique**.

Les angles sont proches de $109,47^\circ$, mais pas tous égaux car une liaison double est plus répulsive qu'une simple. On peut donc s'attendre à une légère ouverture de l'angle OSO au détriment de l'angle C/SCl.

**Nombres d'oxydation :**

Pas de liaison O-O, donc $no(O) = -II$;

Le chlore est plus électronégatif que le soufre, on lui attribue le doublet, donc $no(Cl) = -I$;

$2 \times (-II) + 2 \times (-I) + no(S) = 0$, donc $no(S) = +VI$.

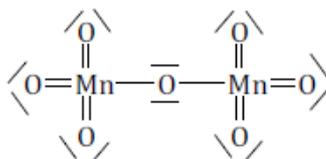
Remarque :

Notons que SO_2Cl_2/SO_3^{2-} est un **couple d'oxydoréduction du soufre (+VI/+IV)**, dont SO_2Cl_2 est l'oxydant et SO_3^{2-} le réducteur.

- Ion permanganate MnO_4^-

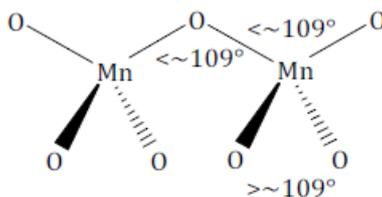
Voir le cas de l'ion perchlorate ci-dessus : c'est exactement le même cas en remplaçant « chlore » par « manganèse » !

- Anhydride permanganique Mn_2O_7

Structure de Lewis :**Géométrie :**

- Type AX_2E_2 autour de l'oxygène central : géométrie coudée, avec des angles légèrement inférieurs à 109° en raison de la répulsivité des doublets non liants (mais l'effet stérique pourrait contrecarrer cette prévision).

- Type AX_4E_0 autour d'un atome de manganèse. Les liaisons $Mn-O_{\text{externes}}$ sont doubles, donc plus courtes et plus répulsives que ne l'est la liaison $Mn-O_{\text{central}}$, simple. Les angles $O_{\text{ext}}MnO_{\text{ext}}$ sont donc légèrement supérieurs à 109° , contre un peu moins pour les angles $O_{\text{ext}}MnO_{\text{centr}}$.

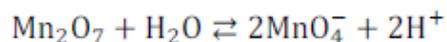
**Nombres d'oxydation :**

Pas de liaison O – O, donc $no(O) = -II$;

$7 \times (-II) + no(Mn) = 0$, donc $no(Mn) = +VII$.

Remarques :

Notons qu'il s'agit du degré d'oxydation maximal du manganèse, d'où le préfixe « per ». Mn est aussi au nombre d'oxydation +VII dans l'ion permanganate MnO_4^- donc le couple $Mn_2O_7^{2-} / MnO_4^-$ n'est pas un couple d'oxydoréduction mais un couple acido-basique :



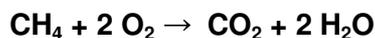
CHAPITRE II

THERMOCHIMIE

1. Réaction chimique et énergie
2. Premier principe
3. Deuxième principe
4. Applications

1. Réaction chimique et énergie

La majorité des réactions chimiques sont associées à un échange d'énergie. De l'énergie peut être dégagée lors de la réaction ou au contraire consommée. La réaction de combustion du méthane (gaz naturel), par exemple, dégage une quantité d'énergie équivalente à 890 kJ par mole de CH₄ consommée.



Cette énergie dégagée peut prendre la forme de chaleur mais aussi de travail (mécanique, électrique, rayonnement...).

Au contraire, une réaction telle que celle qui prend place durant la photosynthèse des algues et des plantes vertes consomme de l'énergie. L'eau y est oxydée en oxygène, tandis que le gaz carbonique est réduit en hydrates de carbone. Dans ce cas, cette énergie, représentant 522 kJ par mole de CO₂ consommée, est fournie aux réactifs (de manière très indirecte) sous forme de rayonnement (lumière). Cette réaction permet de stocker l'énergie lumineuse sous forme chimique. Les hydrates de carbone (sucres) sont en effet le carburant utilisé par la plupart des êtres vivants.



Une réaction chimique (comme tout autre processus) qui dégage de l'énergie est appelée réaction exoénergétique. Une réaction qui consomme de l'énergie fournie aux réactifs sous quelque forme que ce soit est appelée endoénergétique.

A. Energie interne U

Les atomes et/ou molécules d'un système chimique possèdent une certaine énergie cinétique provenant du mouvement (translation, mais aussi rotation et vibration) des particules sous l'effet de l'agitation thermique.

Ils possèdent également une énergie potentielle associée aux électrons des couches périphériques des atomes et qui sont impliqués dans des liaisons chimiques. L'énergie potentielle de deux moles d'atomes d'hydrogène H, par exemple, ne sera pas la même que celle d'une mole de H₂. L'interaction des électrons au sein de la liaison H–H représente en effet un abaissement de l'énergie potentielle du système par rapport aux atomes H isolés.

L'énergie globale caractérisant l'état d'un système est appelée **énergie interne** et est notée **U**. L'énergie interne ne dépend que des conditions (température, pression, ...) caractérisant l'état actuel d'un système chimique. Elle ne dépend pas de l'histoire des transformations subies. On dit qu'elle est une **fonction d'état** du système.

Il est impossible de connaître la valeur absolue de U d'un système. On peut par contre déterminer une variation ΔU de l'énergie interne lors d'une transformation d'un état initial (i) à un état final (f) :

$$\Delta U = U_f - U_i .$$

On notera que, selon cette définition, $\Delta U > 0$ pour un processus endoénergétique (accroissement de l'énergie interne du système), alors que $\Delta U < 0$ pour un processus exoénergétique (abaissement de l'énergie interne par dégagement d'énergie).

2. Premier principe

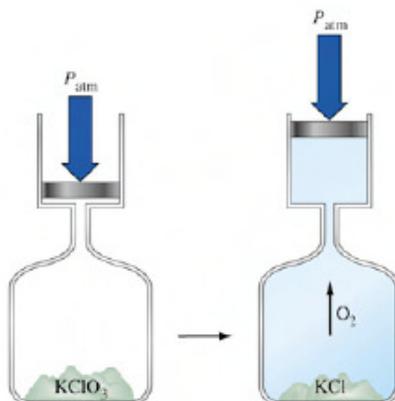
L'énergie transférée entre un système réactif et l'environnement peut prendre plusieurs formes.

Dans la réaction exoénergétique de décomposition du chlorate de potassium, par exemple, un solide aboutit à la formation de deux moles de gaz :



L'expansion du gaz dV doit lutter contre la pression atmosphérique P et fournit donc un travail mécanique :

$$dw = - P . dV$$



L'énergie globale du système devant être conservée, il résulte que la variation de l'énergie interne du système durant une transformation (transformation physique ou réaction chimique) doit être égale à la somme de la quantité de chaleur Q échangée avec l'environnement et d'un travail w (mécanique, électrique,...) :

$$dU = Q + dw$$

Cette relation évidente, découlant de la loi de conservation de l'énergie, constitue le **premier principe de la thermodynamique**.

A. Enthalpie

Lorsqu'une transformation a lieu à *volume constant* (dans un récipient fermé), elle ne peut effectuer de travail de volume. En l'absence d'autres formes de travail échangé (électrique, par exemple) $dw = 0$ et donc $dU = Q$. La variation de l'énergie interne devient égale à la chaleur échangée avec l'environnement. Q est appelée la **chaleur de la transformation chimique**.

Dans la majorité des cas toutefois, les transformations se déroulent à pression constante dans des récipients ouverts. Dans ce cas le volume peut varier et un travail mécanique être échangé. La variation de l'énergie interne dU n'est plus égale à la seule chaleur.

On définit une nouvelle *fonction d'état* du système appelée **enthalpie H** telle que:

$$H = U + P.V \qquad dH = Q + dw + P.dV + V.dP$$

A pression constante $dP = 0$. Si le seul travail fourni est celui de volume, on aura:

$$dw = -P.dV \qquad \text{et} \qquad dH = Q \text{ (conditions } \mathbf{isobares} : P = \text{cste)}$$

L'enthalpie d'un système est donc une mesure de l'énergie du système disponible sous forme de chaleur à pression constante. Un processus qui abaisse l'enthalpie d'un système sera appelé **exothermique** ($\Delta H < 0$). Au contraire, un processus qui aboutit à une augmentation de l'enthalpie du système sera appelé **endothermique** ($\Delta H > 0$).

B. Capacité calorifique

La **capacité calorifique spécifique C_p** à pression constante d'une substance est la quantité de chaleur requise pour élever la température de 1 Kelvin (ou 1°C) par gramme de substance (ou par mole, si C_p est exprimée en unités molaires):

$$C_p = \frac{1}{m} \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_p$$

Lorsque la capacité calorifique d'une substance est connue, la chaleur dégagée ou au contraire consommée par une transformation chimique de cette substance peut être simplement estimée par une mesure des températures initiale et finale du système soigneusement isolé thermiquement (conditions **adiabatiques**):

$$Q = C_p \cdot m \cdot (T_f - T_i) = C_p \cdot m \cdot \Delta T$$

où m est la masse de substance et T_i et T_f les températures avant et après la transformation, respectivement.

Matériau	air	eau (s)	eau (l)	eau (g)	éthanol	PE	granit	cuivre
$C_p [J \cdot K^{-1} \cdot g^{-1}]$	1.01	2.03	4.18	2.01	2.42	2.3	0.80	0.38

C. Enthalpie de vaporisation, conditions standard

L'élévation de la température d'un liquide jusqu'à sa température d'ébullition ne suffit pas pour impliquer sa vaporisation. A cette température, il faut en effet encore fournir de l'énergie au liquide pour vaincre les forces d'attraction intermoléculaires et libérer les molécules sous forme gazeuse.

La vaporisation est une transformation physique endothermique. La différence d'enthalpie par mole d'une substance entre l'état vapeur et l'état liquide est appelée **enthalpie de vaporisation** ΔH_{vap} .

$$\Delta H_{vap} = H(\text{vapeur}) - H(\text{liquide}) > 0$$

Dans des **conditions standard**, soit à une pression $P = 1 \text{ atm}$ et pour la substance pure, on parlera d'une **enthalpie standard** de vaporisation, notée ΔH_{vap}^0 .

Exemple : L'apport de chaleur requis pour élever la température de 1 g d'eau de $T_i = 20^\circ$ à $T_f = 100^\circ\text{C}$ est $Q = C_p \cdot m \cdot \Delta T = 4.18 [J \cdot K^{-1} \cdot g^{-1}] \cdot 1 [g] \cdot 80 [K]$

$Q = 334 \text{ J}$. La vaporisation de 1 g d'eau à $T = 100^\circ\text{C}$ et à pression constante (1atm) requière une enthalpie $\Delta H = Q = \Delta H_{vap}^0 \cdot m / M = 40.7 [kJ \cdot mol^{-1}] \cdot 1 [g] / 18 [g \cdot mol^{-1}] = 2261 \text{ J}$.

On notera qu'il faut donc fournir près de 7 fois plus d'énergie à l'eau liquide pour la vaporiser à $T = 100^\circ\text{C}$ qu'il n'en faut pour la chauffer jusqu'à cette température.

D. Fusion et sublimation

Un solide fond à sa température de fusion lorsqu'on lui fournit de surcroît suffisamment d'énergie pour provoquer une violente vibration des molécules (ou des atomes) qui aboutit finalement à la destruction de la structure du solide et au roulement des particules les unes sur les autres dans l'état liquide.

La fusion est également une transformation physique endothermique. La différence d'enthalpie par mole de molécules entre l'état liquide et l'état solide d'une substance est appelée **enthalpie de fusion** ΔH_{fus} (ΔH_{fus}^0 dans les conditions standard).

$$\Delta H_{fus} = H(\text{liquide}) - H(\text{solide}) > 0$$

La transformation inverse à la fusion, soit la congélation, sera caractérisée par une enthalpie $\Delta H_{cong} = -\Delta H_{fus}$. Cette relation provient du fait que l'enthalpie est une fonction d'état. Une fusion suivie d'une congélation ramène le système dans le même état et le changement d'enthalpie global $\Delta H = \Delta H_{fus} + \Delta H_{cong} = 0$.

Un solide fond à sa température de fusion lorsqu'on lui fournit de surcroît suffisamment d'énergie pour provoquer une violente vibration des molécules (ou des atomes) qui aboutit finalement à la destruction de la structure du solide et au roulement des particules les unes sur les autres dans l'état liquide.

La sublimation est la transformation directe d'un solide en gaz sans passage par l'état liquide. L'**enthalpie de sublimation** sera donc, par analogie, la variation de l'enthalpie par mole de molécules entre l'état vapeur et l'état solide.

$$\Delta H_{subl} = H(\text{vapeur}) - H(\text{solide}) > 0$$

E. Enthalpies de changement d'état

Substance	Formule	Point de fusion [K]	ΔH_{fus}^0 [kJ·mol ⁻¹]	Point d'ébullition [K]	ΔH_{vap}^0 [kJ·mol ⁻¹]
acétone	(CH ₃) ₂ CO	177.8	5.72	329.4	29.1
ammoniac	NH ₃	195.4	5.65	239.7	23.4
argon	Ar	83.8	1.2	87.3	6.5
benzène	C ₆ H ₆	278.6	10.59	353.2	30.8
éthanol	C ₂ H ₅ OH	158.7	4.60	351.5	43.5
hélium	He	3.5	0.021	4.22	0.084
mercure	Hg	234.3	2.292	629.7	59.3
méthane	CH ₄	90.7	0.94	111.7	8.2
méthanol	CH ₃ OH	175.2	3.16	337.2	35.3
eau	H ₂ O	273.2	6.01	373.2	40.7 (44.0*)

Ces valeurs correspondent à des conditions standard ($P = 1$ atm, substance pure).

Sans autre indication de température, ΔH_{fus}^0 et ΔH_{vap}^0 sont données respectivement aux températures des points de fusion et de vaporisation. * valeur à $T = 25^\circ\text{C}$.

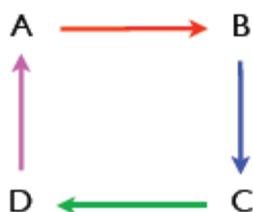
F. Additivité des enthalpies

On note que le tableau de la page précédente ne contient pas les valeurs de l'enthalpie de sublimation. ΔH_{subl}^0 représente la variation d'enthalpie de l'état solide à l'état vapeur. Or, nous connaissons une suite de transformations dont la somme représente la même transformation globale solide \rightarrow liquide \rightarrow vapeur, soit une fusion suivie d'une vaporisation. Comme l'enthalpie est une fonction d'état, elle ne dépend pas du mécanisme ou du chemin de la transformation et donc :

$$\Delta H_{subl}^0 = H^0(\text{vapeur}) - H^0(\text{solide}) = H^0(\text{vapeur}) - H^0(\text{liquide}) + H^0(\text{liquide}) - H^0(\text{solide}) = \Delta H_{fus}^0 + \Delta H_{vap}^0$$

Un processus peut toujours être décomposé en une séquence de transformations physiques et/ou chimiques plus ou moins réalistes. L'enthalpie étant une fonction d'état, la variation de l'enthalpie globale sera toujours égale à la somme des enthalpies des étapes de transformation.

Lorsqu'un cycle de transformations ramène le système dans son état d'origine, la variation nette d'enthalpie sera globalement nulle.

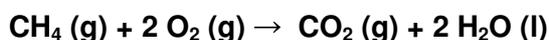


$$\Delta H_{cycle}^0 = \Delta H_{A \rightarrow B}^0 + \Delta H_{B \rightarrow C}^0 + \Delta H_{C \rightarrow D}^0 + \Delta H_{D \rightarrow A}^0 = 0$$

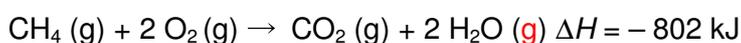
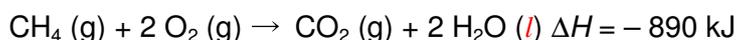
G. Enthalpies de réaction

Les principes utilisés pour étudier les variations d'énergie des transformations physiques peuvent être appliqués à l'étude des réactions chimiques.

Considérons à nouveau la combustion du méthane. Admettons que la réaction se déroule à température constante $T = 298$ K. Dans ce cas toute variation d'enthalpie sera due à la réaction chimique et non à un chauffage ou à un refroidissement.



Le calorimètre nous indique que la combustion de 1 mol de $\text{CH}_4(\text{g})$ dégage une quantité de chaleur de 890 kJ à 298 K sous 1 atm. Cela signifie que lorsque 1 mol de méthane et 2 mol d'oxygène réagissent entièrement à 298 K et que les produits ont restitué l'excès de chaleur en étant refroidis à 298 K, l'enthalpie du système a diminué de 890 kJ par mol de CH_4 consommé. L'**équation thermochimique** s'écrira donc :



Dans la première équation l'eau formée est sous forme liquide. Dans la seconde, H₂O est sous forme de vapeur. Or nous avons vu que l'enthalpie de la vapeur d'eau est supérieure de 44 kJ.mol⁻¹ à celle de l'eau liquide à 25°C (voir tableau page 68). Il en résulte que 88 kJ de plus (pour 2 mol H₂O) restent stockés dans le système s'il se forme de la vapeur plutôt que de l'eau liquide. Si ces 2 mol H₂O (g) se condensent, les 88 kJ seront libérés sous forme de chaleur.

H. Loi de Hess

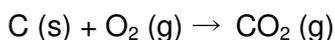
L'**enthalpie standard de réaction** ΔH_r^0 est la différence d'enthalpie entre les produits purs sous 1 atm et les réactifs purs à la même pression et à la même température.

La température n'est pas spécifiée par les conditions standard.

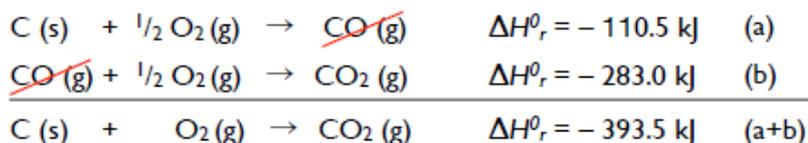
$$\Delta H_r^0 = H^0(\text{produits}) - H^0(\text{réactifs})$$

Nous avons vu plus haut que l'enthalpie d'un processus physique global peut être exprimée comme la somme des enthalpies des différentes étapes. La même règle s'applique aux réactions chimiques. Dans ce contexte, on l'appelle la **loi de Hess**.

Exemple: L'oxydation du carbone en gaz carbonique



peut être considérée comme le résultat de deux étapes:



L'équation thermochimique globale est une combinaison linéaire des équations thermochimiques des différentes étapes d'une séquence réactionnelle.

I. Enthalpies standard de formation

La loi de Hess permet de prévoir les enthalpies de réactions qu'on ne peut pas mesurer directement au laboratoire. Elle permet également de définir une référence pour l'enthalpie de n'importe quelle substance.

On définit l'**enthalpie standard de formation** ΔH_f^0 d'une substance comme l'enthalpie standard de la réaction formant une mole de la substance à partir de ses éléments constitutifs dans leur forme simple la plus stable.

Exemple : L'enthalpie standard de formation de l'éthanol est obtenue à partir de l'équation thermochimique de sa formation à partir du graphite (la forme la plus stable du carbone) et de l'hydrogène (H₂) et de l'oxygène (O₂) gazeux:



L'enthalpie standard de réaction par mole d'éthanol formée est

$$\Delta H_f^0(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH, l}) = -555.38 \text{ kJ} / 2 = -277.69 \text{ kJ.mol}^{-1}.$$

L'enthalpie standard de toute réaction peut être calculée à l'aide d'une combinaison linéaire des enthalpies standard de formation de ses réactifs et produits:

$$\Delta H_r^0 = H_{\text{finale}}^0 - H_{\text{initiale}}^0 = \sum_i n_i \Delta H_f^0(\text{produit})_i - \sum_j n_j \Delta H_f^0(\text{réactif})_j$$

où n_i est le coefficient stœchiométrique du produit i et n_j celui du réactif j .

J. Lois de Kirchhoff

L'influence de la température sur ΔH_r^0 et ΔU_r^0 est résumée par les deux lois de Kirchhoff.

La dérivée par rapport à la température de l'enthalpie standard de réaction, ΔH_r^0 , (respectivement l'énergie interne standard de réaction, ΔU_r^0) est égale à la capacité calorifique standard de réaction sous pression constante ΔC_p^0 (respectivement à volume constant, ΔC_v^0) :

$$\frac{d(\Delta H_r^0)}{dT} = \sum_i \nu_i C_{p,i}^0 = \Delta C_p^0 = [C_p^0]_f - [C_p^0]_i$$

$$\frac{d(\Delta U_r^0)}{dT} = \sum_i \nu_i C_{v,i}^0 = \Delta C_v^0 = [C_v^0]_f - [C_v^0]_i$$

[C_i] : capacité calorifique molaire de l'ensemble des corps à l'état final.

[C_i] : capacité calorifique molaire de l'ensemble des corps à l'état initial.

Pour calculer ces capacités, on multiplie la capacité calorifique molaire de chacune des substances à l'état initial ou à l'état final par le nombre stœchiométrique de cette substance, et l'on fait la somme des produits obtenus.

Si les capacités calorifiques des différents constituants sont connues, il est possible de calculer les capacités calorifiques standards de réaction.

K. Entropie

Tous les types d'énergie (travail mécanique, travail de volume, chaleur, travail électrique, ...) s'expriment comme le produit d'une **grandeur extensive** et d'une **grandeur intensive**.

$$dw = F. dx \quad dw = -P. dV \quad dE = U. dp$$

Les grandeurs extensives, comme le déplacement x , le volume V ou la charge $!$, décrivent des dimensions additives. Leur valeur pour un système est la somme de celles de chacune de ses parties. La valeur des grandeurs intensives, comme la force F , la pression P , la température T , ou la tension électrique U , par contre, est la même pour un système entier que pour chacune de ses parties. La grandeur intensive associée à la chaleur dQ est clairement la température T . Quelle est la grandeur extensive correspondante ?

Clausius, étudiant le rendement maximum de conversion de la chaleur en travail dans les moteurs à vapeur (cycle de Carnot), introduisit cette grandeur extensive, qu'il appela **entropie** (du $\eta\tau\rho\omega\pi\alpha$ grec, *entropia*: "retour en arrière"). Notée S [$J \cdot K^{-1}$] l'entropie est définie par la relation :

$$dQ_{\text{rév}} = T \cdot dS \text{ ou } dS = dQ_{\text{rév}} / T$$

où $Q_{\text{rév}}$ représente la quantité de chaleur transférée dans des conditions réversibles (c'est à dire très lentement et à température pratiquement constante).



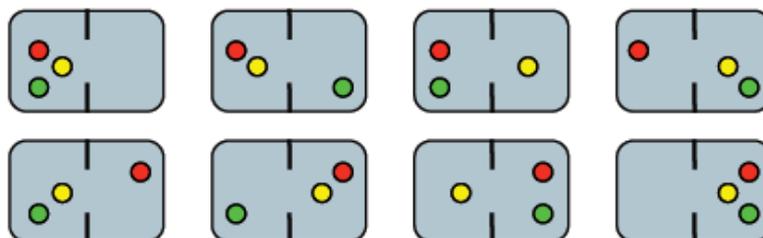
Rudolf Clausius
(1822-1888)

a) Définition statistique de l'entropie

Boltzmann (1896) a donné une définition statistique de l'entropie :

$$S = k_B \cdot \ln W$$

où $k_B = R / N_A = 1.381 \cdot 10^{-23} J \cdot K^{-1}$ est la constante de Boltzmann et W le **nombre d'états microscopiques** dans lesquels le système peut se trouver et qui possèdent la même énergie.



Imaginons, par exemple, 3 molécules de gaz enfermées dans un récipient fermé, constitué de 2 compartiments communicants (voir figure ci-dessus). Ce système possède 8 états microscopiques possibles.

De manière générale, pour n particules et y compartiments, on aura y^n états microscopiques possibles. La probabilité de retrouver toutes les particules dans un compartiment donné est de y^{-n} .



Ludwig Boltzmann
(1844-1906)

b) Entropie et désordre

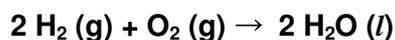
L'ensemble des états microscopiques d'un système constituent son état macroscopique, décrit par des variables d'état telles que la température et la pression. Un état macroscopique sera d'autant plus probable que son nombre d'état microscopiques W sera grand et donc que l'entropie S sera importante.

La multiplicité des états microscopiques correspond au désordre du système. Ce désordre est d'autant plus grand que W est grand. L'entropie S est donc une mesure du désordre et les transformations spontanées se déroulent apparemment dans le sens d'une augmentation du désordre.

3. Deuxième principe

Le changement d'entropie accompagnant la réaction de formation de l'eau est :

$$\Delta S_r^0 = -327 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}.$$



$\Delta S_r^0 < 0$ indique que l'entropie du système décroît lors de la réaction (3 moles de gaz sont en effet converties en 2 moles de liquide). Or, il est évident que la formation de H_2O est un processus spontané et que la réaction inverse ne l'est pas.

Ce paradoxe apparent provient du fait que ΔS_r^0 ne se rapporte qu'au système. Il est indispensable toutefois de considérer la variation de l'entropie globale, du système et de l'extérieur. Dans notre exemple, $\Delta H_r^0 = -572 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Si $P = \text{cste}$, cette enthalpie est cédée à l'environnement sous forme de chaleur. Pour $T = 298 \text{ K}$:

$\Delta S_{ext}^0 = Q_{rév} / T = +1919 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$, ce qui compense largement la diminution d'entropie du système.

Le **deuxième principe de la thermodynamique** s'énonce ainsi :

$$\Delta S_{tot} = \Delta S_{syst} + \Delta S_{ext} \geq 0$$

Une transformation spontanée s'accompagne d'une augmentation de l'entropie globale du système et du milieu extérieur.

A. Enthalpie libre

Pour déterminer si un processus est spontané ou non, il faut déterminer deux variations d'entropies, celle du système et celle du milieu extérieur, puis examiner le signe de la somme de ces deux variations. J. W. Gibbs, qui a posé les fondements de la thermodynamique à la fin du 19e siècle a démontré que ces deux calculs pouvaient se combiner en un seul.

La variation de l'enthalpie de l'environnement est donnée par la quantité de chaleur qui lui est transmise lors d'un processus. A pression constante, on a :

$$Q_{rév} = \Delta H \text{ et donc } \Delta S_{ext} = -\Delta H / T.$$

En substituant ΔS_{ext} dans l'expression du 2e principe, on obtient :

$$\Delta S_{tot} = \Delta S - \Delta H / T \text{ ou encore } -T.\Delta S_{tot} = \Delta H - T.\Delta S$$

L'**enthalpie libre** ΔG , ou **énergie (libre) de Gibbs**, est alors définie par :

$$\Delta G = \Delta H - T.\Delta S \quad \text{d'où :} \quad \Delta G = -T.\Delta S_{tot}$$

A température et pression constantes, la variation de l'enthalpie libre d'un système est proportionnelle à la variation globale d'entropie du système et de son milieu extérieur. Le processus associé est spontané si $\Delta G < 0$.

a) Enthalpie libre de réaction

Les valeurs des enthalpie et entropie standard, ΔH_r^0 et ΔS_r^0 , peuvent être calculées pour une réaction. A partir de ces données, on peut trouver l'**enthalpie libre standard de réaction** ΔG_r^0 , définie par :

$$\Delta G_r^0 = \Delta H_r^0 - T.\Delta S_r^0$$

Comme pour l'enthalpie de réaction, ΔG_r^0 peut être évalué à partir des **enthalpies libres standards de formation** ΔG_f^0 des réactifs et des produits.

$$\Delta G_r^0 = \sum_i n_i \Delta G_f^0 (\text{produit})_i - \sum_j n_j \Delta G_f^0 (\text{réactif})_j$$

L'enthalpie libre standard de formation d'un composé est la valeur de ΔG_f^0 de la réaction de formation d'une mole du composé à partir des corps simples dans leur forme la plus stable et dans les conditions standard.

La forme la plus stable d'un corps simple est l'état dans lequel son enthalpie libre est la plus faible. Dans ce cas $\Delta G_f^0 = 0$. ΔG_f^0 d'un composé est une mesure de sa stabilité par rapport aux corps simples. Si $\Delta G_f^0 < 0$, le composé est plus stable que ses éléments. Si $\Delta G_f^0 > 0$, le composé est instable.

b) Enthalpie libre et équilibre

Lorsqu'un système est à l'équilibre, il n'a tendance à évoluer ni dans un sens, ni dans l'autre. Par conséquent pour une transformation donnée à $T = \text{cste}$ ($dT = 0$):

$$dG = d(-T \cdot S_{\text{tot}}) = -T \cdot dS_{\text{tot}} - S_{\text{tot}} \cdot dT = -T \cdot dS_{\text{tot}} = 0$$

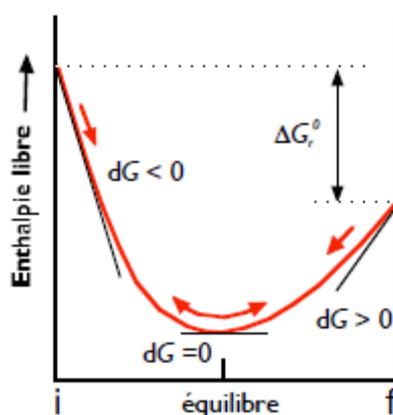
La condition $dG = 0$ s'applique pour toute transition de phase et toute réaction chimique à l'équilibre. Elle permet en particulier de prévoir la température d'un point d'équilibre comme T_{fus} ou T_{vap} à partir de l'enthalpie et de l'entropie de la transformation :

$$dG = dH - T \cdot dS = 0 \quad \Rightarrow \quad T_{\text{éq}} = \frac{dH}{dS}$$

Ainsi, par exemple:

$$T_{\text{fus}} = \frac{dH_{\text{fus}}}{dS_{\text{fus}}} \quad \text{et} \quad T_{\text{vap}} = \frac{dH_{\text{vap}}}{dS_{\text{vap}}}$$

Nous verrons au chapitre suivant que la même condition peut s'appliquer pour déterminer un équilibre chimique entre réactifs et produits d'une réaction.



4. Applications

Exercice N°1 : Équilibre de BOUDOUARD

C'est la réaction où les réactifs sont le carbone graphite (solide) et le dioxyde de carbone (gaz) et le produit est le monoxyde de carbone (gaz).

a) En utilisant les données thermodynamiques, calculer l'enthalpie standard de réaction et l'entropie standard de réaction à $T = 298 \text{ K}$ ($\nu_{\text{C}} = -1$).

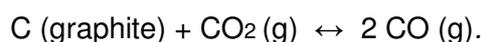
b) Reprendre le calcul à $T = 500 \text{ K}$. Quelles conclusions en tirer ?

Données : Grandeurs thermodynamiques à $T = 298 \text{ K}$

Espèces chimiques	CO(g)	CO ₂ (g)	C(graphite)
$\Delta_f H^\circ / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	-110,5	-393,5	
$S_m^\circ / \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$	197,6	213,7	5,7
$C_{p,m}^\circ / \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$	29,1	37,1	8,5

Solution :

a) L'équilibre de BOUDOUARD s'écrit :



L'enthalpie standard de réaction se calcule par application de la loi de Hess :

$$\Delta H_r^\circ = 2 \Delta H_f^\circ(\text{CO}(\text{g})) - \Delta H_f^\circ(\text{CO}_2(\text{g}))$$

soit numériquement :

$$\Delta H_{r,298}^\circ = -2 \cdot 110,5 + 393,5 = +172,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}.$$

De même pour l'entropie standard de réaction :

$$\Delta S_r^\circ = 2S^\circ(\text{CO}(\text{g})) - S^\circ(\text{CO}_2(\text{g})) - S^\circ(\text{C}(\text{graphite}))$$

soit numériquement :

$$\Delta S_{r,298}^\circ = 2 \cdot 197,6 - 213,7 - 5,7 = +175,8 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}.$$

b) L'application des lois de Kirchhoff permet d'estimer l'enthalpie standard et l'entropie standard de réaction à une température différente de 298 K. Le calcul de la capacité thermique standard à pression constante de réaction donne :

$$\Delta C_{p,r}^\circ = 2C_{p,r}^\circ(\text{CO}(\text{g})) - C_{p,r}^\circ(\text{CO}_2(\text{g})) - C_{p,r}^\circ(\text{C}(\text{graphite}))$$

soit numériquement :

$$\Delta C_{p,r,298}^\circ = 2 \cdot 29,1 - 37,1 - 8,5 = +12,6 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Pour l'enthalpie standard de réaction à la température T , l'intégration de la loi de Kirchhoff pour l'enthalpie donne :

$$\Delta H_{r,T}^\circ - \Delta H_{r,T_0}^\circ = \Delta C_{p,r,298}^\circ \cdot (T - T_0)$$

soit, à $T = 500 \text{ K}$:

$$\Delta H^{\circ}r_{500} - \Delta H^{\circ}r_{298} = 12,6 \cdot (500 - 298) = 2,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

à comparer au $172,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ de la grandeur à $T = 298 \text{ K}$ (1,4 %). Pour l'entropie standard de réaction à la température T , l'intégration de la loi de Kirchhoff pour l'entropie donne :

$$\Delta_r S_T^{\circ} - \Delta_r S_{T_0}^{\circ} = \Delta_r C_{p, 298}^{\circ} \cdot \ln\left(\frac{T}{T_0}\right)$$

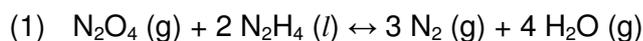
soit, à $T = 500 \text{ K}$:

$$\Delta_r S_{500}^{\circ} - \Delta_r S_{298}^{\circ} = 12,6 \cdot \ln\left(\frac{500}{298}\right) = 6,5 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

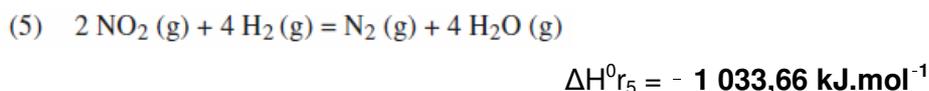
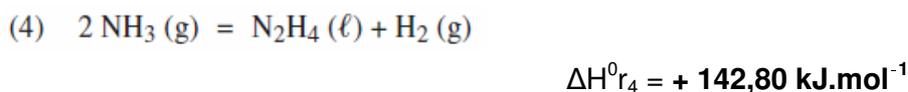
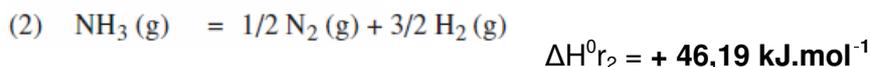
à comparer au $175,8 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ de la grandeur à $T = 298 \text{ K}$ (3,7 %). Ces valeurs numériques indiquent, dans le cas particulier étudié ici, les ordres de grandeur des approximations faites lorsque l'approximation d'Ellingham est utilisée.

Exercice N°2 : Utilisation de la loi de Hess

Déterminer, à **298 K**, $\Delta H^{\circ}r_1$, enthalpie standard de la réaction (1) entre le tétraoxyde de diazote et l'hydrazine :

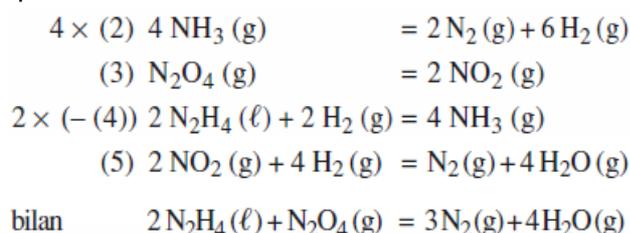


connaissant les enthalpies standard de réaction, à 298 K, des réactions suivantes :



Solution :

Vérifions que l'équation (1) peut être retrouvée en formant une combinaison convenable des équations proposées :



La combinaison $4 \times (2) + (3) - 2 \times (4) + (5)$ convient ; d'après la loi de Hess, nous pouvons en déduire que l'enthalpie standard de réaction de la réaction (1) est :

$$\Delta H^{\circ} r_1 = 4 \Delta H^{\circ} r_2 + \Delta H^{\circ} r_3 - 2 \Delta H^{\circ} r_4 + \Delta H^{\circ} r_5$$

$$\Delta H^{\circ} r_1 = - 1\,076,46 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Cette réaction, très exothermique, est utilisée pour la propulsion des fusées.

Exercice N°3 : Utilisation des enthalpies standard de formation

Pour préparer du soufre à partir du sulfure d'hydrogène extrait du gaz naturel du Lacq, on fait réagir le sulfure d'hydrogène gazeux avec le dioxyde de soufre gazeux : on obtient ainsi du soufre liquide et de l'eau vapeur.

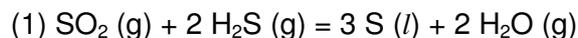
1) Écrire l'équation de cette réaction et calculer, grâce aux données, son enthalpie standard à **298 K**.

2) Pourquoi l'enthalpie standard de formation du soufre liquide n'est-elle pas nulle ?

Données : ΔH°_f (kJ.mol⁻¹) à 298 K : SO₂ (g) : - **298,8** ; H₂O (g) : - **241,8** ; H₂S (g) : - **20,6** ; S (l) : + **11,8** .

Solution :

1) L'équation de la réaction (1) est :



L'application de la relation Hess conduit à :

$$\Delta H^{\circ} r_1 = +3 \times \Delta H^{\circ}_f (\text{S}; \text{l}) + 2 \times \Delta H^{\circ}_f (\text{H}_2\text{O}; \text{g}) - 1 \times \Delta H^{\circ}_f (\text{SO}_2; \text{g}) - 2 \times \Delta H^{\circ}_f (\text{H}_2\text{S}; \text{g})$$

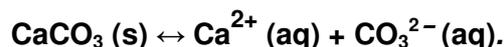
$$\Delta H^{\circ} r_1 = - 108,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

La réaction est exothermique, c'est ce qui explique que le soufre est liquide et l'eau vapeur.

2) À 25°C, sous 1 bar, la phase stable du corps simple soufre est le soufre cristal (et plus précisément la forme cristalline appelée soufre α). À cette température, l'état standard de référence de l'élément soufre est donc le soufre α ; le corps simple S (l) n'a donc pas une enthalpie standard de formation nulle.

Exercice N°4 : Solubilité de la calcite

Soit la réaction de dissolution de la calcite dans l'eau :



À partir des données, calculer l'enthalpie libre standard de la réaction de solubilisation de la calcite à **298 K**.

Données : la température est **T = 298 K**. Les ions sont des solutés dans le solvant eau.

Espèces chimiques	CaCO ₃ (solide)	Ca ²⁺	CO ₃ ²⁻
$\Delta_f G^\circ / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	-1128,8	-553,5	-527,9

Solution :

En utilisant les enthalpies libres standard de formation à $T = 298 \text{ K}$, il vient :

$$\Delta G^\circ_{r, 298} = \Delta G^\circ_{f, 298}(\text{Ca}^{2+}(\text{aq})) + \Delta G^\circ_{f, 298}(\text{CO}_3^{2-}(\text{aq})) - \Delta G^\circ_{f, 298}(\text{CaCO}_3(\text{s}))$$

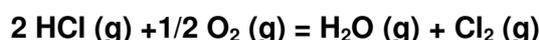
ce qui donne numériquement :

$$\Delta G^\circ_{r, 298} = -553,5 - 527,9 + 1128,8 = +47,4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} > 0$$

La réaction est donc non-spontanée (voire impossible).

Exercice N°5 : Variation d'enthalpie libre au cours d'une réaction

On considère l'oxydation en phase gazeuse du chlorure d'hydrogène par le dioxygène selon



Calculer l'enthalpie libre standard de cette réaction à **298 K** et à **600 K**.

Données :

Espèces chimiques	HCl(g)	O ₂ (g)	H ₂ O(g)	Cl ₂ (g)
$\Delta_f H^\circ_{298} / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	-92,3		-241,8	
$S^\circ_m / \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$	186,8	205,0	188,7	223,0

Solution :

Les données permettent de calculer l'enthalpie standard et l'entropie standard de réaction qui sont supposées indépendantes de la température.

$$\Delta H^\circ_{r, 298} = \Delta H^\circ_r = \Delta H^\circ_{f, 298}(\text{H}_2\text{O}(\text{g})) - 2 \Delta H^\circ_{f, 298}(\text{HCl}(\text{g}))$$

$$\Delta S^\circ_{r, 298} = \Delta S^\circ_r = S^\circ_{298}(\text{H}_2\text{O}(\text{g})) + S^\circ_{298}(\text{Cl}_2(\text{g})) - 2S^\circ_{298}(\text{HCl}(\text{g})) - 1/2 S^\circ_{298}(\text{O}_2(\text{g}))$$

Numériquement :

$$\Delta H^\circ_r = -241,8 + 2 \cdot 92,3 = -57,2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta S^\circ_r = 188,7 + 223 - 0,5 \cdot 205,0 - 2 \cdot 186,8 = -64,4 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Ainsi : $\Delta G^\circ_{r, T} = -57,2 + 64,4 \cdot 10^{-3} \cdot T / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Applications numériques :

$$\Delta G^\circ_{r, 298} = -38,0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \text{ et } \Delta G^\circ_{r, 600} = -18,6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

La réaction est donc spontanée (c.-à.d. peut avoir lieu)

CHAPITRE III

EQUILIBRES CHIMIQUES

1. Réversibilité d'une réaction
2. Enthalpie libre
3. Constante d'équilibre
4. Loi d'action de masses
5. Règle des phases
6. Applications

La thermochimie nous a permis d'étudier, dans le chapitre précédent, les lois qui régissent les échanges énergétiques accompagnant une transformation ; elle nous enseigne également les principes qui régissent l'état d'équilibre qui s'établit finalement dans le cas de réactions réversibles (équilibre chimiques).

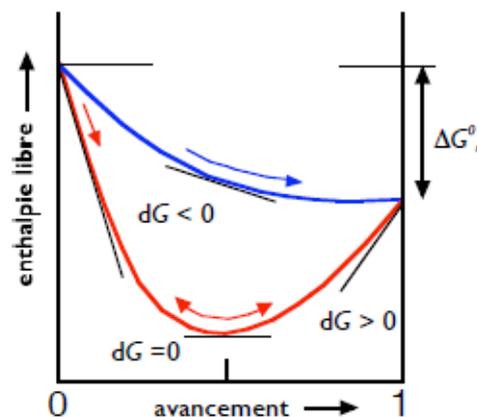
La position d'un équilibre n'est pas immuable et peut être modifiée par la variation d'un de ces facteurs. La loi de modération indique le sens de ce déplacement.

Lorsqu'un système réversible cesse d'évoluer, un équilibre dynamique s'établit et Guldberg et Waage ont pu établir une loi quantitative : l'équilibre est caractérisé, à une température donnée, par une constante qui peut être exprimée en faisant usage, soit des pressions partielles, soit des concentrations molaires.

Lorsqu'on modifie la température, le système évolue la plupart du temps pour atteindre un nouvel état d'équilibre, la variation des constantes d'équilibre est donc liée aux variations d'enthalpie et d'énergie interne de la réaction.

1. Réversibilité d'une réaction

Certaines réactions peuvent être considérées comme totales. Ceci veut dire que si la stœchiométrie est respectée, les réactifs disparaissent entièrement au profit des produits. On parlera alors d'un **rendement**, d'un **taux de réaction** ou d'un **degré d'avancement** de la réaction de 100%.



Exemple : $2 \text{H}_2 (\text{g}) + \text{O}_2 (\text{g}) \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O} (\text{l})$ est une réaction totale

Toutefois, les transformations physiques et un grand nombre de réactions chimiques ne sont pas totales.

Exemple: $\text{H}_2 (\text{g}) + \text{I}_2 (\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{HI} (\text{g})$

Dans ce cas, le système n'évolue pas au-delà d'un certain degré d'avancement, correspondant à un état d'équilibre.

Cet équilibre est dynamique. Il correspond à un point où il se forme par unité de temps autant de moles de réactifs qu'il n'en disparaît pour former les produits. La réaction est **réversible** et on l'indique par l'utilisation d'une double flèche dans son équation.

2. Enthalpie libre

A. Enthalpie libre dans un mélange

Nous avons défini les conditions standard à une pression constante $P = 1 \text{ atm}$ et pour des composés purs. Qu'en est-il si la pression varie ou si on considère la pression partielle d'un gaz dans un mélange ?

La définition de la variation de l'enthalpie libre, $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$, peut être écrite pour une variation infinitésimale! et $T = \text{cste}$:

$$dG = dH - T \cdot dS - S \cdot dT = dH - T \cdot dS \quad (T = \text{cste} \Rightarrow dT = 0)$$

De même, la définition de l'enthalpie, $H = U + P \cdot V$, s'écrit sous forme différentielle:

$$dH = dU + P \cdot dV + V \cdot dP$$

Comme $dU = dQ + dw$ (1er principe) et $dQ_{\text{rév}} = T \cdot dS$ (définition de l'entropie), dans des conditions réversibles où le seul travail échangé est un travail de volume

$$dw = -P \cdot dV,$$

on aura:

$$dH = T \cdot dS - P \cdot dV + P \cdot dV + V \cdot dP = T \cdot dS + V \cdot dP \quad \text{et donc : } dG = V \cdot dP$$

Pour un gaz parfait, $V = nRT / P$. Lorsque la pression passe de P_i à P_f , on aura alors:

$$\Delta G = \int_{P_i}^{P_f} V \cdot dP = nRT \int_{P_i}^{P_f} \frac{dP}{P} = nRT \ln \frac{P_f}{P_i}$$

B. Potentiel chimique et activité

L'enthalpie libre molaire de l'un des constituants d'un mélange ne peut évidemment pas être donnée dans des conditions standard, puisqu'il n'apparaît pas à l'état pur.

Nous venons de voir que pour un gaz parfait :

$$\Delta G = nRT \ln \frac{P_f}{P_i}$$

Pour une opération virtuelle qui consisterait à faire passer un gaz pur à $P = P^0$ jusque dans un mélange de gaz où sa pression partielle serait P_m , on aurait:

$$P_i = P^0, P_f = P_m, \Delta G = G_m - G^0$$

et

$$G_m = G^0 + RT \ln \frac{P_m}{P^0} = G^0 + RT \cdot \ln a_m$$

G_m est l'**enthalpie libre molaire partielle** du constituant dans le mélange. Cette grandeur est plus communément appelée **potentiel chimique** du constituant et notée μ_m . Le rapport adimensionnel $a_m = P_m / P^0$ est appelé son **activité**.

$$G \text{ (du mélange)} = \sum n_i \mu_m = \mu_m^0 + RT \ln a_m$$

n_i est le nombre de moles et μ_m^0 le **potentiel chimique standard** du constituant.

Plus l'activité d'un constituant sera élevée, plus son potentiel chimique sera grand.

μ_m renseigne donc sur la potentialité d'un corps à être chimiquement actif.

C. Mélanges non-idéaux

Pour un solide ou un liquide incompressible, le volume est indépendant de la pression. Pour des solides et des liquides purs on aura donc : $a = 1$ et $G = G^0$.

Dans le cas d'un soluté, l'activité a_m d'un constituant est reliée à sa concentration molaire (ou molale) c_m :

$$a_m = \gamma \cdot c_m$$

γ est le **coefficient d'activité** du constituant. Si a_m est adimensionnelle, γ aura donc les dimensions de l'inverse d'une concentration.

Dans une solution extrêmement diluée, γ sera pratiquement égal à 1. Par contre, des déviations importantes sont attendues dans le cas où des interactions existent entre les molécules ou les ions du soluté et entre le soluté et les molécules du solvant.

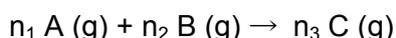
Dans ce cas, par analogie avec le cas des gaz, on parlera d'une **solution non-idéale**.

Une interaction attractive entre deux espèces met en jeu une enthalpie libre d'interaction $\Delta G_i < 0$. L'attraction entre molécules ou ions abaissera donc d'autant leur enthalpie libre (ou leur potentiel chimique) et leur activité. Cet effet impliquera par conséquent un coefficient d'activité inférieur à 1.

Pour des solutions très diluées, les interactions entre molécules de soluté sont minimales et $\gamma \cong 1$. Dans le cas contraire, γ variera avec la concentration.

D. Quotient réactionnel

Considérons enfin une réaction chimique de la forme:



A un stade intermédiaire de la réaction, dans le mélange réactionnel constitué à la fois de A, B et C (présents avec des activités a_A , a_B et a_C) l'enthalpie libre de la réaction est :

$$\Delta G_r = n_3 G_m (C) - \{ n_1 G_m (A) + n_2 G_m (B) \}$$

$$= n_3 [G^0 (C) + RT \ln a_C] - \{ n_1 [G^0 (A) + RT \ln a_A] + n_2 [G^0 (B) + RT \ln a_B] \}$$

$$= n_3 G^0 (C) - \{ n_1 G^0(A) + n_2 G^0 (B) \} + RT \{ n_3 \ln a_C - n_1 \ln a_A - n_2 \ln a_B \}$$

Les deux premiers termes représentent l'enthalpie libre standard de la réaction à partir des réactifs purs et jusqu'au produit pur:

$$\Delta G_r^0 = n_3 G^0 (C) - \{ n_1 G^0 (A) + n_2 G^0 (B) \}$$

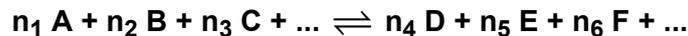
Le troisième terme peut être réarrangé sous la forme:

$$RT \{ n_3 \ln a_C - n_1 \ln a_A - n_2 \ln a_B \} = RT \ln \frac{a_C^{n_3}}{a_A^{n_1} \cdot a_B^{n_2}} = RT \ln Q$$

$$\Rightarrow \Delta G_r = \Delta G_r^0 + RT \cdot \ln Q \quad Q = \frac{a_C^{n_3}}{a_A^{n_1} \cdot a_B^{n_2}} \text{ est appelé le } \mathbf{quotient\ réactionnel}.$$

3. Constante d'équilibre

Soit $Q_{eq} = K$, la valeur du quotient réactionnel d'un point d'équilibre atteint par une réaction chimique ou une transformation physique quelconque de la forme



On aura de manière générale:

$$K = \frac{a_D^{n_4} \cdot a_E^{n_5} \cdot a_F^{n_6} \cdot \dots}{a_A^{n_1} \cdot a_B^{n_2} \cdot a_C^{n_3} \cdot \dots}$$

K est appelée la **constante d'équilibre** de la transformation chimique. L'augmentation ou la diminution de l'activité de l'un des constituants du mélange aboutira à une adaptation des autres activités de sorte à rétablir l'équilibre et maintenir $K = \text{constante}$.

A ce point d'équilibre, le mélange réactionnel ne présente plus de tendance à une réaction et

$$\Delta G_r = 0 :$$

$$\Delta G_r = 0 = \Delta G_r^0 + RT \ln K \Rightarrow \underline{\Delta G_r^0 = -RT \ln K} \Rightarrow K = \exp \left(- \frac{\Delta G_r^0}{RT} \right)$$

Cette relation est l'une des plus importantes de la thermodynamique. Elle relie la constante d'équilibre d'une transformation quelconque (physique ou chimique) à l'enthalpie libre standard de la transformation.

A. Influence de la température

A une température T_1 , on a : $\Delta G_r^0 = \Delta H_r^0 - T_1 \Delta S_r^0$

et donc : $\ln K_1 = -\Delta H_r^0 / R T_1 + \Delta S_r^0 / R$

A une température T_2 : $\ln K_2 = -\Delta H_r^0 / R T_2 + \Delta S_r^0 / R$

D'où l'on tire : $\ln K_1 - \ln K_2 = -\frac{\Delta H_r^0}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$

ou encore : $\ln K_2 = \ln K_1 + \frac{\Delta H_r^0}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$

Cette dernière formule est une forme de l'**équation de van't Hoff**.

Si $T_2 > T_1$, le terme entre parenthèse est positif. Il découle que la constante d'équilibre d'une réaction endothermique ($\Delta H_r^0 > 0$) augmente avec la température.

L'inverse est vrai pour $\Delta H_r^0 < 0$ et donc la constante d'équilibre d'une réaction exothermique diminue lorsque la température augmente.

Ces conclusions confirment l'observation empirique connue sous le nom de **principe de Le Châtelier** :

Lorsqu'un système en équilibre est soumis à une perturbation, la composition à l'équilibre se modifie de sorte à minimiser l'effet de cette perturbation.

B. Influence de la pression

On se souvient que ΔG_r^0 est défini comme étant la différence entre les enthalpies libres des substances prises dans leur état standard, donc à $P^0 = 1 \text{ atm}$. De ce fait ΔG_r^0 a la même valeur quelque soit la pression réelle à laquelle la réaction se déroule. Or, comme $\ln K$ est proportionnel à ΔG_r^0 , on en déduit que K est indépendant de la pression.

Exemple: $\text{H}_2 (\text{g}) + \text{I}_2 (\text{s}) \rightleftharpoons 2 \text{HI} (\text{g})$

$$K = \frac{(P_{\text{HI}} / P^0)^2}{P_{\text{H}_2} / P^0} = \frac{(x_{\text{HI}} \cdot P)^2}{P^0 \cdot x_{\text{H}_2} \cdot P} = \frac{x_{\text{HI}}^2 \cdot P}{P^0 \cdot x_{\text{H}_2}} = \frac{x_{\text{HI}}^2}{x_{\text{H}_2}} \cdot \frac{P}{P^0}$$

où P_{HI} et P_{H_2} et x_{HI} et x_{H_2} sont les pressions partielles et les fractions molaires respectivement de HI et H_2 dans la phase gazeuse.

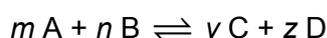
Si K reste bien constant, une augmentation de P entraînera toutefois ici une diminution de la fraction molaire de HI et donc un déplacement de l'équilibre vers la gauche de notre équation.

Cette constatation est généralisable pour tout équilibre où une phase gazeuse est présente et s'exprime comme un cas particulier du principe de Le Chatelier:

Quand on comprime un système à l'équilibre, la composition à l'équilibre se modifie de sorte à réduire le nombre de molécules de la phase gazeuse.

4. Loi d'action de masses

La constante d'équilibre thermodynamique définie pour une réaction générale de la forme :



est donnée par :

$$K = \frac{a_C^y \cdot a_D^z}{a_A^m \cdot a_B^n}$$

Lorsque les gaz sont parfaits ou que la concentration des espèces en solution est faible, les interactions intermoléculaires sont négligeables et les activités des espèces peuvent être remplacées par approximation par leurs pressions partielles P_A divisées par 1 atm dans le cas de gaz ou, dans le cas de solutés ($\gamma \cong 1 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}$), par leurs concentrations molaires $[A]$ divisées par $1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$.

$$K_P = \frac{P_C^y \cdot P_D^z}{P_A^m \cdot P_B^n} \quad K_C = \frac{[C]^y \cdot [D]^z}{[A]^m \cdot [B]^n}$$

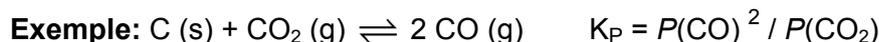
Par simplification, la concentration molaire d'un constituant est notée par sa formule entre crochets. Par exemple $[Cl^-]$, $[Na^+]$, $[CH_3COOH]$, ...

Pour distinguer ces constantes d'équilibre approchées de l'expression formelle de la constante thermodynamique contenant les activités, on les note K_P ou K_C , selon qu'elles sont exprimées en pressions partielles ou en concentrations. L'expression K_P ou $K_C = \text{constante}$ est appelée la **loi d'action de masses**.

A. Equilibre hétérogène gaz-solide

Dans le cas d'équilibres hétérogènes (coexistence de plusieurs phases), l'activité d'un solide pur ou d'un liquide pur reste constante et égale à $a = 1$ même si le composé est consommé lors de la réaction. Un solvant contenant une faible concentration de solutés peut être également assimilé en pratique à un liquide pur.

Les solides, les liquides purs et les solvants n'apparaissent donc pas dans l'expression de la loi d'action de masses.



L'introduction de carbone solide C(s) ($a = 1$) supplémentaire dans le mélange réactionnel n'affecte pas l'équilibre. Par contre, une augmentation de la pression partielle de CO_2 déplacera l'équilibre vers la droite dans le sens d'une consommation du gaz carbonique.

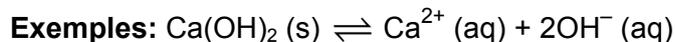
De manière générale, un quotient réactionnel $Q_P < K_P$ implique une évolution de la réaction dans le sens d'une consommation des réactifs (de gauche à droite dans son équation).

$Q_P > K_P$ signifie au contraire que l'équilibre sera rétabli par évolution vers la gauche de l'équation. Ceci n'est rien d'autre qu'une nouvelle expression particulière du principe de Le Châtelier:

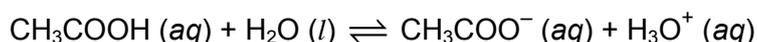
L'augmentation de la concentration ou de la pression partielle de l'un des participants à la réaction déplace l'équilibre dans le sens d'une consommation de cet excédent.

B. Equilibres ioniques hétérogène liquide-solide et homogène liquide

Dans les solutions aqueuses ou en présence d'un autre solvant polaire, beaucoup de composés électrolytes (acide, base, précipité, complexe) ont tendance, par dilution, à se dissocier.



$$K_c = [Ca^{2+}] \cdot [OH^-]^2$$



$$K_c = [CH_3COO^-] \cdot [H_3O^+] / [CH_3COOH]$$



$$K_c = [ML_n] / [M] \cdot [L]^n \quad (M: \text{ion métallique}, L: \text{ligand organique})$$

On vérifie que l'expression de la constante d'équilibre ne contient ni la concentration du solvant, ni celle d'un éventuel solide.

Dans le cas d'électrolytes, l'interaction entre les espèces solubilisées, et en particulier entre ions de charges opposées, ne peut pas en général être négligée. La constante d'un équilibre faisant intervenir des électrolytes n'est donc correctement définie qu'en termes d'activités.

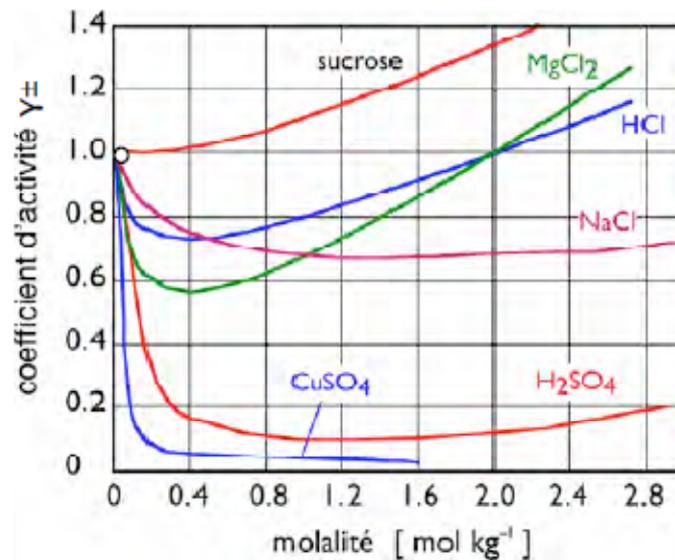
Le coefficient d'activité γ des ions dépend de la **force ionique** I de la solution:

$$I = \frac{1}{2} \sum_i m_i \cdot z_i^2$$

où m_i et z_i représentent respectivement la molalité et la charge de chaque ion.

C. Coefficients d'activité

Les attractions entre les ions tendent à faire diminuer leur coefficient d'activité. Toutefois, à haute concentration, l'activité du solvant commence à diminuer et cet effet tend au contraire à augmenter l'activité du soluté. Ces deux tendances opposées expliquent l'apparition de minima sur les courbes $\gamma = f(m)$. Le graphique ci-dessous présente les coefficients d'activité moyens γ_{\pm} des ions d'un électrolyte aqueux en fonction de sa molalité m . Le sucre (non-électrolyte) est montré pour comparaison.



5. Règle des phases

Nous savons qu'un équilibre chimique dépend en général des variables suivantes : la température, la pression et la concentration des constituants. La règle des phases indique le nombre de facteurs que l'on peut fixer arbitrairement sans modifier la nature de l'équilibre c'est-à-dire sans provoquer de rupture d'équilibre. Ce nombre de facteurs indépendants V appelé variance. La règle des phases de W. Gibbs, qui permet le calcul de la variance, se traduit par la relation :

$$v = n - r + p - \varphi$$

n : nombre de constituants de l'équilibre, en comptant chaque constituant autant de fois qu'il apparaît dans des phases différentes ;

r : nombre de transformations ou de réactions chimiques réversibles entre les constituants ;

P : nombre de facteurs physiques qui interviennent dans l'équilibre.

En général, $P = 2$ (pression, température).

Lorsque la réaction réversible n'entraîne pas de variation de nombre de moles gazeuses, la pression n'a aucune action sur l'équilibre. Dans ce cas, $P = 1$.

φ : nombre de phases.

En posant $n - r = C$, la règle des phases s'écrit :

$$v = c + p - \varphi$$

C est le nombre de constituants indépendants.

Appellations

$v = 0$ systèmes invariants $v = 2$ systèmes bivariants

$v = 1$ systèmes monovariants $v = 3$ systèmes trivariants

On classe parfois les systèmes chimiques d'après le nombre de leurs constituants indépendants.

$c = 1$ systèmes unaires ou systèmes du premier ordre

$c = 2$ systèmes binaires ou systèmes du second ordre

$c = 3$ systèmes ternaires ou systèmes du troisième ordre

6. Applications

Exercice N°1 : Dissociation du peroxyde de baryum

La dissociation du peroxyde de baryum a servi à l'obtention de dioxygène avant la mise au point de la liquéfaction de l'air. On étudie ici la réaction chimique :



1. Calculer la variance de cet équilibre après l'avoir définie.

2. Donner l'expression littérale de la constante thermodynamique K_T° associée à cet équilibre chimique.

Diverses expériences ont fourni les résultats suivants, pour la pression en dioxygène à l'équilibre dans un système contenant $\text{BaO}_2(\text{s})$, $\text{BaO}(\text{s})$ et $\text{O}_2(\text{g})$:

$T / ^\circ\text{C}$	727	794	835	927
p / bar	0,166	0,497	0,945	1,245

Dans un récipient indilatable, vide d'air, de **2,4 l** on introduit **8,45 g** de $\text{BaO}_2(\text{s})$. La température est portée à **727 °C**.

Les gaz sont supposés parfaits et on donne $R = 8,31 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$.

3. Quelles sont la pression en dioxygène (en bar) et les quantités de $\text{BaO}_2(\text{s})$ et $\text{BaO}(\text{s})$ (en mole) quand le système est en équilibre ?

Au système précédent en équilibre on ajoute de l'oxyde $\text{BaO}(\text{s})$ en petite quantité

4. Que se passe-t-il ?

5. La réaction est elle endo ou exothermique ?

Solution :

1. La variance v est le nombre de paramètres intensifs indépendants qui peuvent être librement choisis sans remettre en cause la nature chimique du système (existence de l'équilibre).

Ici, le choix de la température fixe, par l'intermédiaire de l'écriture de la constante d'équilibre, la valeur de la pression partielle en dioxygène et donc la pression totale. La variance est donc égale à 1. Une autre façon de calculer v est l'utilisation de la règle de Gibbs :

$$v = n - r + 2 - \varphi$$

avec n le nombre de constituants chimiques du système, r le nombre d'équilibres indépendants réalisés et φ le nombre de phases en présence. Dans le cas présenté, en supposant deux phases solides distinctes, il vient :

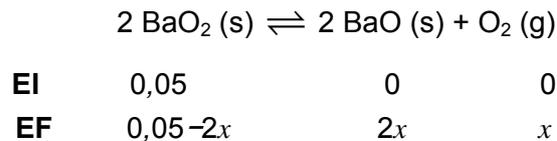
$$v = 3 - 1 + 2 - 3 = 1.$$

Le système est dit *monovariant*, en particulier si la température est imposée, l'état du système est fixé à l'équilibre.

2. La constante d'équilibre prend la forme :

$$K_T^\circ = \frac{p_{O_2}}{p^\circ}.$$

3. La quantité initiale de peroxyde de baryum est $n_0 = 0,05$ mol. Dressons un tableau d'avancement (en quantité de matière) entre l'état initial et l'état d'équilibre.



À l'équilibre :

$$K_T^\circ = \frac{p_{O_2}}{p^\circ} = 0,166$$

et donc :

$$p_{O_2}^{eq} = 0,166 \text{ bar.}$$

L'équation d'état des gaz parfaits conduit à la relation :

$$x = \frac{p_{O_2}^{eq} V}{RT}$$

Application numérique :

$$x = 4,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

et donc :

$$n_{\text{BaO}} = 9,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \quad \text{et} \quad n_{\text{BaO}_2} = 40,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol.}$$

4. Il n'y a aucune modification du quotient de réaction compte tenu du fait qu'un solide seul dans sa phase possède une activité égale à 1. Il ne se passe rien au cours de cet ajout.

5. D'après le tableau fourni, la constante d'équilibre est une fonction croissante de la température. La relation de Van't Hoff précise que :

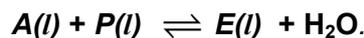
$$\frac{d \ln K_f^\circ}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2}$$

Ainsi $\Delta_r H^\circ > 0$, la réaction est **endothermique**.

Exercice N°2 : Équilibre d'estérification

On introduit dans un réacteur **2,00 mol** d'acide éthanoïque (noté *A*) et **2,00 mol** de pentan-1-ol (noté *P*). On obtient à l'équilibre, à **298 K**, sous ***p* = 1 bar**, **1,32 mol** d'acétate d'amyle (noté *E*). On assimilera, par souci de simplification, l'activité de tout constituant à sa fraction molaire globale dans le mélange.

L'équation-bilan de la réaction s'écrit :



1. Définir puis calculer la valeur de la constante K° de cet équilibre à **298 K**.
 2. À partir des données, évaluer l'enthalpie standard de réaction de la réaction d'estérification à **298 K**.
 3. En déduire la valeur de l'entropie standard de réaction à **298 K**.
 4. Quelle est l'influence, à pression constante, d'une augmentation élémentaire de température sur le rendement de cette transformation chimique ? Justifier qualitativement
- Données à 298 K** : $R = 8,31 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Enthalpie standard de dissociation de liaison à **298 K**, $\Delta_{\text{diss}} H^\circ$:

liaison	C-H	C-O	C=O	C-C	O-H
$\Delta_{\text{diss}} H^\circ / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	411	358	743	346	460

Enthalpie standard de vaporisation, $\Delta_{\text{vap}} H^\circ$:

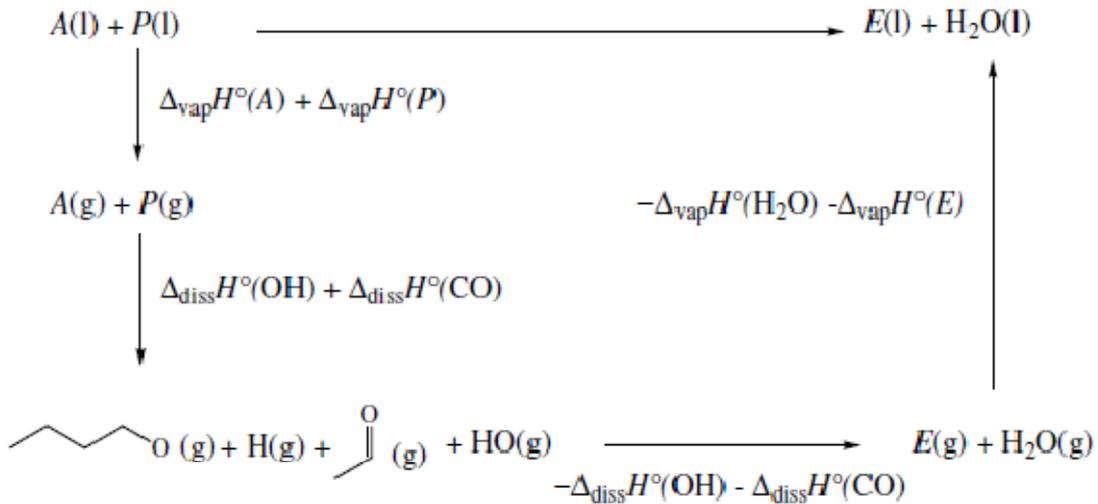
Espèce chimique	CH ₃ COOH(<i>l</i>)	C ₅ H ₁₁ OH(<i>l</i>)	ester(<i>l</i>)	eau(<i>l</i>)
$\Delta_{\text{vap}} H^\circ / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	41,6	52,2	43,9	44,0

Solution :

1. La constante K° de cet équilibre à 298 K est donnée par :

$$K^\circ = \frac{x_{\text{eau}} x_E}{x_A x_P} = \frac{1,32 \times 1,32}{0,68 \times 0,68} = 3,77.$$

2. L'équation de la réaction d'estérification est une combinaison linéaire d'équations dont l'enthalpie standard de réaction est connue. On utilise la loi de Hess pour calculer $\Delta_r H^\circ$.



Ainsi :

$$\Delta H_r^\circ = \Delta_{\text{vap}}H^\circ(A) + \Delta_{\text{vap}}H^\circ(P) - \Delta_{\text{vap}}H^\circ(H_2O) - \Delta_{\text{vap}}H^\circ(E).$$

Application numérique : $\Delta H_r^\circ = 5,9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

3. $\Delta G_r^\circ = \Delta H_r^\circ - T\Delta S_r^\circ = -RT \ln K^\circ$. Ainsi :

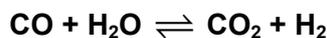
$$\Delta_r S^\circ = \frac{\Delta_r H^\circ + RT \ln K^\circ}{T}.$$

Application numérique : $\Delta S_r^\circ = 30,8 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$.

4. Loi de modération : une augmentation de température à pression constante provoque un déplacement de l'équilibre dans le sens endothermique (sens de l'estérification). Compte tenu de la faible valeur de ΔH_r° (réaction pratiquement athermique), l'influence de T est en fait négligeable.

Exercice N°3 : Élimination du monoxyde de carbone des effluents gazeux

Le monoxyde de carbone est un gaz invisible, inodore mais très toxique : il est en effet susceptible de former un complexe avec l'hémoglobine du sang, empêchant ainsi la fixation et le transport du dioxygène par les globules rouges, ce qui peut provoquer la mort par asphyxie des différents organes. Il convient donc de contrôler le taux de CO des rejets et, le cas échéant, de l'éliminer. On envisage l'équilibre (1) en phase gazeuse :



1. La constante d'équilibre de cette réaction diminue de **0,36%** quand la température augmente de **1100 K** à **1101 K**. En déduire l'enthalpie standard de cette réaction à **1100 K**.

2. Comparer ce résultat à la valeur obtenue en utilisant les données thermodynamiques fournies. Commenter.

3. On se place à **1500 K** et **1,0 bar**. Le taux de dissociation de la vapeur d'eau en dihydrogène et dioxygène est de **$2,21 \cdot 10^{-4}$** . Quant au taux de dissociation du dioxyde de carbone en monoxyde de carbone et dioxygène dans les mêmes conditions (pression de **1 bar** et température de **1500 K**), il vaut **$4,8 \cdot 10^{-4}$** (le taux de dissociation est égal à la quantité de matière dissociée divisée par la quantité de matière initiale).

Écrire ces réactions de dissociation - réactions (2) et (3) - puis calculer leur constante d'équilibre.

4. En déduire la constante d'équilibre de la réaction (1) à **1500 K**.

Données à 298 K : constante des gaz parfaits : $R = 8,314 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Espèces chimiques	C(s)	CO(g)	CO ₂ (g)	O ₂ (g)	H ₂ O(g)
$\Delta_f H^\circ / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$		-110,4	-393,1		-241,8
$S_m^\circ / \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$	5,7	197,6	213,7	205,0	188,5

Solution :

1. On utilise la loi de Van't Hoff pour écrire :

$$\frac{d \ln K^\circ}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2}$$

avec $\Delta_r H^\circ$ enthalpie standard de réaction. En prenant cette grandeur indépendante de la température sur la gamme de température utile, il vient par intégration entre $T = 1100 \text{ K}$ et $T' = 1101 \text{ K}$:

$$\ln \left(\frac{K'^{\circ}}{K^{\circ}} \right) = \frac{\Delta_r H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T'} \right) \quad \text{avec} \quad K'^{\circ} = 0,9964 K^{\circ}$$

Application numérique : $\Delta_r H^\circ = -36,3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

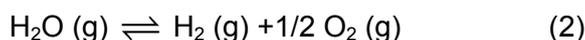
2. L'enthalpie standard de réaction est calculée par application de la loi de Hess :

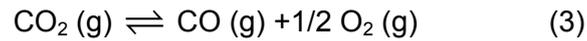
$$\Delta_r H^\circ = \sum \nu_i \Delta_f H_i^\circ = \Delta_f H^\circ(\text{CO}_2(\text{g})) - \Delta_f H^\circ(\text{CO}(\text{g})) - \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{g})) .$$

Application numérique à 298 K : $\Delta_r H^\circ = -40,9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

La différence constatée est imputable au fait qu'il s'agit ici d'une valeur calculée à 298 K, alors que l'enthalpie standard de réaction est en toute rigueur une fonction de la température.

3. Les réactions de dissociation s'écrivent :





La constante d'équilibre de la réaction (2) est donnée par :

$$K_2^\circ = \frac{p_{\text{H}_2} (p_{\text{O}_2})^{1/2}}{p_{\text{H}_2\text{O}} (p^\circ)^{1/2}} = \frac{2,21 \cdot 10^{-4} \left(\frac{2,21 \cdot 10^{-4}}{2} \right)^{1/2}}{1} = 2,32 \cdot 10^{-6}.$$

De la même façon pour la réaction (3) :

$$K_3^\circ = \frac{p_{\text{CO}} (p_{\text{O}_2})^{1/2}}{p_{\text{CO}_2} (p^\circ)^{1/2}} = \frac{4,8 \cdot 10^{-4} \left(\frac{4,8 \cdot 10^{-4}}{2} \right)^{1/2}}{1} = 7,44 \cdot 10^{-6}.$$

La constante d'équilibre de la réaction (1) est donnée par :

$$K_1^\circ = \frac{p_{\text{CO}_2} p_{\text{H}_2}}{p_{\text{CO}} p_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{K_2^\circ}{K_3^\circ} = 0,311.$$

4. Le système initial ne contient que de l'eau et du monoxyde de carbone : $x_{\text{H}_2} = x_{\text{CO}_2}$.
Comme $1 = x_{\text{H}_2} + x_{\text{CO}_2} + x_{\text{H}_2\text{O}} + x_{\text{CO}}$, il vient :

$$x_{\text{H}_2} = x_{\text{CO}_2} = \frac{1 - x_{\text{CO}} (r + 1)}{2}.$$

Ainsi :

$$K_1^\circ = \frac{p_{\text{CO}_2} p_{\text{H}_2}}{p_{\text{CO}} p_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{x_{\text{CO}_2} x_{\text{H}_2}}{x_{\text{CO}} x_{\text{H}_2\text{O}}} = \left(\frac{1 - x_{\text{CO}} (r + 1)}{2} \right)^2 \times \frac{1}{r (x_{\text{CO}})^2}.$$

CHAPITRE IV

LES ELECTROLYTES

1. Equilibre acide-base (Aspect qualitative)
2. Equilibre acide-base (Aspect quantitative : Calcul du pH)
3. Equilibre acide-base (Aspect quantitative : Titrage acide-base)
4. Complexation et solubilité des composés ioniques
5. Applications

L'étude des équilibres entre espèces ioniques en solution aqueuses (équilibres acide-base, de complexation et de précipitation) fait naturellement appel aux mêmes principes que ceux utilisés dans le cas des équilibres chimiques précédemment considérés. Toutefois, l'importance des électrolytes en chimie analytique, biologique ou industrielle fait qu'ils méritent une attention spéciale.

1. Equilibre acide-base (Aspect qualitative)

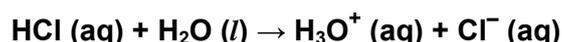
A. Théories des acides et des bases

a) *Théorie d'Arrhenius*

Lorsqu'une molécule d'**acide** se dissout dans l'eau, elle produit un ion H^+ (un proton) associé à une molécule d'eau H_2O . L'ion résultant H_3O^+ est appelé ion hydronium.

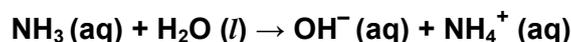
Selon la définition donnée par Arrhenius, un **acide** est une molécule ou un ion polyatomique qui contient de l'hydrogène et réagit avec l'eau pour donner des ions hydronium H_3O^+ .

Exemple:



Selon la définition d'Arrhenius encore, une **base** est une molécule ou un ion polyatomique qui produit des ions hydroxydes (OH^-) dans l'eau.

Exemples:



On notera que l'ammoniac est un composé moléculaire ne contenant pas d'ion OH^- . Lorsqu'il se dissout dans l'eau, il capte un proton H^+ d'une molécule de solvant en formant l'ion ammonium. La molécule d'eau ainsi privée d'un ion H^+ n'est rien d'autre qu'un ion OH^- .



Svante Arrhenius
(1859-1927)
Nobel 1903

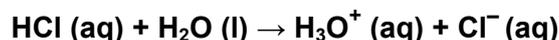
- **Acides et bases forts et faibles**

Les solutions dans l'eau d'acides et de bases sont des électrolytes. De la même manière que nous avons qualifié les électrolytes de "forts" ou "faibles", un acide sera appelé **acide fort** lorsqu'il est entièrement ionisé dans l'eau. De même une base sera dite **base forte** si

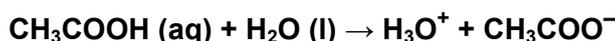
elle est pratiquement entièrement ionisée en solution aqueuse. Un **acide faible** ou une **base faible** sont des composés qui ne sont pas complètement ionisés dans l'eau et qui y subsistent sous forme moléculaire non dissociée.

Exemples :

HCl est un acide fort. Une solution aqueuse d'HCl contient des ions chlorures, des ions H_3O^+ mais pratiquement pas de molécule HCl non-dissociée.

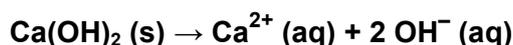


L'acide acétique, par contre est un acide faible. Comme c'est un acide, il subit dans l'eau une ionisation selon:

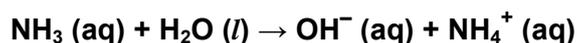


La solution d'acide acétique, pourtant, est constituée essentiellement de molécules CH_3COOH intactes et seulement d'une faible proportion des ions hydronium H_3O^+ et acétate CH_3COO^- .

Les bases fortes sont les oxydes et les hydroxydes des métaux alcalins (groupe I) et alcalino-terreux (groupe II). Les ions oxyde O_2^{2-} réagissent complètement avec l'eau pour donner des ions hydroxydes OH^- .



L'ammoniac est une base faible. En solution aqueuse, il se trouve presque entièrement sous forme non-dissociée NH_3 . Une faible proportion (moins de 1% des molécules) réagit toutefois avec l'eau pour donner des ions OH^- et NH_4^+ (solution d'ammoniaque)



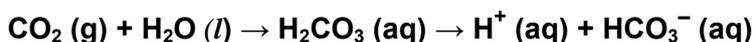
Les **amines**, où un ou plusieurs atomes d'hydrogène de l'ammoniac sont remplacés par des groupes organiques, sont en règle générale également des bases faibles.

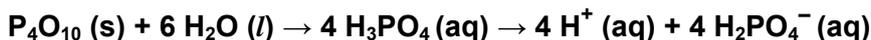
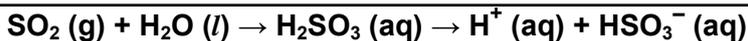
Acides forts	Bases fortes
HBr, HCl, HI, HNO ₃ , HClO ₃ , HClO ₄ , H ₂ SO ₄ , CF ₃ SO ₃ H, CF ₃ COOH, ...	Hydroxydes du groupe I Ca(OH) ₂ , Sr(OH) ₂ , Ba(OH) ₂

- **Oxydes amphotères**

La plupart des éléments des groupe I et II forment des solutions de bases fortes. En règle générale, les oxydes de métaux solubles dans l'eau ont un caractère basique.

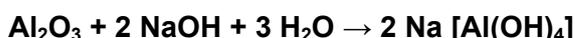
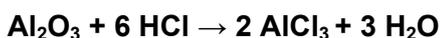
Les oxydes de non-métaux, par contre, forment en général des solutions acides.





Il existe dans le tableau périodique une frontière en diagonale entre les éléments métalliques et les non-métaux. Les oxydes des éléments de la zone frontière, **B, Al, Ga, Ge, Sn, Sb, Pb, Bi, Po**, ont à la fois un caractère basique et un caractère acide et sont appelés **amphotères**

Par exemple:



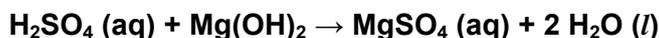
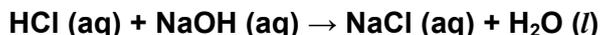
- **Neutralisation**

La réaction entre un acide et une base est appelée **réaction de neutralisation**.

Le composé ionique produit par la réaction est appelé un **sel** :



Exemples :

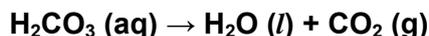
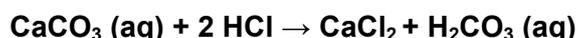


Chaque ion hydroxyde réagit avec un ion hydronium. L'équation ionique réduite de la dernière réaction est :



Elle est la même pour toute réaction de neutralisation d'un acide par une base formant un sel soluble.

Dans certains cas, la réaction de neutralisation aboutit à la formation d'un gaz :



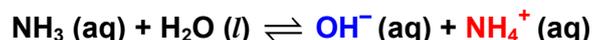
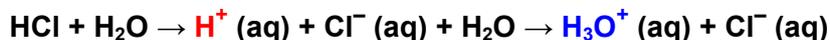
b) Théorie de Brønsted-Lowry

Les définitions d'un acide et d'une base ont été généralisées par Brønsted et Lowry (1923): Les acides sont considérés comme des composés capables de libérer un ou plusieurs protons H⁺, qu'ils soient en solution dans l'eau ou non. Les bases sont vues comme des composés capables de capter un ou plusieurs ions H⁺.

La référence à l'eau comme solvant n'existe plus. On peut donc considérer des acides et des bases selon ces définitions en dehors du milieu aqueux.

Dans l'eau, les acides et les bases définis selon Arrhenius correspondent également à la définition de Brønsted-Lowry.

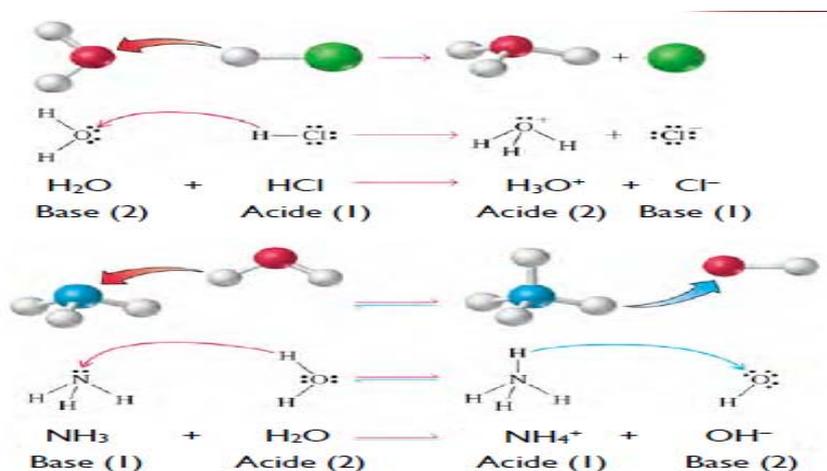
Exemples :



HCl **libère un ion H^+** en solution aqueuse. Ce proton "réagit" avec l'eau pour **former l'ion hydronium H_3O^+** : L'acide chlorhydrique est donc à la fois un acide de **Brønsted** et un acide **d'Arrhenius**. L'ammoniac NH_3 **capte un proton H^+** de l'eau pour former NH_4^+ . De même, il réagit avec l'eau pour **former un ion OH^-** : L'ammoniac est donc à la fois une base de **Brønsted** et une base d'**Arrhenius**.

B. L'eau amphiprotique

HCl est un acide fort. Son **hydrolyse** (réaction avec l'eau) est complète. Dans ce cas H_2O capte le proton libéré par l'acide. H_2O agit donc comme une base. NH_3 est une base faible. Son ionisation est partielle et un équilibre s'établit avec les produits de l'hydrolyse. Ici, l'eau cède un proton qui est capté par l'ammoniac. H_2O agit donc dans cet équilibre comme un acide. H_2O peut à la fois agir comme une base ou un acide de Brønsted. H_2O est dite **amphiprotique** (on dit aussi que H_2O est un **ampholyte**).



C. Dissociation de l'eau

Nous avons vu que l'eau est **amphiprotique**. Les protons migrent entre les molécules d'eau, même en l'absence d'un autre acide ou d'une autre base :



Le transfert de proton dans l'eau est l'une des réactions les plus rapides que l'on connaisse. L'équilibre entre H_2O , H_3O^+ et OH^- existe donc toujours dans l'eau et dans les solutions aqueuses.

La réaction de dissociation de H_2O est appelée l'**autoprotolyse** de l'eau. Sa constante d'équilibre est :

$$K_e = a(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot a(\text{OH}^-) \cong [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-] \cdot 1 \text{ M}^{-2} \text{ (adimensionnelle)}$$

Dans l'eau pure et dans les solutions diluées, l'activité de H_2O est pratiquement égale à 1, et en conséquence $[\text{H}_2\text{O}]$ n'apparaît pas dans l'expression de K_e .

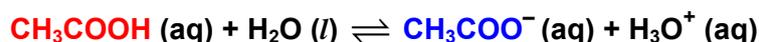
L'expérience montre que les activités de H_3O^+ et OH^- dans l'eau pure à 25°C sont de $a(\text{H}_3\text{O}^+) = a(\text{OH}^-) = 1.000 \cdot 10^{-7}$ et donc que $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] \cong 10^{-7} \text{ M}$.

Il en découle:

$$K_e = a(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot a(\text{OH}^-) = (10^{-7})^2 \quad \Rightarrow \quad K_e = 1.000 \cdot 10^{-14} \text{ (} T = 25^\circ\text{C)}$$

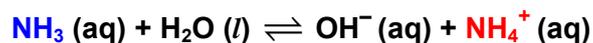
D. Acides et bases conjugués

Lorsqu'on dissout, par exemple, l'acide acétique CH_3COOH dans l'eau, on obtient des ions hydronium H_3O^+ et des ions acétate:



Dans la réaction en retour, l'ion acétate peut capter un proton H^+ pour reformer l'acide acétique. L'ion acétate est donc une base. Comme l'ion acétate dérive de l'acide acétique par perte d'un proton, on dit qu'il est la **base conjuguée** de l'acide acétique.

De même, lorsqu'on dissout, par exemple, de l'ammoniac NH_3 dans l'eau, on obtient des ions hydroxydes OH^- et des ions ammonium NH_4^+ :



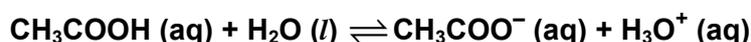
Dans la réaction en retour, l'ion ammonium peut libérer un proton H^+ pour reformer l'ammoniac. L'ion ammonium est donc un acide. Comme l'ion ammonium forme l'ammoniac par libération d'un proton, on dit qu'il est l'**acide conjugué** de l'ammoniac.

De manière générale, on a donc :



E. Constante d'acidité

Les équilibres de transfert de proton sont décrits par des constantes d'équilibre. Pour une solution diluée de l'acide acétique dans l'eau, par exemple :



$$K_c = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

Pour des solutions suffisamment diluées, l'activité de H_2O est de 1 et on peut donc omettre $[\text{H}_2\text{O}]$ dans l'expression de la constante et l'exprimer en termes de concentrations. L'expression résultante, où toutes les concentrations sont divisées par $1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ est appelée la **constante d'acidité** (ou constante de dissociation de l'acide) et est notée K_a :

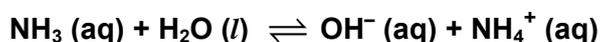
$$K_a = \frac{([\text{H}_3\text{O}^+] / 1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}) \cdot ([\text{CH}_3\text{COO}^-] / 1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1})}{[\text{CH}_3\text{COOH}] / 1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}}$$

La valeur expérimentale de K_a pour l'acide acétique est de $1,8 \cdot 10^{-5}$. De manière générale, on a donc pour un acide AH et sa base conjuguée A^- dans l'eau :

$$K_a = \frac{([\text{H}_3\text{O}^+] / 1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}) \cdot ([\text{A}^-] / 1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1})}{[\text{AH}] / 1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}} \quad (\text{adimensionnel})$$

F. Constante de basicité

On peut aussi écrire une constante d'équilibre pour l'équilibre de transfert de proton d'une base dans l'eau. Pour l'ammoniac aqueux, par exemple :



On admet à nouveau que dans les solutions diluées $[\text{H}_2\text{O}]$ reste pratiquement inchangée. En intégrant la concentration de l'eau dans la valeur de la constante d'équilibre et en divisant toutes les concentrations par $1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ on obtient l'expression de la **constante de basicité** K_b :

$$K_b = \frac{([\text{NH}_4^+] / 1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}) \cdot ([\text{OH}^-] / 1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1})}{[\text{NH}_3] / 1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}}$$

La valeur expérimentale de K_b pour l'ammoniac dans l'eau à 25°C est $1,8 \cdot 10^{-5}$.

Pour éviter de devoir écrire des puissances, on donne souvent les constantes d'acidité et de basicité sous la forme de l'opposé de leur logarithme, en définissant:

$$\mathbf{pK_a = -\log K_a} \quad \text{et} \quad \mathbf{pK_b = -\log K_b}$$

Plus un acide sera fort, plus la valeur de K_a sera élevée et plus celle de pK_a sera faible. De même, plus une base sera forte, plus la valeur de K_b sera élevée et plus celle de son pK_b sera faible.

G. Constantes d'ionisation

Acide	pK _a	Base	pK _b
Trichloracétique CCl ₃ COOH	0.52	Urée CO(NH ₂) ₂	13.90
Benzènesulfonique C ₆ H ₅ SO ₃ H	0.70	Aniline C ₆ H ₅ NH ₂	9.37
Iodique HIO ₃	0.77	Pyridine C ₅ H ₅ N	8.75
Phosphorique H ₃ PO ₄	2.12	Hydroxylamine NH ₂ OH	7.97
Chloracétique CH ₂ ClCOOH	2.85	Nicotine C ₁₀ H ₁₄ N ₂	5.98
Fluorhydrique HF	3.45	Morphine C ₁₇ H ₁₉ O ₃ N	5.79
Formique HCOOH	3.75	Hydrazine NH ₂ NH ₂	5.77
Benzoïque C ₆ H ₅ COOH	4.19	Ammoniac NH ₃	4.75
Acétique CH ₃ COOH	4.75	Triméthylamine (CH ₃) ₃ N	4.19
Carbonique H ₂ CO ₃	6.37	Méthylamine CH ₃ NH ₂	3.44
Hypochloreux HClO	7.53	Diméthylamine (CH ₃) ₂ NH	3.27
Cyanhydrique HCN	9.31	Ethylamine C ₂ H ₅ NH ₂	3.19
Phénol C ₆ H ₅ OH	10.64	Triéthylamine (C ₂ H ₅) ₃ N	2.99

H. La "bascule" conjuguée

Considérons l'équilibre général:



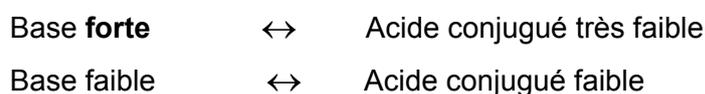
Un acide fort est un acide dont l'équilibre de dissociation dans l'eau est fortement déplacé dans la direction de la perte d'un proton (sa **déprotonation**) et la formation de sa base conjuguée. Plus l'acide sera faible, au contraire, et plus l'équilibre sera déplacé dans le sens de la capture d'un ion H⁺ par sa base conjuguée (la **protonation** de la base). Il s'en suit les correspondances générales suivantes :



Le même raisonnement peut bien entendu être fait pour un équilibre général :



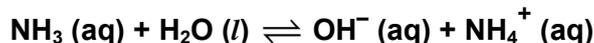
Il aboutit aux mêmes correspondances :



Base très faible \leftrightarrow Acide conjugué fort

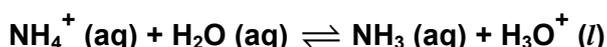
I. Couples acide-base conjugués

Considérons à nouveau l'équilibre de protonation de l'ammoniac :



$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3] \cdot 1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}}$$

L'hydrolyse de NH_4^+ , l'acide conjugué de NH_3 , s'écrit :



$$K_a = \frac{[\text{NH}_3] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+] \cdot 1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}}$$

En multipliant les constantes d'équilibre des réactions d'hydrolyse des deux constituants du *couple conjugué* :

$$K_a \cdot K_b = \frac{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3] \cdot 1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}} \cdot \frac{[\text{NH}_3] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+] \cdot 1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}} = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-] \cdot 1 \text{ M}^{-2}$$

$$\underline{K_a \cdot K_b = K_e}$$

Cette relation importante s'applique à tous les couples conjugués acide-base en solution aqueuse.

J. Notion de pH

a) Echelle de pH

Il est en pratique très utile de pouvoir indiquer l'acidité d'une solution. Pour éviter de manipuler des puissances de 10, l'activité des ions H^+ , $a(\text{H}^+)$, est indiquée sur une échelle logarithmique en définissant le **pH** d'une solution par :

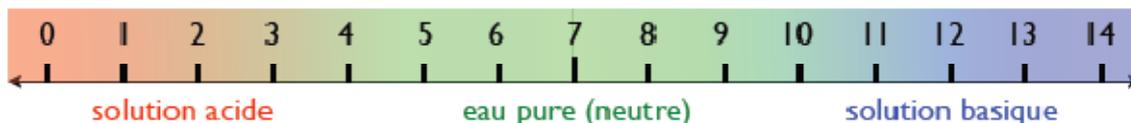
$$\text{pH} = -\log a(\text{H}^+) = -\log (\gamma \cdot [\text{H}^+])$$

où γ [$\text{l} \cdot \text{mol}^{-1}$] est le coefficient d'activité des ions H^+ dans la solution. Dans des solutions suffisamment diluées, on peut admettre que $\gamma \cong 1 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1}$ et donc que :

$$\text{pH} \cong -\log ([\text{H}^+] \cdot 1 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1})$$

Le pH de l'eau pure, où $[H^+] = 1.00 \cdot 10^{-7} \text{ M}$, sera donc $\text{pH} = -\log(10^{-7}) = 7.00$.

Plus la solution sera acide, plus grande sera la concentration $[H^+]$ et plus basse sera la valeur du pH.



Une solution acide contiendra une concentration $[H^+]$ supérieure à celle de l'eau pure :

$[H^+] > 1.0 \cdot 10^{-7} \text{ M}$ et sera donc caractérisée par un $\text{pH} < 7.0$. Une solution basique

contiendra elle une concentration $[H^+]$ inférieure à celle de l'eau pure :

$[H^+] < 1.0 \cdot 10^{-7} \text{ M}$ et sera donc caractérisée par un $\text{pH} > 7.0$.

b) pH et pOH

De nombreuses expressions impliquant des acides et des bases sont nettement simplifiées lorsqu'on exprime les quantités sous la forme de leurs logarithmes. La quantité pX est une généralisation de la définition du pH :

$$\text{pX} = -\log a(X) = -\log(\gamma \cdot [X]), \text{ et pour des solutions diluées :}$$

$$\text{pX} \cong -\log([X] \cdot 1 \text{ l.mol}^{-1})$$

Par exemple, pOH est défini pour des solutions diluées par :

$$\text{pOH} \cong -\log([OH^-] \cdot 1 \text{ l.mol}^{-1})$$

De même, pK_e signifie:

$$\text{pK}_e = -\log K_e = -\log(1.00 \cdot 10^{-14}) = 14.00$$

$$\text{pK}_e = -\log([H_3O^+].[OH^-] \cdot 1 \text{ M}^{-2}) = \text{pH} + \text{pOH}$$

Cette dernière relation permet de déterminer plus aisément le pH d'une solution d'une base forte.

Exemple : Une solution de KOH 10^{-4} M (une base forte) contient des ions OH^-

à raison de $[OH^-] = 10^{-4} \text{ M}$. Cette concentration correspond à une valeur de $\text{pOH} = 4.0$. Le

pH de la solution basique sera donc: $\text{pH} = \text{pK}_e - \text{pOH} = 14.0 - 4.0 = 10.0$.

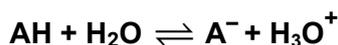
K. Degré d'ionisation / de protonation

Les acides faibles fournissent en solution aqueuse une concentration d'ions H_3O^+ inférieure à celle que fournissent les acides forts à la même **concentration initiale** (ou **concentration**

analytique), c'est-à-dire à la concentration de l'acide supposé non-ionisé lors de la préparation de la solution.

Exemple : Le pH d'une solution aqueuse de HCl 0.01 M est égal à 2. La concentration en ions H_3O^+ d'une solution de CH_3COOH de même molarité est dix fois plus faible, et on trouve $\text{pH} = 3$. Pour obtenir un $\text{pH} = 2.5$, il suffit de préparer une solution à 3.2×10^{-3} M de HCl, alors qu'il faut une près de 1 M de CH_3COOH pour arriver au même résultat.

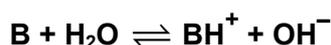
Si on connaît $[\text{H}_3\text{O}^+]$, on peut calculer la fraction des molécules d'un acide AH qui sont dissociées (ionisées) dans l'eau selon :



Cette fraction est appelée le **degré d'ionisation** de l'acide:

$$\text{Degré d'ionisation de l'acide faible} = [\text{A}^-] / \text{concentration initiale de AH}$$

De manière similaire, on définit le **degré de protonation** d'une base faible B s'hydrolysant selon:



Par :

$$\text{Degré de protonation de la base faible} = [\text{BH}^+] / \text{concentration initiale de B}$$

Les degrés d'ionisation et de protonation d'acides et de bases faibles, respectivement, varient avec la concentration et dépendent de la force de l'acide ou de la base.

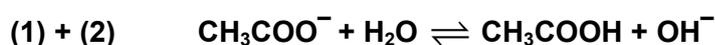
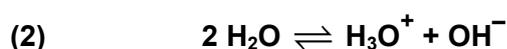
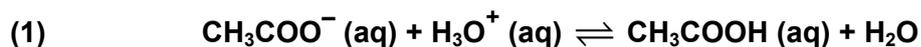
L. Hydrolyse des ions basiques

Des ions peuvent agir comme acides ou bases, de la même façon que des molécules neutres. Dans la discussion de l'acide acétique, la réaction :



a été écrite comme une réaction réversible. Si l'acétate de sodium (CH_3COO^-) (Na^+) (électrolyte fort) est dissout dans l'eau, une partie des ions acétate réagit avec les ions H^+ de H_2O pour former l'acide acétique non dissocié. CH_3COO^- est une base.

Lorsque les ions H^+ de l'eau sont utilisés dans une telle réaction, une quantité supplémentaire d'eau se dissocie pour maintenir le produit $[\text{H}^+][\text{OH}^-]$ constant.



Cette réaction est appelée *réaction d'hydrolyse* de l'ion acétate. Sa constante d'équilibre K_h est reliée à la constante d'acidité K_a de l'acide conjugué CH_3COOH par :

$$K_h = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot 1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}} \quad K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}] \cdot 1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}}$$

$$K_e = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-] \cdot 1 \text{ M}^{-2} = K_h \cdot K_a$$

M. Hydrolyse des ions acides

Une réaction analogue a lieu avec les ions positifs qui peuvent se comporter comme des acides en solution aqueuse et donner la base conjuguée. Ainsi, une solution de chlorure d'ammonium (NH_4^+) (Cl^-) (un électrolyte fort) sera acide à cause de la réaction:



Cette dernière réaction est la *réaction d'hydrolyse* de l'ion ammonium. Sa constante d'équilibre K_h est reliée à la constante de basicité de la base conjuguée NH_3 par :

$$K_h = \frac{[\text{NH}_3] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+] \cdot 1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}} \quad K_b = \frac{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3] \cdot 1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}}$$

$$K_e = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-] \cdot 1 \text{ M}^{-2} = K_h \cdot K_b$$

Autre exemple :



$$K_h = \frac{[\text{Fe}(\text{OH})^{2+}] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{Fe}^{3+}] \cdot 1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}}$$

N. Acides et bases polyprotiques

Les acides de Brønsted qui peuvent céder plus d'un proton sont appelés *acides polyprotiques* (ou polyacides). L'acide sulfurique H_2SO_4 et l'acide carbonique H_2CO_3 peuvent, par exemple, céder deux protons par molécule. L'acide phosphorique H_3PO_4 peut en céder trois.

Une **base polyprotique** est une base qui peut fixer plus d'un proton par molécule, comme par exemple l'anion carbonate CO_3^{2-} et l'anion oxalate $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, qui peuvent fixer deux protons chacun, ou l'anion phosphate PO_4^{3-} qui peut en fixer trois.

Chacune des étapes de l'ionisation possède sa propre constante d'équilibre. On utilise généralement les indices 1, 2, 3, ... pour distinguer les différentes constantes d'acidité ou de basicité d'un même composé polyprotique.

Exemple :



$$K_1 = \frac{[\text{HCO}_3^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_2\text{CO}_3] \cdot 1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}} \quad K_2 = \frac{[\text{CO}_3^{2-}] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HCO}_3^-] \cdot 1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}}$$

HCO_3^- , qui est la base conjuguée de l'acide carbonique dans le premier équilibre, se comporte dans le second comme un acide, où il produit à son tour sa propre base conjuguée CO_3^{2-} .

O. Ionisations partielle et globale

L'équation de l'ionisation totale est la somme des deux équations partielles (1) et (2) ci-dessus:



La constante d'acidité globale K_a , caractéristique de cette dernière, est donnée par le produit des constantes d'équilibre des réactions d'ionisation partielles K_1 et K_2 :

$$K_a = K_1 \cdot K_2 = \frac{[\cancel{\text{HCO}_3^-}] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_2\text{CO}_3] \cdot 1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}} \cdot \frac{[\text{CO}_3^{2-}] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\cancel{\text{HCO}_3^-}] \cdot 1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}} = \frac{[\text{CO}_3^{2-}] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]^2}{[\text{H}_2\text{CO}_3] \cdot 1 \text{ M}^2}$$

La constante d'équilibre de la seconde ionisation d'un polyacide est toujours plus faible que celle de la première ionisation ($K_2 < K_1$). La troisième, si elle existe est inférieure à la deuxième ($K_3 < K_2$), et ainsi de suite.

Dans le cas d'une base polyprotique, telle que CO_3^{2-} par exemple, la relation :

$$K_b = K_1 \cdot K_2$$

est également vérifiée. Cette relation "est" une "expression de **l'effet d'ion commun**, qui impose que pour deux équilibres comprenant un ion commun on ait toujours :

$$K_{1+2} = K_1 \cdot K_2$$

P. pKa d'acides polyprotiques

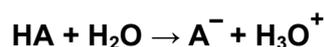
Acide	pK ₁	pK ₂	pK ₃
acide sulfurique H ₂ SO ₄	fort	1.92	
acide oxalique (COOH) ₂	1.23	4.19	
acide sulfureux H ₂ SO ₃	1.81	6.91	
acide phosphoreux H ₃ PO ₃	2.00	6.59	
acide phosphorique H ₃ PO ₄	2.12	7.21	12.68
acide tartrique C ₂ H ₄ O ₂ (COOH) ₂	3.22	4.82	
acide carbonique H ₂ CO ₃	6.37	10.25	
acide sulfhydrique H ₂ S	6.89	14.15	

2. Equilibre acide-base (Aspect quantitative : Calcul du pH)

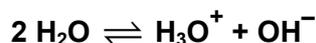
A. pH d'une solution d'un acide fort

Soit une solution aqueuse diluée d'un acide fort HA de **concentration analytique** c_a . La concentration analytique représente le nombre de mol de HA dissout par litre de solution lors de sa préparation ou encore sa concentration s'il n'était pas dissocié.

L'acide fort, par définition, est entièrement dissocié:



La concentration $[\text{A}^-]$ sera égale à c_a . La quantité d'ions H_3O^+ en solution proviendra d'une part des protons formés par la dissociation de l'acide et d'autre part de l'autoprotolyse de l'eau :



La quantité d'ions H_3O^+ provenant de ce dernier équilibre est égale à la quantité d'ions OH^- .

La quantité d'ions H_3O^+ provenant de la dissociation de l'acide, d'autre part, est égale à la quantité de A^- en solution. On a donc au total :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{A}^-] = [\text{OH}^-] + c_a$$

Une deuxième équation, nécessaire à la résolution du problème est apportée par la constante d'équilibre d'autoprotolyse de l'eau qui relie les deux inconnues

$[H_3O^+]$ et $[OH^-]$: $[OH^-] = K_e / [H_3O^+]$. Le système aboutit à une équation du 2^{ème} degré :

$$[H_3O^+]^2 - c_a \cdot [H_3O^+] - K_e = 0$$

dont la solution est :

$$\underline{[H_3O^+] = 1/2 c_a + \sqrt{1/4 c_a^2 + K_e}}$$

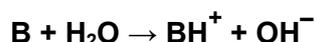
$$pH = -\log [H_3O^+]$$

Remarque : Il est à noter que dans le cas d'une solution concentrée en acide fort, le pH s'obtient par la relation suivante :

$$pH = -\log c_a$$

B. pH d'une solution d'une base forte

L'ionisation d'une base forte B est complète :



La concentration de l'acide conjugué $[BH^+]$ sera égale à la concentration analytique de la base c_b . La quantité d'ions OH^- en solution proviendra d'une part des OH^- formés par la dissociation de la base et d'autre part de l'autoprotolyse de l'eau. On aura donc au total et par analogie avec le résultat de la page précédente:

$$[OH^-] = [H_3O^+] + [BH^+] = [H_3O^+] + c_b$$

$$[OH^-] = 1/2 c_b + \sqrt{1/4 c_b^2 + K_e} \quad \text{et} \quad [H_3O^+] = K_e \cdot (1M^2) / [OH^-]$$

Tant pour l'acide fort (voir page précédente) que pour la base forte, la solution générale se simplifie pour le cas où $K_e \cdot (1M^2)$ est petit par rapport à c_a^2 ou c_b^2 . On a alors pour les solutions de l'acide fort et de la base forte, respectivement :

$$[H_3O^+] \cong c_a \quad \text{et} \quad [OH^-] \cong c_b \quad \square \quad [H_3O^+] \cong K_e \cdot (1M^2) / c_b$$

Si au contraire c_a ou c_b sont très petits, et en particulier $< 10^{-7}$ M, on aura :

$$[H_3O^+] \cong [OH^-] \cong 10^{-7} \text{ M.}$$

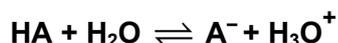
Remarque : Il est à noter que, là aussi, dans le cas d'une solution concentrée en base forte, le pH s'obtient par la relation suivante :

$$pH = 14 + \log c_b$$

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

Soit une solution aqueuse diluée de l'acide faible HA de concentration analytique c_a .

Cette fois HA n'est que partiellement dissocié:



$$K_a = [A^-] \cdot [H_3O^+] / [HA] \cdot 1M$$

La solution contiendra donc 4 espèces (HA , A^- , H_3O^+ et OH^-) dont les concentrations sont inconnues. Le système de quatre équations à résoudre pour calculer le pH d'une solution d'un acide faible est le suivant:

$$\text{Equilibre de dissociation: } K_a = [\text{A}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+] / [\text{HA}] \cdot 1\text{M}$$

$$\text{Equilibre d'autoprotolyse: } K_e = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-] \cdot 1\text{M}^{-2}$$

$$\text{Bilan des charges: } [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{A}^-] + [\text{OH}^-]$$

$$\text{Bilan de masse: } [\text{HA}] + [\text{A}^-] = c_a$$

La résolution de ce système aboutit pour le cas général à une équation du 3^{ème} degré en $[\text{H}_3\text{O}^+]$. On préfère toutefois en pratique tenter les approximations suivantes:

a) Si HA n'est que très faiblement dissocié, alors $[\text{A}^-] \ll [\text{HA}]$ et $[\text{HA}] \cong c_a$ et $[\text{H}_3\text{O}^+]^2 \cong c_a \cdot K_a$

$$\Rightarrow \underline{\text{pH} \approx 1/2 (\text{p}K_a - \log c_a)}$$

b) Si c_a est suffisamment grand, $[\text{OH}^-] \ll [\text{A}^-]$ et $[\text{H}_3\text{O}^+] \cong c_a \cdot K_a / (K_a + [\text{H}_3\text{O}^+])$

$$\text{d'où } \underline{[\text{H}_3\text{O}^+] = -1/2 K_a + \sqrt{1/4 K_a^2 + c_a \cdot K_a}}$$

D. pH d'une solution d'une base faible

La même stratégie que pour un acide faible est appliquée au cas d'une base faible B :



Cette fois, la solution contient les quatre espèces B, BH^+ , H_3O^+ et OH^- , dont les concentrations sont inconnues. Le système de quatre équations à résoudre pour calculer le pH d'une solution d'une base faible est le suivant:

$$\text{Equilibre de dissociation: } K_b = [\text{OH}^-] \cdot [\text{BH}^+] / [\text{B}] \cdot 1\text{M}$$

$$\text{Equilibre d'autoprotolyse: } K_e = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-] \cdot 1\text{M}^{-2}$$

$$\text{Bilan des charges: } [\text{OH}^-] = [\text{BH}^+] + [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$\text{Bilan de masse: } [\text{B}] + [\text{BH}^+] = c_b \text{ (conc. analytique de B)}$$

La résolution de ce système aboutit à une équation du 3^{ème} degré en $[\text{OH}^-]$ que l'on renonce généralement à résoudre pour procéder aux approximations suivantes :

a) Si B n'est que très faiblement protoné, alors $[\text{BH}^+] \ll [\text{B}]$ et $[\text{B}] \cong c_b$ et $[\text{OH}^-]^2 \cong K_e \cdot c_b / K_b$

$$\Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] \cong K_e \cdot K_b / c_b$$

$$\square \text{ pH} \cong 7 + 1/2 (\text{pK}_a + \log c_b) \text{ avec } \text{pK}_a = \text{pK}_e - \text{pK}_b$$

b) Si c_b est grand, $[\text{BH}^+] \gg [\text{H}_3\text{O}^+]$ et $[\text{OH}^-] \cong c_b \cdot K_e / (K_e + K_b \cdot [\text{OH}^-])$

d'où :

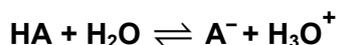
$$[\text{H}_3\text{O}^+] \approx \frac{1}{2} \left\{ \left(\frac{K_e}{c_b} \right) + \sqrt{\frac{K_e^2}{c_b^2} + 4 K_e \cdot K_b / c_b} \right\}$$

E. pH d'un mélange d'un acide faible et de sa base conjuguée

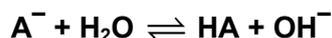
On appelle **solution tampon** une solution d'un mélange d'acide faible et d'un sel de sa base conjuguée ou d'une base faible et d'un sel de son acide conjugué.

Considérons d'abord une solution d'un acide HA et du sel de sa base conjuguée Na^+ , A^- de concentrations analytiques respectives c_a et c_b .

L'acide s'ionise suivant l'équation:



pendant que l'ion A^- s'hydrolyse suivant :



La présence des ions A^- supplémentaires fait reculer l'ionisation de l'acide HA et la présence de HA fait reculer l'hydrolyse de A^- . Si HA est faiblement dissocié, on aura en première approximation :

$$[\text{HA}] \cong c_a \text{ et } [\text{A}^-] \cong c_b$$

De l'expression de la constante d'acidité de HA, on tire :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \left(\frac{[\text{HA}] \cdot 1\text{M}}{[\text{A}^-]} \right) \approx K_a \cdot 1\text{M} \cdot \left(\frac{c_a}{c_b} \right) \text{ et } \text{pH} \cong \text{pK}_a - \log \left(\frac{c_a}{c_b} \right):$$

$$\underline{\text{pH} \approx \text{pK}_a - \log \frac{[\text{acide}]}{[\text{base}]}} \quad \text{Equation de Henderson-Hasselbach}$$

Pour une solution d'une base faible et d'un sel de son acide conjugué, le résultat est identique, avec $K_a = K_e / K_b$.

F. Solutions tampons

Les solutions tampons, formées par une solution du mélange d'un acide faible et de sa base conjuguée, sont appelées ainsi parce que leur pH est relativement insensible à de petites variations de la concentration en acide ou en base ou à la dilution.

Ces solutions sont très importantes du point de vue pratique dans des applications en chimie et biologie où l'on désire maintenir le pH à une valeur constante au cours d'une réaction.

Un couple acide-base conjuguée ne permet pas de réaliser des solutions tampons de n'importe quelle valeur du pH. L'effet tampon est en effet maximum pour $\text{pH} = \text{pK}_a$.

Exemple : Ajoutons 0.1 mol de HCl à 1 litre *d'eau pure*. Le pH initial est de 7.00. Après addition du HCl, le pH est de 1. Le pH varie de 6 unités.

Ajoutons maintenant 0.1 mol de HCl à une solution tampon contenant 1M en acide acétique et 1M en acétate de sodium. Le pH initial de la solution est :

$$\text{pH}_{\text{initial}} = \text{pK}_a - \log \left(\frac{[\text{acide}]}{[\text{base}]}\right) = 4.75 - \log (1/1) = 4.75.$$

Le HCl ajouté réagit avec la base CH_3COO^- et redonne de l'acide acétique non dissocié :

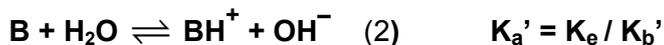
$$[\text{base}] = 1 - 0.1 = 0.9, \quad [\text{acide}] = 1 + 0.1 = 1.1$$

$$\text{Le nouveau pH sera : } \text{pH} = \text{pK}_a - \log (1.1 / 0.9) = 4.75 - 0.09 = 4.66$$

Le pH n'aura varié que de 0.09 unité.

G. pH d'une solution de deux couples acide-base différents

On obtient une telle solution en mélangeant un acide HA avec une base B, ou encore en mélangeant une base A^- à un acide BH^+ .



Théoriquement, le calcul du pH dans ce cas est toujours possible. Il suffit de faire la liste des espèces présentes en solution, d'écrire les relations entre les concentrations (constantes d'équilibre, bilan de charges et bilan de masses) et d'exprimer toutes ces concentrations en fonction de $[\text{H}_3\text{O}^+]$. Le cas général conduit toutefois à une équation du 4^{ème} degré en $[\text{H}_3\text{O}^+]$ dont on peut calculer les racines par approximation.

Un cas particulier très important est celui d'un **mélange équimolaire** (de concentrations analytiques égales) d'un acide et d'une base appartenant à des couples acide-base différents. C'est le cas, par exemple, d'une solution d'acétate d'ammonium CH_3COO^- , NH_4^+ , ou encore d'ampholytes tels que l'ion hydrogénocarbonate (bicarbonate) HCO_3^- , qui est lui-même à la fois un acide et une base faibles.

Une solution approchée est obtenue en supposant que la réaction globale (1+2-3) est assez peu avancée (K_g petit). Dans ce cas, $K_a \cdot [\text{HA}] \gg K_e$ et $[\text{B}] \gg K_a'$, et enfin :

$$\text{pH} \cong 1/2 (\text{pK}_a + \text{pK}_a')$$

3. Equilibre acide-base (Aspect quantitative : Titrage acide-base)

A. Titrage acide-base

Les **titrages (ou dosage) acide-base** sont une des techniques les plus utilisées de la chimie analytique. Le problème consiste à déterminer la quantité d'acide dans une solution en y ajoutant une quantité équivalente d'une base, ou vice-versa.

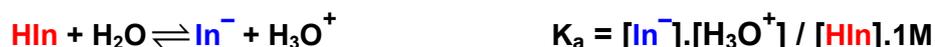
Le mode opératoire consiste à prendre un volume V connu de la solution acide de normalité inconnue N . Au moyen d'une burette volumétrique graduée ou d'un appareil de titrage plus sophistiqué, on ajoute progressivement une solution de base de normalité connue N' . Le **point d'équivalence** sera atteint lorsqu'on aura ajouté autant d'équivalents de base qu'il y avait d'équivalents d'acide initialement. A l'inverse, le titrage d'une solution de base de normalité inconnue se fera par ajout progressif d'une solution d'acide de normalité connue.

Pour faire un titrage précis, il faut s'arrêter au point d'équivalence exact. Au point d'équivalence, le nombre de moles de H_3O^+ (ou de OH^-) ajouté sous la forme du réactif de titrage est égal au nombre de moles de OH^- (ou de H_3O^+) initialement présents dans la solution à titrer. Au point d'équivalence, la solution est une solution de sel dans l'eau. La solution est acide si elle contient des ions acides, basique si elle contient des ions basiques.

B. Indicateurs acide-base colorés

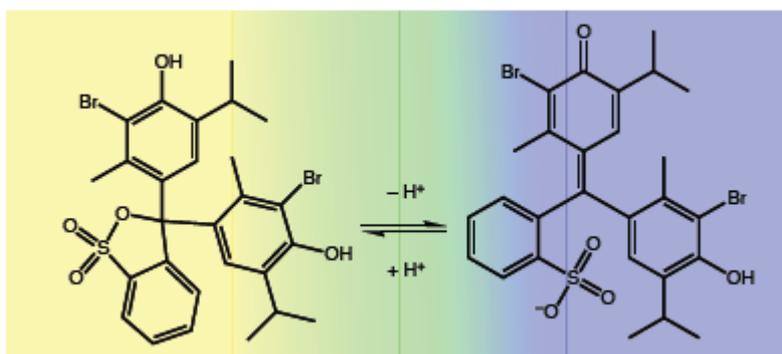
Lors d'un titrage acide-base, on détecte la fin de la réaction de neutralisation (point d'équivalence) en mesurant le pH à l'aide d'un pH-mètre ou en employant un **indicateur coloré** qui change de couleur dans une zone de pH donnée.

Un indicateur est un acide faible dont la forme acide HIn est caractérisé par une couleur différente de celle de sa base conjuguée In^- .



Le **point de virage** de l'indicateur est le pH auquel les concentrations des deux formes HIn et In^- sont égales : $[\text{HIn}] = [\text{In}^-] \quad \square \quad \text{pH} = \text{p}K_a$.

Exemple : Bleu de bromothymol, $\text{p}K_a = 6.8$



C. Choix d'un indicateur coloré

Un indicateur acide-base doit être choisi de sorte que son point de virage soit proche du pH du point d'équivalence du titrage.

	Zone de virage	Couleur acide	Couleur basique
Bleu de thymol	1.2 – 2.8	rouge	jaune
Hélianthine	2.1 – 4.4	orange	jaune
Rouge de méthyl	4.2 – 6.3	rouge	jaune
Bleu de bromothymol	6.0 – 7.6	jaune	bleu
Rouge de crésol	7.2 – 8.8	jaune	rouge
Phénolphtaléine	8.3 – 10.0	incolore	rouge
Jaune d'alizarine	10.1 – 12.0	jaune	rouge

Il existe aussi un grand nombre d'indicateurs acide-base naturels. Ces composés sont souvent des molécules de la classe des anthocyanines et sont responsables de la couleur rouge ou bleue de certains végétaux (hortensia, coquelicot, chou rouge, bleuets, ...).

D. Titrage d'un acide fort

Une estimation très précise du point d'équivalence peut être obtenue par la mesure du pH pendant le titrage. Si n_0 est le nombre d'équivalents d'acide ou de base à titrer et n le nombre d'équivalents de base ou d'acide ajoutés, la neutralisation complète de la solution sera obtenue pour $x = n / n_0 = 1$. Le graphe de $\text{pH} = f(n)$ est appelé **courbe de titrage** (ou courbe de neutralisation).

Si c_0 est la normalité d'un acide à titrer et c la concentration restante lorsqu'on a ajouté n équivalents de base, on a pour une solution de volume V , considéré comme constant :

$$c = n_0 / V, c = c_0 (1-x).$$

Dans le cas particulier du titrage d'un acide fort (HCl par exemple) par une base forte (NaOH par exemple) :

- pour $0 < x < 1$, il y a un excès d'acide et le pH est donné par $\text{pH} = -\log c$, ou encore:

$$\text{pH} = -\log \{c_0 (1-x)\}$$

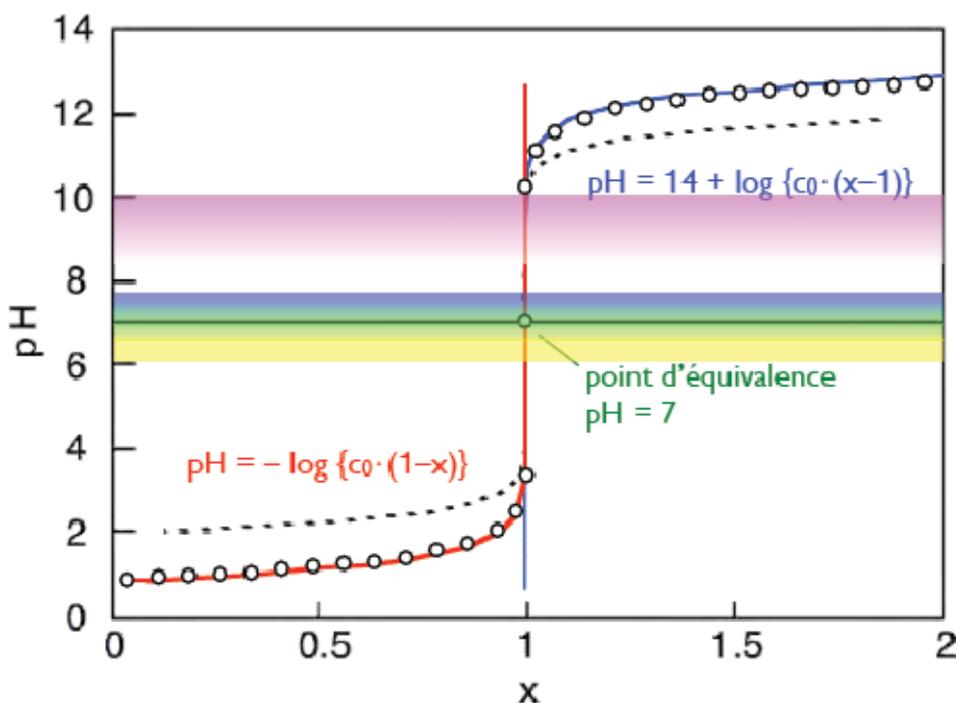
- pour $x = 1$, on a ajouté autant d'ions OH^- qu'il y avait d'ions H_3O^+ . On a donc $[\text{OH}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+]$. Comme $[\text{OH}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot 1\text{M}^{-2} = K_e = 10^{-14}$, $[\text{H}_3\text{O}^+] / 1\text{M} = 10^{-7}$ et **pH = 7**.

- pour $x > 1$, il y a un excès de base ajoutée, dont la concentration $c' = c_0 (x-1)$

On aura donc :

$$\text{pH} = 14 + \log c' = 14 + \log \{c_0 \cdot (x-1)\}.$$

- **Courbe de titrage d'un acide fort par une base forte**



E. Titrage d'un acide faible

Considérons le titrage d'une solution d'un acide faible, tel que l'acide acétique par exemple, par une base forte, comme NaOH.

La fonction $\text{pH} = f(x)$ dans ce cas est du 3^{ème} degré. Les approximations présentées jusqu'ici s'appliquent toutefois aux différents domaines de la courbe :

– pour $x = 0$, l'acide faible est pur. Si celui-ci n'est que faiblement dissocié, l'approximation vue précédemment s'applique et :

$$\text{pH} = 1/2 \text{pK}_a - 1/2 \log c_0.$$

– pour $0.25 < x < 0.75$, le pH est donné par l'équation de Henderson-Hasselbach

$$\text{pH} = \text{pK}_a - \log \{[\text{acide}]/[\text{base}]\} = \text{pK}_a + \log \{x/(1-x)\}.$$

Remarquons que pour la demi-neutralisation $x = 0.5$, on a $x/(1-x) = 1$ et $\text{pH} = \text{pK}_a$.

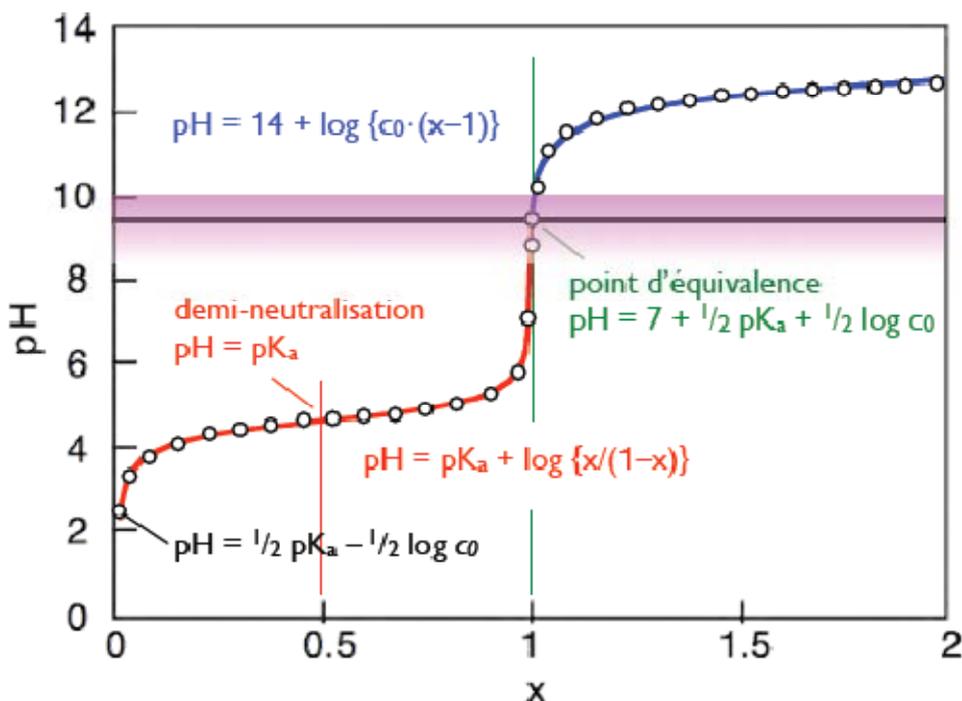
– pour $x = 1$, la neutralisation est terminée. On a une solution contenant c_0 du sel de la base conjuguée de notre acide faible (de l'acétate de sodium dans notre exemple). Nous avons donc une solution d'une base faible et le pH peut être estimé à partir de l'équation approchée :

$$\text{pH} = 7 + 1/2 \text{pK}_a + 1/2 \log c_0.$$

– pour $x > 1$, on a un excès de base ajoutée. Si l'on admet que les ions OH^- provenant de la dissociation de la base conjuguée de notre acide faible sont en quantité négligeable par rapport à ceux provenant de la solution titrante de base forte, on a simplement :

$$\text{pH} = 14 + \log \{c_0 \cdot (x-1)\}.$$

- **Courbe de titrage d'un acide faible par une base forte**



F. Titrage d'une base forte

Ce cas est symétrique au cas du titrage d'un acide par une base forte. La différence réside évidemment dans le fait qu'ici le pH diminue au cours du titrage au lieu d'augmenter.

Dans le cas du titrage d'une base forte par un acide fort, la courbe de neutralisation varie lentement pendant l'addition de l'acide, puis présente une partie quasi-verticale pendant laquelle le pH change brusquement de plusieurs unités. Le pH du point d'équivalence est encore égal à 7.

Le titrage d'une base faible par un acide fort est également le symétrique du cas du titrage d'un acide faible par une base forte:

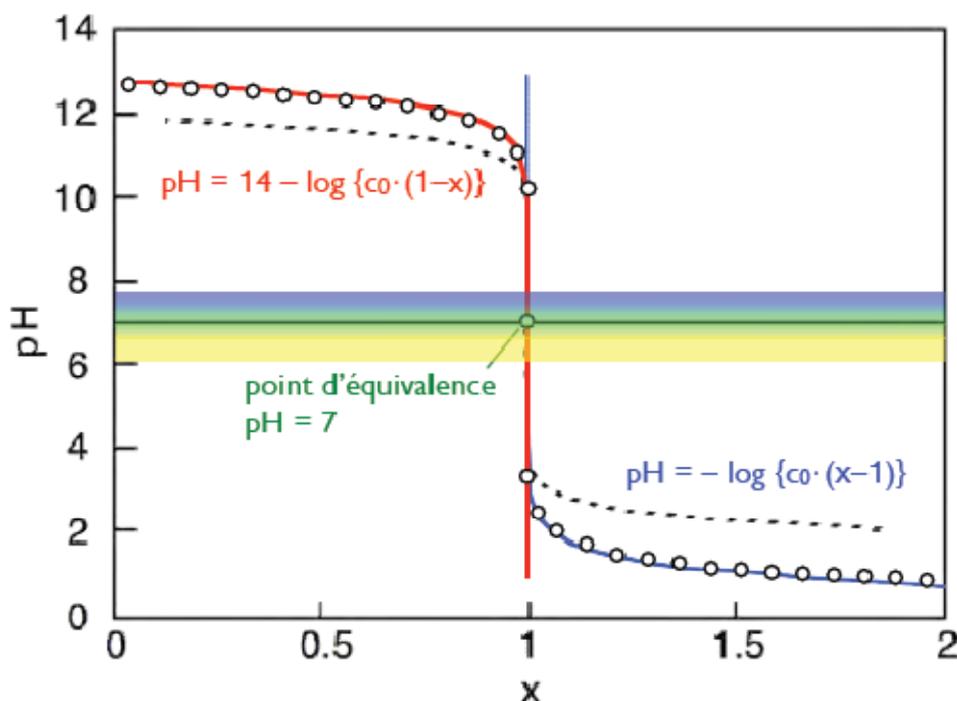
La solution initiale est constituée d'une base faible. Si celle-ci n'est que faiblement protonée, on aura initialement : $\text{pH} \cong 7 + 1/2 (\text{pK}_a + \log c_0)$, avec $\text{pK}_a = \text{pK}_e - \text{pK}_b$.

Après une diminution initiale rapide du pH, la courbe de neutralisation présente un palier presque horizontal (effet tampon). Le pH est donné encore une fois dans cette zone par l'équation de Henderson-Hasselbach: $\text{pH} = \text{pK}_a - \log \{x/(1-x)\}$. A la demi-neutralisation ($x = 0.5$), apparaît un point d'inflexion et : $\text{pH} = \text{pK}_a = \text{pK}_e - \text{pK}_b$.

Le pH varie ensuite brusquement aux environs du point d'équivalence. A ce point, on a une solution de l'acide conjugué BH^+ de la base B et le pH est donc acide avec :

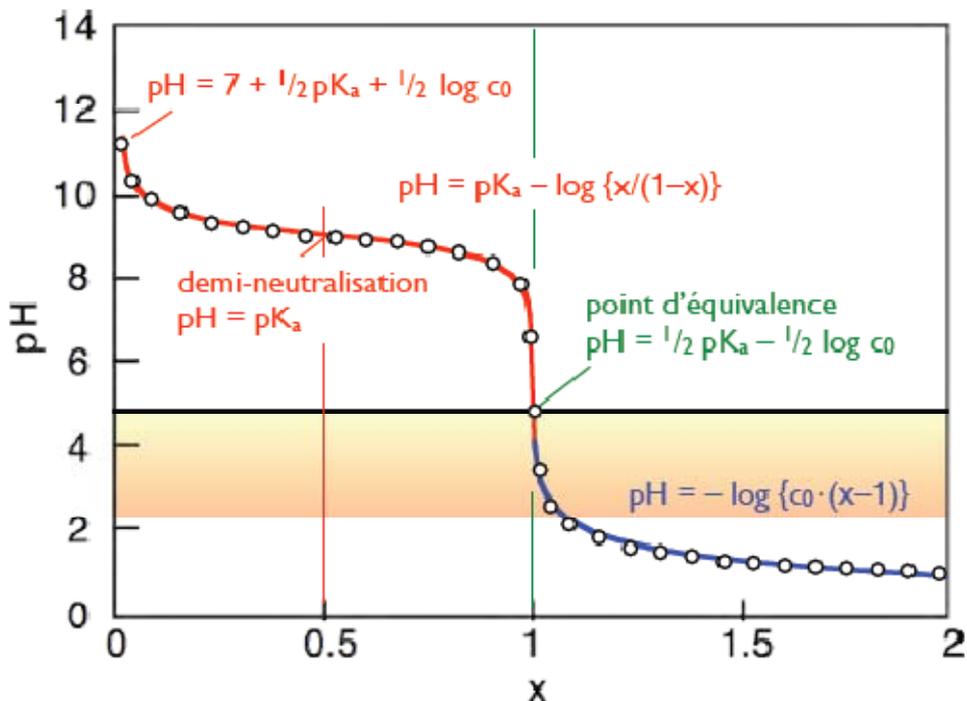
$$\text{pH} = 1/2 \text{pK}_a - 1/2 \log c_0 .$$

- **Courbe de titrage d'une base forte par un acide fort**



G. Titrage d'une base faible

- *Courbe de titrage d'une base faible par un acide fort*



H. Titrage d'un acide polyprotique

A titre d'exemple, considérons le titrage d'une solution d'acide carbonique H_2CO_3 de concentration $c_0 = 0.1 \text{ M}$ par une base forte, telle que NaOH . Les pK_a de l'acide carbonique sont $\text{pK}_1 = 6.38$ et $\text{pK}_2 = 10.32$.

– Pour $x = 0$, l'acide est pur. Comme celui-ci n'est que faiblement dissocié, l'approximation précédente plus haut s'applique et $\text{pH} = 1/2 \text{pK}_1 - 1/2 \log c_0 = 3.69$.

– Pour $x = 0.5$, la première acidité est à moitié neutralisée et on a un mélange équimolaire de H_2CO_3 et HCO_3^- : $\text{pH} = \text{pK}_1 = 6.38$.

– Pour $x = 1$, la première acidité est totalement neutralisée. On a alors une solution de concentration c_0 de HCO_3^- , dont le pH est donné par la relation suivante :

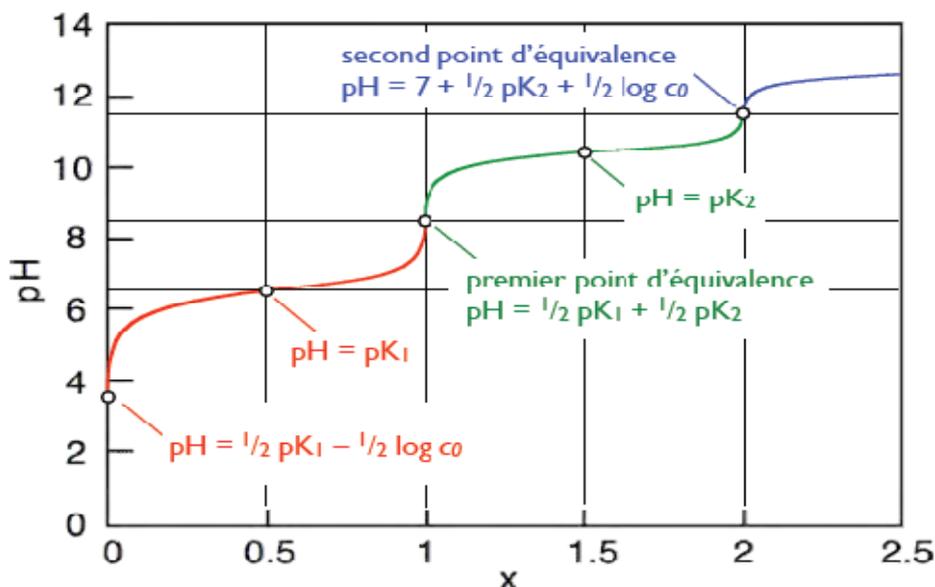
$$\text{pH} = 1/2 (\text{pK}_1 + \text{pK}_2) = 8.35.$$

– Pour $x = 1.5$, la deuxième acidité est à moitié neutralisée. On a un mélange équimolaire de HCO_3^- et CO_3^{2-} dont le $\text{pH} = \text{pK}_2 = 10.32$.

– Pour $x = 2$, la deuxième acidité est à son tour totalement neutralisée. On a une solution de concentration c_0 de CO_3^{2-} dont le pH est donné par : $\text{pH} = 7 + 1/2 \text{pK}_2 + 1/2 \log c_0 = 11.66$.

– Pour $x > 2$, on a à nouveau un excès de base ajoutée et $\text{pH} \approx 13$.

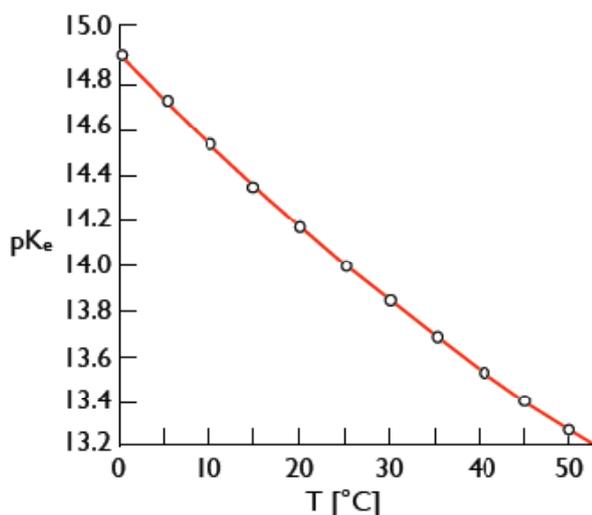
- **Courbe de titrage de l'acide carbonique par une base forte**



I. Effet de la température

La dissociation d'un acide faible HA, dont la tendance à céder un proton dépend de l'énergie de la liaison H-A, est un processus endothermique. On s'attend donc, en vertu de la règle de Le Chatelier, que l'acide faible soit caractérisé par une constante d'acidité K_a plus élevée à plus haute température et donc par un pK_a plus faible.

L'eau ne fait pas exception à cette tendance. La constante d'équilibre de la réaction d'autoprotolyse de l'eau (produit ionique) K_e n'est pas indépendante de la température. K_e augmente avec T et donc pK_e diminue lorsque la température augmente. A 37°C, par exemple, $pK_e = 13.6$; ce qui signifie que dans les conditions physiologiques la neutralité correspond à un pH de 6.8 et non pas de 7.0.



4. Complexation et solubilité des composés ioniques

A. Complexes

a) Définitions

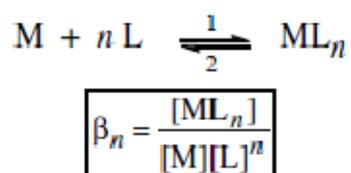
Un **complexe** est un édifice polyatomique constitué d'un atome ou d'un cation métallique central auquel sont liés par coordination des molécules neutres ou des anions appelés **ligands** ou **coordinats**.

La formule du complexe est écrite entre crochets. Le complexe peut être neutre : $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$, cationique : $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^+$, ou anionique : $[\text{AlF}_6]^{3-}$. Dans les deux derniers cas, il possède un contre-ion ; la formule du complexe comprend alors d'abord le cation, puis l'anion : $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}$ ou $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$.

La **coordination** ou formation d'une liaison covalente dative est une **réaction acide-base de Lewis**. L'atome ou l'ion métallique central, qui accepte les doublets est un **acide de Lewis**. Il possède des lacunes électroniques. Les ligands, qui donnent les doublets, sont des **bases de Lewis** ; ils possèdent donc des doublets libres disponibles.

b) Équilibres de complexation

La **constante de formation globale** β_n (ou **constante de stabilité** du complexe K_c) est la constante de l'équilibre traduisant le bilan de la complexation de l'ion métallique **M** par n ligands **L** :



La **constante de dissociation globale** K_d est la constante de l'équilibre de dissociation (processus aller : sens 2, processus retour : sens 1, de l'équilibre ci-dessus) ; K_d est l'inverse de β_n (K_c). Elle est généralement donnée sous la forme $\text{p}K_d$, dont la valeur est d'autant plus grande que le complexe est stable :

$$K_d = \frac{1}{\beta_n} = \frac{[\text{M}][\text{L}]^n}{[\text{ML}_n]}$$

$$\text{p}K_d = -\log_{10} K_d = \log_{10} \beta_n$$

β_n , K_d et pK_d dépendent de la température et de la force ionique I.

La réaction-bilan plus haut est la somme des n étapes de complexation successives :



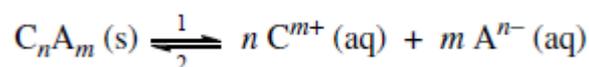
Chacune de ces réactions possède une constante K_{fi} , appelée **constante de formation**, ou **constante de stabilité**, de ML_i . L'inverse de K_{fi} est la constante de dissociation K_{di} , et :

$$pK_d = \sum_{i=1}^n pK_{di}$$

B. Solubilité-composés très peu solubles

a) Solution saturée, solubilité et équilibre de solubilité

La **solution saturée** d'un composé ionique est le siège de l'équilibre hétérogène suivant, ou **équilibre de solubilité** :



La transformation dans le sens 1 est la dissolution, la transformation dans le sens 2 est la **précipitation**, c'est-à-dire la cristallisation du solide au sein de la solution.

La **solubilité s** est la concentration du soluté $C_n A_m$ dans la solution saturée, c'est-à-dire la concentration maximale de soluté qui peut être dissous à la température considérée s'exprime en concentration molaire (mol.l^{-1}) ou massique (g.l^{-1}). Les concentrations ioniques en découlent :

$$[C^{m+}] = n \times s \qquad [A^{n-}] = m \times s \qquad (1)$$

La solubilité est indépendante de la masse de la phase solide en équilibre avec la solution saturée.

Exemple :

La solubilité du carbonate de potassium K_2CO_3 dans l'eau à 25 °C vaut $8,1 \text{ mol.l}^{-1}$, alors que celle du carbonate de calcium $CaCO_3$ vaut $6,2 \cdot 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$. La substitution de l'ion K^+ ($Z = 19$) par Ca^{2+} ($Z = 20$), réduit la solubilité du carbonate d'un facteur supérieur à 105 !

b) Composés peu solubles et produit de solubilité

Tel CaCO_3 dans l'exemple précédent, il existe un certain nombre de sels très peu solubles dans l'eau. Les plus insolubles constituent les minerais dont l'insolubilité a préservé l'existence dans la croûte terrestre exposée aux pluies, ruissellements, etc.

Soit l'équilibre ci-dessus représentant l'équilibre de solubilité d'un sel C_nA_m peu soluble. Le produit de solubilité vrai de C_nA_m est la constante de cet équilibre écrite avec les activités des espèces. Le **produit de solubilité** apparent K_s , couramment utilisé, est exprimé avec les concentrations molaires normalisées ; sa valeur à force ionique nulle ($I = 0$) est celle du produit de solubilité vrai :

$$K_s = [\text{C}^{m+}]^n [\text{A}^{n-}]^m \quad (2)$$

K_s dépend de la température et de la force ionique I . K_s est souvent formulé sous forme de $\text{p}K_s$:

$$\text{p}K_s = -\log_{10} K_s$$

$$K_s = 10^{-\text{p}K_s}$$

Plus le composé est « insoluble », plus K_s est faible, plus la valeur de $\text{p}K_s$ est élevée.

c) Relation entre produit de solubilité et solubilité

En remplaçant $[\text{C}^{m+}]$ et $[\text{A}^{n-}]$ dans la formule (2) par leurs expressions en fonction de s (relations (1)), on peut exprimer la solubilité dans l'eau à condition qu'aucune autre réaction ne se superpose à l'équilibre solubilité :

$$K_s = n^n \times m^m \times s^{n+m} \quad s = \left(\frac{K_s}{n^n m^m} \right)^{1/(n+m)} \quad \text{ou} \quad s = \left(\frac{10^{-\text{p}K_s}}{n^n m^m} \right)^{1/(n+m)}$$

Lorsque l'ion A^{n-} est la base d'un couple $\text{HA}^{(n-1)-}/\text{A}^{n-}$ de constante d'acidité K_a , le calcul de la solubilité dans l'eau doit tenir compte de la réaction de protonation de A^{n-} quand elle n'est pas négligeable ($\text{p}K_a - \log c_a > 12$). La formule ci-dessus n'est alors plus valable.

Exemple :

Le $\text{p}K_s$ du sulfate d'argent Ag_2SO_4 dans l'eau à 25 °C vaut : $\text{p}K_s = 4,8$ à $I = 0$, et $\text{p}K_s = 4,1$ à $I = 0,1 \text{ mol.l}^{-1}$. Quelle est sa solubilité pour chacune des forces ioniques ?

Pour ce sel : $n = 2$ et $m = 1$; $[\text{Ag}^+] = 2s$; $[\text{SO}_4^{2-}] = s$.

Donc: $K_s = [\text{Ag}^+]^2 [\text{SO}_4^{2-}] = 4 s^3$. D'où: $s = \{(10^{-pK_s})/4\}^{1/3}$.

Le calcul donne : $s = 1,6 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$ à $I = 0$, et $s = 2,7 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$ à $I = 0,1 \text{ mol.l}^{-1}$.

d) Déplacement de l'équilibre de solubilité

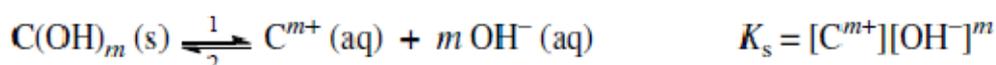
Sans intervention sur la température, il est possible de :

- faire reculer la solubilité (déplacement de l'équilibre de solubilité dans le sens 2) en ajoutant un constituant, c'est-à-dire un sel soluble comportant l'un des ions C^{m+} ou A^{n-} . C'est l'**effet d'ion commun**.
- augmenter la solubilité (déplacement de l'équilibre de solubilité dans le sens 1), en agissant de telle sorte qu'une réaction simultanée à l'équilibre consomme l'un des ions C^{m+} ou A^{n-} . Il est ainsi possible de dissoudre un composé insoluble, ou de prévenir la précipitation, soit par complexation du cation C^{m+} , soit en se plaçant en milieu acide, tamponné ou non, si l'ion A^{n-} est une base faible.

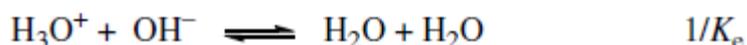
e) Cas des hydroxydes métalliques

Les **hydroxydes métalliques** sont très peu solubles, excepté LiOH, NaOH, etc. (hydroxydes des éléments du groupe 1), $\text{Sr}(\text{OH})_2$ et $\text{Ba}(\text{OH})_2$.

Les hydroxydes $C(\text{OH})_m$ comportent comme anion OH^- , base forte de Brønsted, impliqué dans l'autoprotolyse de l'eau. Par conséquent, à l'équilibre de solubilité :



se superpose toujours, en phase aqueuse :



La solubilisation d'un hydroxyde est d'autant plus probable que le milieu est acide. La solubilité des hydroxydes dépend donc, à la fois, de K_s et du pH.

Dans le cas des hydroxydes qualifiés d'amphotères (par exemple $\text{Zn}(\text{OH})_2$), une redissolution est possible en milieu très basique. Cela traduit le fait que les hydroxydes sont des **complexes** où les ligands de l'ion métallique sont des ions OH^- (hydroxo). Quand le complexe est neutre, il précipite. Mais en concentrant davantage les ions OH^- , on favorise dans certains cas la substitution des molécules d'eau d'hydratation du cation métallique par les ligands OH^- ; il se forme des complexes anioniques solubles (par exemple, le zincate $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$).

5. Applications

Exercice N°1 : Identifier et classer les acides et les bases faibles

Compléter le tableau suivant. Nommer les espèces chimiques. Puis classer par force croissante les acides entre eux et les bases entre elles.

Espèce	ClO^-	PO_4^{3-}	HF	HCOO^-	CCl_3COOH	H_2S
K_a	$3,2 \cdot 10^{-8}$		$6,3 \cdot 10^{-4}$		0,2	10^{-7}
$\text{p}K_a$		12,4		3,75		

Solution :

Selon les cas, utiliser l'une des deux formules : $\text{p}K_a = -\log_{10} K_a$ ou $K_a = 10^{-\text{p}K_a}$.

Espèce	ClO^-	PO_4^{3-}	HF	HCOO^-	CCl_3COOH	H_2S
Nom	ion hypochlorite	ion phosphate	acide fluorhydrique*	ion méthanoate	acide trichloréthanoïque	acide sulfhydrique*
K_a	$3,2 \cdot 10^{-8}$	$4 \cdot 10^{-13}$	$6,3 \cdot 10^{-4}$	$1,8 \cdot 10^{-4}$	0,2	10^{-7}
$\text{p}K_a$	7,5	12,4	3,2	3,75	0,7	7

* en solution aqueuse.

Acides par force croissante (valeurs de $\text{p}K_a$ décroissantes) : H_2S ; HF ; CCl_3COOH .

Bases par force croissante (valeurs de $\text{p}K_a$ croissantes) : HCOO^- ; ClO^- ; PO_4^{3-} .

Exercice N°2 : Détermination du $\text{p}K_a$ de l'acide benzoïque par pH-métrie

La mesure du pH d'une solution d'acide benzoïque $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ de concentration $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ donne $\text{pH}=3,1$. Montrer que cet acide est un acide faible. Après avoir calculé la concentration des espèces en solution, déterminer le $\text{p}K_a$ ($\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}/\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$).

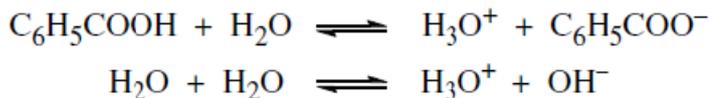
Solution :

Si $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ était un acide fort, il se convertirait totalement en : $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$. Comme $c_{\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}} = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, on aurait $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, et le pH de la solution vaudrait 2.

Or le pH vaut 3,1 ; cela montre que $[\text{H}_3\text{O}^+] < c_{\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}}$ et que l'acide est faible.

La résolution du problème posé suppose l'analyse qui suit.

Équilibres en solution :



Espèces en solution : $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$; $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$; H_3O^+ ; OH^-

Constantes d'équilibre :

$$K_a = \frac{[\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}]}$$

$$K_e = [\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{OH}^-] = 10^{-14}$$

Données : $c_{\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}} = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$; $\text{pH} = 3,1$

Objectif et méthode : Calcul de $[\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}]$, $[\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-]$, $[\text{H}_3\text{O}^+]$, $[\text{OH}^-]$, puis de pK_a .

Résolution :

De $\text{pH} = 3,1$, on tire : $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-3,1}$ soit $[\text{H}_3\text{O}^+] = 7,94 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$:

Le produit ionique de l'eau permet de calculer $[\text{OH}^-]$ (qui est $[\text{OH}^-]$ auto) :

$$[\text{OH}^-] = \frac{10^{-14}}{10^{-3,1}} = 10^{-10,9}$$

Soit : $[\text{OH}^-] = 1,26 \cdot 10^{-11} \text{ mol.L}^{-1}$

L'électroneutralité de la solution s'exprime par :

$$\begin{aligned} [\text{H}_3\text{O}^+] &= [\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-] + [\text{OH}^-] \\ [\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-] &= [\text{H}_3\text{O}^+] - [\text{OH}^-] \approx [\text{H}_3\text{O}^+] \quad \text{car } [\text{OH}^-] \ll [\text{H}_3\text{O}^+] \end{aligned}$$

Donc : $[\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-] = 7,94 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$

L'acide benzoïque introduit en solution à la concentration $c_{\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}}$ s'est partiellement dissocié et converti en ion benzoate $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$. Lorsque l'équilibre est établi, la quantité de matière d'acide benzoïque dissoute est répartie entre les molécules $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ non dissociées et les molécules de $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$ formées. Cette constatation est appelée « conservation de la matière », et se formule :

$$c_{\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}} = [\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}] + [\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-]$$

D'où :

$$[\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}] = c_{\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}} - [\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-] = 10^{-2} - 7,94 \cdot 10^{-4}$$

$$[\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}] = 9,206 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

Par conséquent :

$$K_a = \frac{[\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}]} = \frac{(7,94 \cdot 10^{-4})^2}{9,206 \cdot 10^{-3}} = 6,85 \cdot 10^{-5}$$

$$\boxed{\text{p}K_a = 4,2}$$

Remarque 1.

L'autoprotolyse de l'eau engendre $1,26 \cdot 10^{-11}$ mol.L⁻¹ d'ions H₃O⁺ et OH⁻ ce qui ne représente que $1,5 \cdot 10^{-6}$ % de la quantité d'ions H₃O⁺ libérés par l'acide benzoïque. L'autoprotolyse de l'eau est négligeable devant la dissociation de l'acide.

Remarque 2.

Le coefficient de dissociation de l'acide benzoïque dans cette solution vaut :

$$\alpha = \frac{[\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-]}{c_{\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}}} = \frac{7,94 \cdot 10^{-4}}{10^{-2}} \approx 8 \cdot 10^{-2}$$

soit 8 %. L'acide, qui est à 92 % sous forme C₆H₅COOH, est faiblement dissocié.

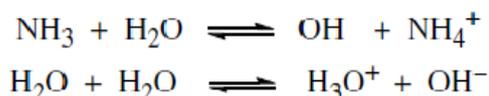
Exercice N°3 : Protonation d'une base faible, l'ammoniac en solution aqueuse

a) Le pourcentage de molécules d'ammoniac protonées dans une solution à 10^{-3} mol.L⁻¹ vaut **11,82 %**. En déduire le pK_a du couple NH₄⁺/NH₃.

b) À un litre de la solution précédente, on ajoute 10^{-2} mole de chlorure d'ammonium solide. Que devient le pourcentage de molécules d'ammoniac protonées ?

Solution :

a) *Équilibres en solution :*



Espèces en solution : NH₃ ; NH₄⁺ ; H₃O⁺ ; OH⁻

Constantes d'équilibre :

$$K_a = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]}$$

$$K_e = [\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{OH}^-] = 10^{-14}$$

Données : c_{NH3} = 10⁻³ mol.L⁻¹

α = 0,1182 ; α est ici un coefficient de protonation : α = [NH₄⁺] / c_{NH3}

Objectif : Calcul de pK_a (NH₄⁺/NH₃).

Méthode : Pour calculer K_a, il faut déterminer : [NH₄⁺], [NH₃], [H₃O⁺].

Résolution :

$$- [\text{NH}_4^+] = c_{\text{NH}_3} \times \alpha = 10^{-3} \times 0,1182 \text{ soit } : [\text{NH}_4^+] = 1,182 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$- \text{Électroneutralité} : [\text{NH}_4^+] + [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-]$$

Or : $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{auto}}$; cette quantité est négligeable devant $[\text{OH}^-]$,

$$\text{donc} : [\text{OH}^-] = [\text{NH}_4^+] = 1,182 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_e}{[\text{OH}^-]} = \frac{10^{-14}}{1,182 \cdot 10^{-4}} \quad \text{soit} : [\text{H}_3\text{O}^+] = 8,46 \cdot 10^{-11} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$- \text{Conservation de la matière} : c_{\text{NH}_3} = [\text{NH}_3] + [\text{NH}_4^+]$$

$$[\text{NH}_3] = : c_{\text{NH}_3} - [\text{NH}_4^+] = 10^{-3} - 1,182 \cdot 10^{-4} \quad \text{soit} : [\text{NH}_3] = 8,818 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$$

- On reporte les valeurs de $[\text{NH}_4^+]$, $[\text{NH}_3]$ et $[\text{H}_3\text{O}^+]$ dans K_a :

$$K_a = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]} = \frac{8,818 \cdot 10^{-4} \times 8,46 \cdot 10^{-11}}{1,182 \cdot 10^{-4}} = 6,31 \cdot 10^{-10}$$

$$\boxed{\text{p}K_a(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) = 9,2}$$

b) À un litre de la solution précédente, on ajoute 10^{-2} mole de chlorure d'ammonium solide.

Objectif : Déterminer α' , le coefficient de protonation de NH_3 après cet ajout.

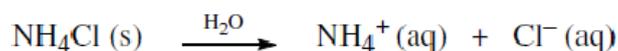
Méthode : Exprimer $[\text{NH}_4^+]$, $[\text{NH}_3]$ et $[\text{H}_3\text{O}^+]$ en fonction de α' et reporter dans l'expression de K_a .

Résolution :

- La concentration totale de l'ion ammonium $[\text{NH}_4^+]$ est la somme de $[\text{NH}_4^+]_1$ due à la dissolution de NH_4Cl et de $[\text{NH}_4^+]_2$ due à la protonation de NH_3 selon l'équilibre (1) :

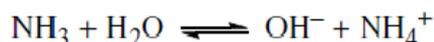
$$[\text{NH}_4^+] = [\text{NH}_4^+]_1 + [\text{NH}_4^+]_2$$

Comme :



$$[\text{NH}_4^+]_1 = c_{\text{NH}_4\text{Cl}} = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

Par ailleurs :



$$[\text{NH}_4^+]_2 = [\text{OH}^-] = c_{\text{NH}_3} \times \alpha' \quad [\text{NH}_3] = c_{\text{NH}_3} \times (1 - \alpha')$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_e}{[\text{OH}^-]} = \frac{10^{-14}}{c_{\text{NH}_3} \times \alpha'}$$

L'ajout de NH_4Cl faisant rétrograder l'équilibre (1), $[\text{NH}_4^+]_2 < 1,182 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, ce qui le rend négligeable devant $[\text{NH}_4^+]_1$. Donc :

$$[\text{NH}_4^+] \approx [\text{NH}_4^+]_1 = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

- Le report des concentrations dans K_a donne :

$$K_a = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]} = \frac{c_{\text{NH}_3} \times (1 - \alpha') \times \frac{10^{-14}}{c_{\text{NH}_3} \times \alpha'}}{10^{-2}} = \frac{10^{-12} \times (1 - \alpha')}{\alpha'} = 6,31 \cdot 10^{-10}$$

On obtient :

$$\alpha' = 1,6 \cdot 10^{-3}$$

L'ajout de NH_4Cl a fait rétrograder la protonation de NH_3 de 11,82 % à 0,16 %.

Exercice N°4 : *Diagramme de prédominance*

Donner le diagramme de prédominance des espèces H_2S , HS^- et S^{2-} en fonction du pH. Quelles sont les espèces acido-basiques présentes, et dans quel rapport, dans une solution de **pH = 12,5** imposé ?

Données : $\text{p}K_a(\text{H}_2\text{S}/\text{HS}^-) = 7,0$; $\text{p}K_a(\text{HS}^-/\text{S}^{2-}) = 13,0$.

Solution :

a) L'acide sulfhydrique H_2S est un diacide dont les équilibres successifs de déprotonation sont :



La relation suivante permet de calculer le rapport des concentrations de deux formes acide et basique d'un couple toutes deux présentes à un pH donné :

$$\frac{[\text{base}]}{[\text{acide}]} = 10^{\text{pH} - \text{p}K_a}$$

Sachant qu'une forme est majoritaire lorsque sa concentration est au moins dix fois supérieure à celle de l'autre forme :

- la forme basique est majoritaire si : $\text{pH} - \text{p}K_a > 1$, soit : $\text{pH} > \text{p}K_a + 1$

- la forme acide est majoritaire si : $\text{pH} - \text{p}K_a < -1$, soit : $\text{pH} < \text{p}K_a - 1$

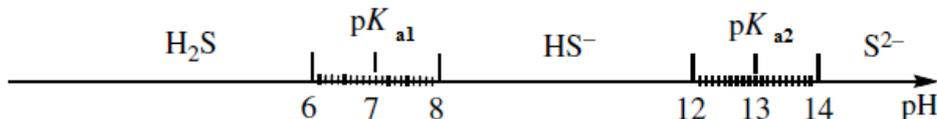
Dans le cas de H_2S , HS^- et S^{2-} , cela donne :

- H_2S est majoritaire pour : $\text{pH} < 7 - 1$, soit : $\text{pH} < 6$;

- HS^- est majoritaire pour : $7 + 1 < \text{pH} < 13 - 1$, soit : $8 < \text{pH} < 12$;

- S^{2-} serait majoritaire à $pH > 13 + 1$, c'est-à-dire à $pH > 14$ (pas réalisable en solution aqueuse diluée) ;
- lorsque : $6 < pH < 8$, les formes H_2S et HS^- sont toutes deux présentes ;
- lorsque : $12 < pH < 14$, les formes HS^- et S^{2-} sont toutes deux présentes.

Diagramme de prédominance :



b) À $pH = 12,5$, les deux formes conjuguées HS^- et S^{2-} coexistent, de telle sorte que :

$$\frac{[S^{2-}]}{[HS^-]} = 10^{12,5-13} = 10^{-0,5} = 0,32$$

HS^- est en quantité ≈ 3 fois supérieure à S^{2-} .

Exercice N°5 : pH de solutions d'acides et de bases

Calculer le pH des solutions suivantes, constituées et conservées à l'abri de l'air ; quand deux concentrations sont indiquées pour un même composé, effectuer le calcul pour chaque concentration c.

		Composé	c (mol.L ⁻¹)		pK _a
Acides	a)	HCl	10 ⁻⁴	2.10 ⁻⁷	
	b)	C ₆ H ₅ COOH	5.10 ⁻²		4,2
	c)	CHCl ₂ COOH	10 ⁻¹	10 ⁻³	1,3
	d)	NH ₄ NO ₃	10 ⁻²		9,2
	e)	Acide malonique*	10 ⁻³		2,85 ; 5,70
Bases	f)	KOH	10 ⁻²	2.10 ⁻⁷	
	g)	(C ₂ H ₅) ₂ NH	0,2	10 ⁻³	10,9
	h)	C ₆ H ₅ ONa	10 ^{-5,2}		9,9
	i)	CH ₃ COONa	10 ⁻⁵		4,75
	j)	Pipérazine**	0,1		5,6 ; 9,8

* acide malonique : HOOC-CH₂-COOH

** pipérazine : 

Solution :

Remarques préliminaires :

- Solutions constituées et conservées à l'abri de l'air.

Cela signifie que les solutions sont exemptes de dioxyde de carbone dissous. Ce dernier ($\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}$) est un diacide faible dont l'influence sur le pH est observée dans les milieux non tamponnés, neutres ou basiques. Le pH observé en pratique est alors toujours plus faible que celui qui est calculé.

- Autoprotolyse de l'eau.

On prendra : $K_e = [\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{OH}^-] = 10^{-14}$.

L'autoprotolyse de l'eau, qui rétrograde en présence d'un acide ou d'une base dissous par effet d'ion commun, n'est a priori pas prise en compte dans les calculs ci-dessous, sauf aux concentrations de réactifs très faibles de $2 \cdot 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$.

Une fois le calcul effectué, si le pH calculé est inférieur à 6,5 pour les acides, ou supérieur à 7,5 pour les bases, ce traitement est valide. En revanche, quand le pH est compris entre 6,5 et 7,5, il ne l'est pas, et le calcul doit être refait en tenant compte des contributions de $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{auto}}$ ou de $[\text{OH}^-]_{\text{auto}}$.

- Position des équilibres de dissociation ou de protonation et calcul du pH.

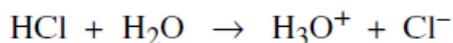
La position des équilibres de dissociation ou de protonation est prévue en calculant $\text{p}K_a + \log c$ pour les acides faibles, ou $\text{p}K_a - \log c$ pour les bases faibles. Si l'autoprotolyse de l'eau est négligeable, le calcul du pH est ensuite effectué, soit à l'aide des formules obtenues grâce aux approximations, soit en résolvant une équation du second degré.

En procédant ainsi, on est sûr d'effectuer le calcul adapté au comportement de l'acide ou de la base dans les conditions indiquées dans le texte. Néanmoins, dans ce corrigé, une vérification est effectuée a posteriori en déduisant le coefficient de dissociation α du pH calculé, de façon à revenir sur le sens physique des calculs effectués.

Acides

a) HCl : acide chlorhydrique (en solution aqueuse) ; acide fort.

Dissolution de HCl et autoprotolyse de l'eau :



☛ (i) $c = 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$

$\text{pH} = -\log c = -\log 10^{-4}$

soit :

$$\boxed{\text{pH} = 4}$$

☛ (ii) $c = 2 \cdot 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$

L'autoprotolyse ne doit plus être négligée ; elle génère :

$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{auto}} = [\text{OH}^-]_{\text{auto}} = [\text{OH}^-]$, car $[\text{OH}^-]$ ne provient que de l'autoprotolyse.

$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{acide}} + [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{auto}} = [\text{OH}^-] + c$ soit : $[\text{OH}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] - c$

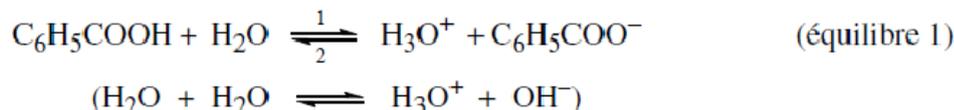
$K_e = [\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{OH}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] \times \{[\text{H}_3\text{O}^+] - c\}$

Donc $[\text{H}_3\text{O}^+]$ est solution de :

$$\begin{aligned}
 & [\text{H}_3\text{O}^+]^2 - c [\text{H}_3\text{O}^+] - K_e = 0 \\
 & [\text{H}_3\text{O}^+]^2 - 2.10^{-7} [\text{H}_3\text{O}^+] - 10^{-14} = 0 \\
 & \text{soit: } [\text{H}_3\text{O}^+] = 2,41.10^{-7} \text{ mol.L}^{-1} \quad \boxed{\text{pH} = 6,6}
 \end{aligned}$$

b) $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$: acide benzoïque ; acide faible de $\text{pK}_a = 4,2$.

Équilibres en solution :



• $c = 5.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

Position de l'équilibre 1 ?

$$\text{pK}_a + \log c = 4,2 + \log 5.10^{-2} = 2,9$$

$\text{pK}_a + \log c > 2$ □ acide faiblement dissocié (équilibre 1 peu déplacé dans le sens 1) :

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{pK}_a - \frac{1}{2} \log c = \frac{4,2}{2} - \frac{1}{2} \log 5.10^{-2}$$

soit : $\boxed{\text{pH} = 2,75}$

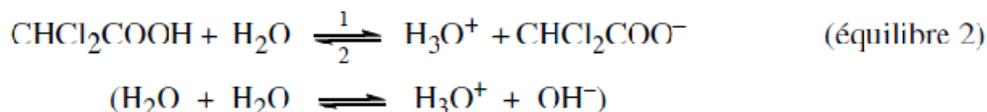
Vérification : $[\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-2,75} = 1,8.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$; donc :

$$\alpha = \frac{[\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-]}{c} = \frac{1,8.10^{-3}}{5.10^{-2}} = 0,036$$

Seulement 3,6 % de l'acide benzoïque est converti en $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$. L'acide est faiblement dissocié, comme prévu ($\alpha < 1/11$).

c) CHCl_2COOH : acide dichloroéthanique ; acide faible de $\text{pK}_a = 1,3$ ($K_a = 5.10^{-2}$).

Équilibres en solution :



• (i) $c = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$

Position de l'équilibre 2 ?

$$\text{pK}_a + \log c = 1,3 + \log 10^{-1} = 0,3$$

$-1 < \text{pK}_a + \log c < 2$ □ acide moyennement dissocié.

$[\text{H}_3\text{O}^+]$ est la racine positive de l'équation : $[\text{H}_3\text{O}^+]^2 + K_a [\text{H}_3\text{O}^+] - K_a c = 0$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 + 5.10^{-2} [\text{H}_3\text{O}^+] - 5.10^{-3} = 0$$

soit : $[\text{H}_3\text{O}^+] = 5.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ $\boxed{\text{pH} = 1,3}$

Vérification : $[\text{CHCl}_2\text{COO}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$; donc :

$$\alpha = \frac{[\text{CHCl}_2\text{COO}^-]}{c} = \frac{5 \cdot 10^{-2}}{10^{-1}} = 0,5$$

50 % de l'acide dichloroéthanoïque est dissocié, comme le montre l'égalité : $\text{pH} = \text{pK}_a$
Comme prévu : $1/11 < \alpha < 10/11$.

• (ii) $c = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$

Position de l'équilibre 2 ?

$$\text{pK}_a + \log c = 1,3 + \log 10^{-3} = -1,7$$

$\text{pK}_a + \log c < -1$ □ acide presque totalement dissocié (équilibre 2 fortement déplacé dans le sens 1).

$$\text{pH} \cong -\log c = -\log 10^{-3}$$

soit : $\boxed{\text{pH} = 3}$

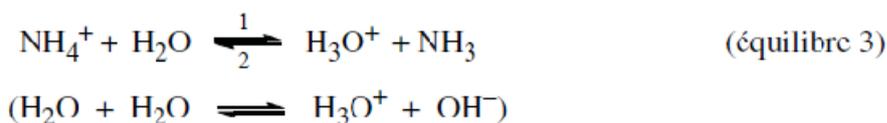
d) NH_4NO_3 : nitrate d'ammonium ; la dissolution de ce composé ionique disperse les ions NH_4^+ et NO_3^- en solution :



$$c_{\text{NH}_4^+} = [\text{NO}_3^-] = c$$

NH_4^+ est un acide faible de $\text{pK}_a = 9,2$ (conjugué de la base NH_3), et NO_3^- est indifférent (base conjuguée de HNO_3).

Équilibres en solution :



• $c = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

Position de l'équilibre 3 ?

$$\text{pK}_a + \log c = 9,2 + \log 10^{-2} = 7,2$$

$\text{pK}_a + \log c > 2$ □ acide faiblement dissocié (équilibre 3 peu déplacé dans le sens 1) :

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{pK}_a - \frac{1}{2} \log c = \frac{9,2}{2} - \frac{1}{2} \log 10^{-2}$$

soit : $\boxed{\text{pH} = 5,6}$

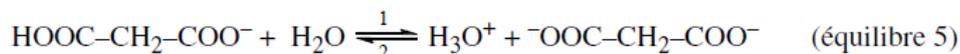
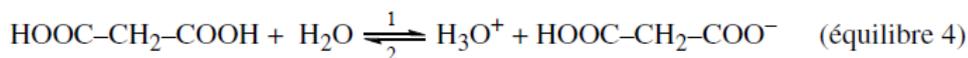
Vérification : $[\text{NH}_3] = [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-5,6} = 2,5 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$; donc :

$$\alpha = \frac{[\text{NH}_3]}{c} = \frac{2,5 \cdot 10^{-6}}{10^{-2}} = 2,5 \cdot 10^{-4}$$

Seulement 0,025 % des ions ammonium sont dissociés.

e) **Acide malonique** ; diacide faible de $pK_{a1} = 2,85$ ($K_{a1} = 1,41 \cdot 10^{-3}$) et $pK_{a2} = 5,70$.

Équilibres en solution :



• $c = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$

Lorsque les pK_a d'un diacide sont distants de plus de deux unités, comme dans le cas de l'acide malonique, on néglige le second équilibre de dissociation (équilibre 5) devant le premier (équilibre 4).

Position de l'équilibre 4 ?

$$pK_{a1} + \log c = 2,85 + \log 10^{-3} = -0,15$$

$-1 < pK_{a1} + \log c < 2$ □ acide moyennement dissocié.

$[\text{H}_3\text{O}^+]$ est la racine positive de l'équation : $[\text{H}_3\text{O}^+]^2 + K_{a1} [\text{H}_3\text{O}^+] - K_{a1} c = 0$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 + 1,41 \cdot 10^{-3} [\text{H}_3\text{O}^+] - 1,41 \cdot 10^{-6} = 0$$

$$\text{soit : } [\text{H}_3\text{O}^+] = 6,76 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$\boxed{\text{pH} \approx 3,2}$$

Vérification.

(i) Position de l'équilibre 4 :

$$\alpha = \frac{[\text{HOOC-CH}_2\text{-COO}^-]}{c} = \frac{6,76 \cdot 10^{-4}}{10^{-3}} = 0,676$$

L'acide malonique est dissocié à 67,6 % (comme prévu : $1/11 < \alpha < 10/11$).

(ii) Position de l'équilibre 5 :

Les ions H_3O^+ libérés à la concentration $6,76 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ par la première acidité font rétrograder la seconde dissociation. Pour contrôler que l'équilibre 5 est très peu déplacé dans le sens 1, calculons :

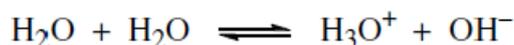
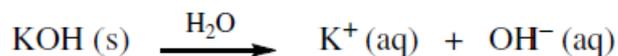
$$\frac{[^-\text{OOC-CH}_2\text{-COO}^-]}{[\text{HOOC-CH}_2\text{-COO}^-]} = 10^{\text{pH} - \text{p}K_{a2}} = 10^{3,2 - 5,7} = 10^{-2,5} \approx 3 \cdot 10^{-3}$$

Cette faible valeur confirme que le second équilibre de dissociation est négligeable.

Bases

f) **KOH : potasse** ; base forte d'Arrhenius.

Dissolution de la potasse et autoprotolyse de l'eau :



☛ (i) $c = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log K_e / [\text{OH}^-] = -\log 10^{-14} / c = 14 + \log 10^{-2}$$

$$\boxed{\text{pH} = 12}$$

L'autoprotolyse ne doit plus être négligée ; elle génère :

$[\text{OH}^-]_{\text{auto}} = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{auto}} = [\text{H}_3\text{O}^+]$, car $[\text{H}_3\text{O}^+]$ ne provient que de l'autoprotolyse.

$$[\text{OH}^-] = [\text{OH}^-]_{\text{auto}} + [\text{OH}^-]_{\text{base}} = [\text{H}_3\text{O}^+] + c$$

$$K_e = [\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{OH}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] \times \{[\text{H}_3\text{O}^+] + c\}$$

Donc $[\text{H}_3\text{O}^+]$ est racine de : $[\text{H}_3\text{O}^+]^2 + c [\text{H}_3\text{O}^+] - K_e = 0$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 + 2 \cdot 10^{-7} [\text{H}_3\text{O}^+] - 10^{-14} = 0$$

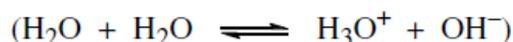
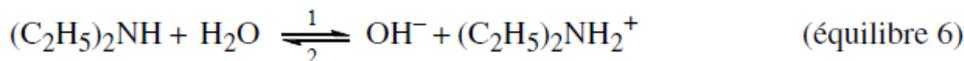
$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 4,15 \cdot 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$$

Soit : $\boxed{\text{pH} = 7,4}$

g) $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$: diéthylamine ; base faible.

$$\text{p}K_a ((\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2^+ / (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}) = 10,9 \quad (K_a = 1,26 \cdot 10^{-11}).$$

Équilibres en solution :



☛ (i) $c = 0,2 \text{ mol.L}^{-1}$

Position de l'équilibre 6 ?

$$\text{p}K_a - \log c = 10,9 - \log 0,2 = 11,6$$

$\text{p}K_a - \log c < 12$ □ base faiblement protonée (équilibre 6 peu déplacé dans le sens 1).

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \text{p}K_a + \frac{1}{2} \log c = 7 + \frac{10,9}{2} + \frac{1}{2} \log 0,2$$

soit : $\boxed{\text{pH} = 12,1}$

Vérification : $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-14} / 10^{-12,1} = 1,26 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$; donc :

$$\alpha = \frac{[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2^+]}{c} = \frac{1,26 \cdot 10^{-2}}{0,2} = 6,3 \cdot 10^{-2} \quad (\alpha < 1/11)$$

La base, dont seulement 6 % est converti en $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2^+$ est, de fait, faiblement protonée.

☛ (ii) $c = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$

Position de l'équilibre 6 ?

$$\text{p}K_a - \log c = 10,9 - \log 10^{-3} = 13,9$$

$12 < \text{p}K_a - \log c < 15$ □ base moyennement protonée.

$[\text{H}_3\text{O}^+]$ est la racine positive de l'équation : $c [\text{H}_3\text{O}^+]^2 - K_e [\text{H}_3\text{O}^+] - K_a K_e = 0$

$$10^{-3} [\text{H}_3\text{O}^+]^2 - 10^{-14} [\text{H}_3\text{O}^+] - 1,26 \cdot 10^{-11} \times 10^{-14} = 0$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 - 10^{-11} [\text{H}_3\text{O}^+] - 1,26 \cdot 10^{-22} = 0$$

soit : $[[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,7 \cdot 10^{-11} \text{ mol.L}^{-1}$

$$\boxed{\text{pH} = 10,8}$$

Vérification : $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-14}/10^{-10,8} = 6,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$;
donc :

$$\alpha = \frac{[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2^+]}{c} = \frac{6,3 \cdot 10^{-4}}{10^{-3}} = 0,63$$

63 % de la diéthylamine est protoné et 37 % non protoné.

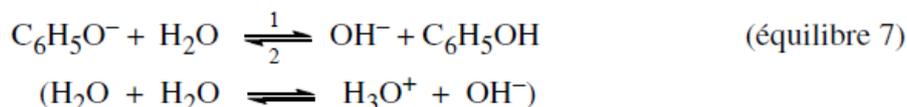
h) $\text{C}_6\text{H}_5\text{ONa}$: phénolate de sodium. La dissolution de ce composé disperse les ions $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$ et Na^+ en solution :



$$c_{\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-} = [\text{Na}^+] = c$$

$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$ est la base faible conjuguée du phénol $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$; $\text{pK}_a (\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}/\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-) = 9,9$. Na^+ est indifférent.

Équilibres en solution :



$$\bullet c = 10^{-5,2} \text{ mol.L}^{-1} = 6,31 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$$

Position de l'équilibre 7 ?

$$\text{pK}_a - \log c = 9,9 - \log 10^{-5,2} = 15,1$$

$\text{pK}_a - \log c > 15$ □ base presque totalement protonée (équilibre 7 presque totalement déplacé dans le sens 1) :

$$\text{pH} = 14 + \log c = 14 + \log 10^{-5,2}$$

soit : $\boxed{\text{pH} = 8,8}$

i) CH_3COONa : éthanoate de sodium. La dissolution de ce composé disperse les ions CH_3COO^- et Na^+ en solution :

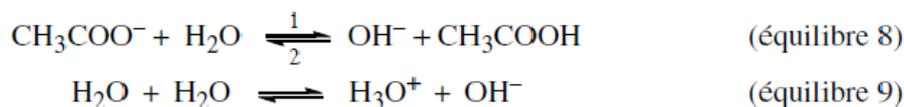


$$c_{\text{CH}_3\text{COO}^-} = [\text{Na}^+] = c$$

CH_3COO^- est la base faible conjuguée de l'acide éthanoïque CH_3COOH ;

$\text{pK}_a (\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-) = 4,75$, soit $\text{K}_a = 1,78 \cdot 10^{-5}$. Na^+ est indifférent.

Équilibres en solution :



$$\bullet c = 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$$

Position de l'équilibre 8 ?

$$pK_a - \log c = 4,75 - \log 10^{-5} = 9,75$$

$pK_a - \log c < 12$ □ base faiblement protonée (équilibre 8 peu déplacé dans le sens 1).

$$pH = 7 + \frac{1}{2}pK_a + \frac{1}{2}\log c = 7 + \frac{4,75}{2} + \frac{1}{2}\log 10^{-5} \approx 6,9 !!$$

Ce résultat est absurde, car le pH d'une solution de base ne peut pas être inférieur à 7. La formule utilisée n'étant valable que si l'autoprotolyse de l'eau est négligeable, il en résulte que cette hypothèse n'est pas correcte et que le calcul doit être recommencé en prenant en compte l'équilibre 9.

En revanche, l'ion éthanoate étant une base très faible ($pK_a = 4,75$), on gardera l'hypothèse qu'il est faiblement protoné : $[CH_3COO^-] \approx c$.

Espèces en solution : CH_3COO^- ; CH_3COOH ; Na^+ ; OH^- ; H_3O^+

Constantes d'équilibre :

$$K_a = \frac{[CH_3COO^-][H_3O^+]}{[CH_3COOH]} = 1,78 \cdot 10^{-5}$$

$$K_e = [H_3O^+] \times [OH^-] = 10^{-14}$$

Électroneutralité (EN) :

$$1 \times [CH_3COO^-] + 1 \times [OH^-] = 1 \times [H_3O^+] + 1 \times [Na^+]$$

$$\text{donc : } [CH_3COO^-] + [OH^-] = [H_3O^+] + c$$

Conservation de la matière (CM) : $c = [CH_3COO^-] + [CH_3COOH] = [Na^+]$

Méthode : exprimer $[CH_3COOH]$ et $[CH_3COO^-]$ en fonction de $[H_3O^+]$, puis reporter dans K_a .

De EN, on tire : $[CH_3COO^-] = c + [H_3O^+] - [OH^-]$ ($[CH_3COO^-] \approx c$)

En reportant l'expression de $[CH_3COO^-]$ dans CM :

$$[CH_3COOH] = c - [CH_3COO^-] = [OH^-] - [H_3O^+] = \frac{K_e}{[H_3O^+]} - [H_3O^+]$$

Le report dans K_a donne :

$$K_a = \frac{c \times [H_3O^+]}{\frac{K_e}{[H_3O^+]} - [H_3O^+]} = \frac{c \times [H_3O^+]^2}{K_e - [H_3O^+]^2}$$

$$\text{D'où : } [H_3O^+] = \left(\frac{K_a \times K_e}{c + K_a} \right)^{1/2} = \left(\frac{1,78 \cdot 10^{-5} \times 10^{-14}}{10^{-5} + 1,78 \cdot 10^{-5}} \right)^{1/2} = 8 \cdot 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$\boxed{pH = 7,1}$$

Vérifications :

(i) Importance de l'autoprotolyse de l'eau :

$$[OH^-]_{\text{auto}} = [H_3O^+] = 8 \cdot 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[\text{OH}^-] = 10^{-14}/8.10^{-8} = 1,25.10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$$

$[\text{OH}^-]_{\text{auto}}/[\text{OH}^-] = 8.10^{-8}/1,25.10^{-7} = 0,64$, autrement dit 64 % des ions OH^- proviennent de l'autoprotolyse de l'eau (équilibre 9).

(ii) Position de l'équilibre 8 :

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = [\text{OH}^-] - [\text{H}_3\text{O}^+] = 1,25.10^{-7} - 8.10^{-8} = 4,5.10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$$

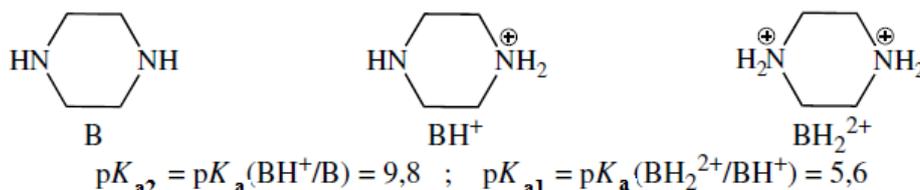
$$\alpha = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{c} = \frac{4,5.10^{-8}}{10^{-5}} = 4,5.10^{-3}$$

Seulement 0,45 % des ions éthanoate, de concentration initiale $10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$, sont protonés, ne libérant qu'une très faible concentration $[\text{OH}^-]_{\text{base}} = 4,5.10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$. C'est pourquoi l'équilibre d'autoprotolyse de l'eau est si peu perturbé et $\text{pH} \approx 7$.

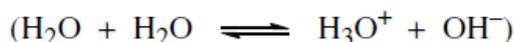
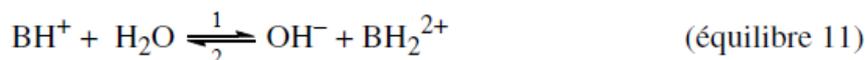
Conclusion : L'éthanoate de sodium à $c = 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ ne modifie pas de façon significative le pH de l'eau.

j) Pipérazine ; dibase faible.

Symboles utilisés :



Équilibres en solution :



• $c = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$

Lorsque les pK_a d'une dibase sont distants de plus de deux unités, comme dans le cas de la pipérazine, on néglige le second équilibre de protonation (équilibre 11) devant le premier (équilibre 10).

Position de l'équilibre 10 ?

$$\text{pK}_{a2} - \log c = 9,8 - \log 0,1 = 10,8$$

$\text{pK}_{a2} - \log c < 12$ □ B faiblement protonée (équilibre 10 peu déplacé dans le sens 1) :

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2}\text{pK}_{A2} + \frac{1}{2}\log c = 7 + \frac{9,8}{2} + \frac{1}{2}\log 10^{-1}$$

soit :

$$\boxed{\text{pH} = 11,4}$$

Vérifications :

(i) Position de l'équilibre 10 :

$$[\text{BH}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-14}/10^{-11,4} = 10^{-2,6} \text{ mol.L}^{-1} ; \text{ donc :}$$

$$\alpha = \frac{[\text{BH}^+]}{c} = \frac{10^{-2,6}}{10^{-1}} = 10^{-1,6} = 2,5 \cdot 10^{-2}$$

Seulement 2,5 % des molécules de pipérazine sont protonées.

(ii) Position de l'équilibre 11 :

Les ions OH^- libérés par la première basicité font rétrograder la seconde protonation. Pour contrôler que l'équilibre 11 est très peu déplacé dans le sens 1, calculons :

$$\frac{[\text{BH}_2^{2+}]}{[\text{BH}^+]} = 10^{\text{p}K_{a1} - \text{pH}} = 10^{5,6 - 11,4} = 1,6 \cdot 10^{-6}$$

Cette valeur très petite confirme que la concentration en ions OH^- libérés par l'équilibre 11, qui est égale à $[\text{BH}_2^{2+}]$, est négligeable.

Exercice N°6 : Constitution et propriétés d'un tampon

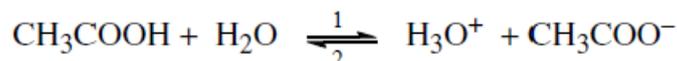
a) L'objectif est de constituer une solution tampon de **pH = 4,9** et de volume **500 mL**. Calculer les masses d'acide éthanóique (A) et d'éthanoate de sodium (B) à dissoudre dans l'eau pour obtenir le tampon désiré, sachant que la somme des concentrations de A et de B doit valoir **$5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$** .

b) Dans la solution tampon précédente, on dissout **80 mg** de soude solide. Calculer la variation de pH résultant de cet ajout. Quelle aurait été la variation de pH **de 500 mL** d'une eau ultrapure, à l'abri de l'air, après un ajout identique ? Conclure sur l'effet tampon.

Donnée : $\text{p}K_a(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-) = 4,75$.

Solution :

a) Le système tampon est : $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$. L'équilibre sur lequel repose l'effet tampon est :



Les concentrations $[\text{CH}_3\text{COOH}]$ et $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$ dans la solution de volume V sont solutions du système d'équations :

$$\begin{cases} \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = 10^{\text{pH} - \text{p}K_a} \\ [\text{CH}_3\text{COOH}] + [\text{CH}_3\text{COO}^-] = c \end{cases}$$

$$\text{Soit : } [\text{CH}_3\text{COOH}] = c \times \frac{1}{1 + 10^{\text{pH} - \text{p}K_a}} \quad [\text{CH}_3\text{COO}^-] = c \times \frac{10^{\text{pH} - \text{p}K_a}}{1 + 10^{\text{pH} - \text{p}K_a}}$$

Les masses correspondantes m_1 et m_2 à peser sont :

$$m_1 = c \times V \times M(\text{CH}_3\text{COOH}) \times \frac{1}{1 + 10^{\text{pH} - \text{p}K_a}}$$

$$m_2 = c \times V \times M(\text{CH}_3\text{COONa}) \times \frac{10^{\text{pH} - \text{p}K_a}}{1 + 10^{\text{pH} - \text{p}K_a}}$$

Application numérique : $c = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $V = 500 \text{ mL} = 0,5 \text{ L}$; $\text{pH} = 4,9$;
 $\text{p}K_a = 4,75$; $M(\text{CH}_3\text{COOH}) = 60 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $M(\text{CH}_3\text{COONa}) = 82 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$\text{CH}_3\text{COOH} : m_1 = 5 \cdot 10^{-2} \times 0,5 \times 60 \times \frac{1}{1 + 10^{4,9 - 4,75}} = 0,6218 \text{ g} \quad \boxed{m_1 \approx 622 \text{ mg}}$$

$$\text{CH}_3\text{COONa} : m_2 = 5 \cdot 10^{-2} \times 0,5 \times 82 \times \frac{10^{4,9 - 4,75}}{1 + 10^{4,9 - 4,75}} = 1,200 \text{ g} \quad \boxed{m_2 \approx 1,2 \text{ g}}$$

b) Sachant que $M(\text{NaOH}) = 40 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, 80 mg de soude solide représentent :

$$80 \cdot 10^{-3} / 40 = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

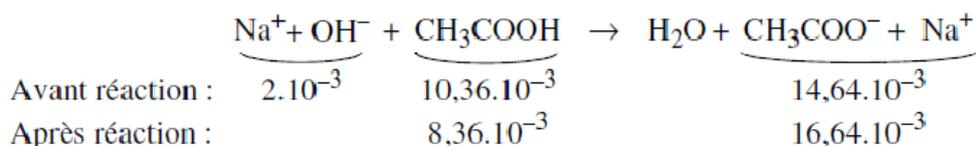
Ajout de soude dans 500 mL de tampon :

Les quantités de matière d'acide éthanóique et d'éthanoate de sodium présentes dans les 500 mL de tampon sont respectivement :

$$m_1 / M(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0,6218 / 60 = 10,36 \cdot 10^{-3} \text{ mol de CH}_3\text{COOH}$$

$$m_2 / M(\text{CH}_3\text{COONa}) = 1,2 / 82 = 14,64 \cdot 10^{-3} \text{ mol de CH}_3\text{COONa}$$

La soude réagit sur l'acide éthanóique selon :



Le pH, après l'ajout de soude, vaut :

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \text{p}K_a + \log \frac{n_{\text{CH}_3\text{COO}^-}}{n_{\text{CH}_3\text{COOH}}} = 4,75 + \log \frac{16,64 \cdot 10^{-3}}{8,36 \cdot 10^{-3}}$$

$$\boxed{\text{pH} = 5,05}$$

Variation de pH due à l'ajout de soude :

$$\boxed{\Delta \text{pH} = 5,05 - 4,9 = 0,15 \text{ unité pH}}$$

Ajout de soude dans 500 mL d'eau :

Le pH de la solution après ajout de $2 \cdot 10^{-3}$ mol de soude à 500 mL d'eau vaut :

$$\text{pH} = 14 + \log (2 \cdot 10^{-3} / 0,5) = 11,6$$

L'eau ultra-pure à l'abri de l'air a un pH de 7. La variation de pH due à l'ajout de soude est donc :

$$\boxed{\Delta \text{pH} = 11,6 - 7 = 4,6 \text{ unités pH}}$$

La différence entre les variations de pH lors d'ajouts de soude identiques, soit au tampon, soit à l'eau, illustre l'effet tampon.

Exercice N°7 : Neutralisation du phénol par la soude

Soit S une solution de phénol à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.

a) Calculer le pH de la solution S.

À divers prélèvements successifs de **500 mL** de la solution S sont effectués des ajouts de soude solide. Calculer le pH de la solution obtenue dans les trois cas suivants :

b) Ajout de $2,8 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$ de soude.

c) Ajout de $5 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$ de soude.

d) Ajout de $0,1 \text{ mol}$ de soude.

e) Ébaucher l'allure de la courbe de titrage de la solution S par la soude en portant en abscisse le rapport de la quantité de soude ajoutée à la quantité de matière initiale de phénol.

Donnée : $pK_a (\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}/\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-) = 9,9$.

Solution :

a) *pH de la solution S.*

Avec un $pK_a = 9,9$, le phénol est un acide très faible ; $c = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.

$pK_a + \log c = 9,9 + \log 10^{-1} = 8,9 (> 2)$ □ acide faiblement dissocié.

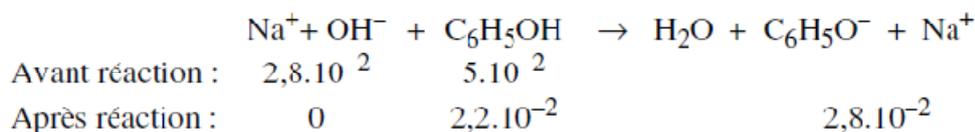
$$\text{pH} = \frac{1}{2} pK_a - \frac{1}{2} \log c = \frac{9,9}{2} - \frac{1}{2} \log 0,1$$

Soit : $\text{pH} \approx 5,5$

b) *Ajout de $2,8 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$ de soude à 500 mL de la solution S.*

La réaction de la soude sur le phénol est de type base forte-acide faible : elle est totale car le pK_a du phénol est < 10 .

Dans 500 mL de phénol à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, il y a $5 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$ de $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$. Les quantités de matière sont :

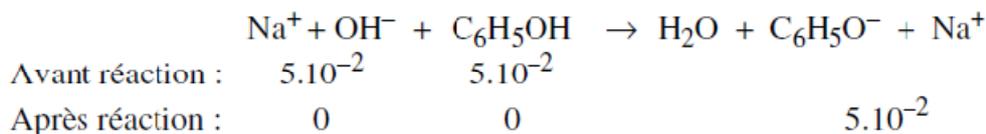


La présence simultanée de l'acide $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ et de sa base conjuguée $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$ confère à la solution la propriété d'un tampon.

$$\text{pH} = pK_a + \log \frac{[\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-]}{[\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}]} = pK_a + \log \frac{n_{\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-}}{n_{\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}}} = 9,9 + \log \frac{2,8 \cdot 10^{-2}}{2,2 \cdot 10^{-2}} \quad \boxed{\text{pH} = 10}$$

c) *Ajout de $5 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$ de soude à 500 mL de la solution S.*

L'ajout de $5 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$ de soude correspond à la neutralisation exacte :



La solution contient la base faible $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$ à la concentration :

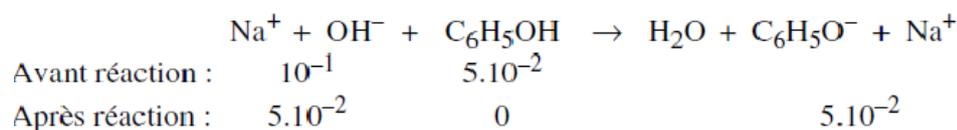
$$c = 5.10^{-2}/0,5 = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$$

$\text{pK}_a - \log c = 9,9 - \log 10^{-1} = 10,9 (< 12)$ □ base faiblement protonée.

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2}\text{pK}_a + \frac{1}{2}\log c = 7 + \frac{9,9}{2} + \frac{1}{2}\log 0,1 \quad \text{soit : } \boxed{\text{pH} \approx 11,5}$$

d) Ajout de 0,1 mol de soude à 500 mL de la solution S.

La soude est maintenant en excès :



La solution contient simultanément une base forte et une base faible, en concentrations égales. La base forte impose le pH.

$$[\text{OH}^-] = 5.10^{-2}/0,5 = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$\text{pH} = 14 + \log [\text{OH}^-] = 14 + \log 0,1$$

$$\boxed{\text{pH} = 13}$$

e) La quantité de matière initiale de phénol est $n_0 = 5.10^{-2}$ mol. Soit x tel que :

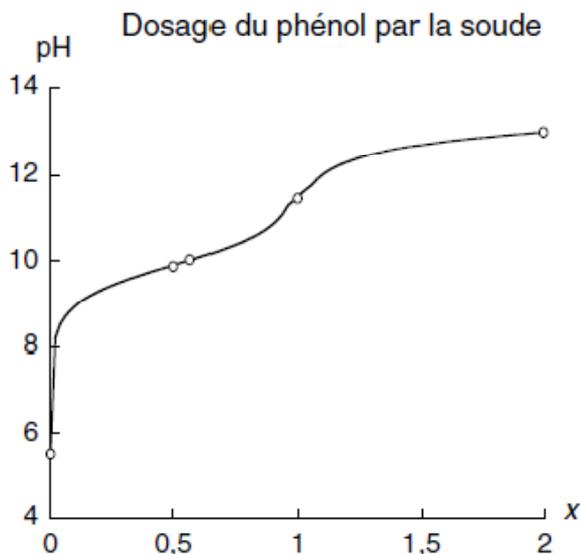
$$x = \frac{n_{\text{NaOH ajoutée}}}{n_0}$$

Récapitulatif des résultats.

$n_{\text{NaOH ajoutée}}$ (mol)	x	pH
0	0	5,5
	0,5	9,9
$2,8.10^{-2}$	0,56	10
5.10^{-2}	1	11,5
10^{-1}	2	13

Pour $x = 0,5$,
 $[\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}] = [\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-]$
 $\text{pH} = \text{pK}_a$

Allure de la courbe de titrage :



Remarque : Le faible saut de pH à l'équivalence est dû au caractère acide très faible du phénol ($pK_a = 9,9$).

Exercice N°8 : Dosage de la diéthylamine par l'acide chlorhydrique : indicateur coloré et pH-métrie

Une solution de diéthylamine de titre inconnu est dosée à deux reprises par de l'acide chlorhydrique à $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$. Les dosages sont effectués sur 20 cm^3 de solution.

a) Le premier dosage est effectué en présence de rouge de méthyle. L'indicateur passe du jaune au rouge pour 10 cm^3 d'acide versés. Calculer la concentration de la solution de diéthylamine.

b) Rappeler comment doit être choisi un indicateur coloré destiné à indiquer l'équivalence lors d'un dosage acide-base. Sachant que le pK_a du rouge de méthyle vaut : $pK_a = 5,$, calculer le rapport des concentrations de sa forme basique (In) jaune, et de sa forme acide (InH) rouge, pour les ajouts d'acide chlorhydrique suivants :

$v \text{ (cm}^3\text{)}$	9,8	10	10,2
pH	8,8	5,65	2,5

En déduire à chaque fois la couleur de l'indicateur.

c) Le second dosage est effectué par pH-métrie. Les valeurs de pH obtenues en fonction du volume v d'acide chlorhydrique versé sont données dans le tableau ci-dessous.

$v \text{ (cm}^3\text{)}$	0	2	4	6	8	10	11	12	14
pH	11,95	11,1	10,7	10,3	9,9	5,65	1,8	1,5	1,2

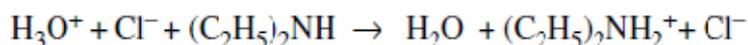
Tracer la courbe $\text{pH} = f(v)$.

Déterminer graphiquement la valeur de pK_a $[(C_2H_5)_2NH_2^+ / (C_2H_5)_2NH]$.

d) Calculer le pH de la solution pour toutes les valeurs de v proposées ci-dessus et comparer aux résultats expérimentaux.

Solution :

a) La réaction de dosage est une réaction de type acide fort-base faible :



Le virage de l'indicateur se produit à l'équivalence : acide titrant et base titrée sont dans les proportions stoechiométriques, c'est-à-dire, dans le cas de cette réaction, en quantités égales. Appelons respectivement : v_a et c_a ; v_b et c_b , les volumes à l'équivalence et les concentrations, de l'acide et de la base. On a :

$$v_a \times c_a = v_b \times c_b$$

$$c_b = \frac{v_a \times c_a}{v_b}$$

Application numérique : $v_a = 10 \text{ cm}^3$; $c_a = 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$; $v_b = 20 \text{ cm}^3$

$$c_b = \frac{10 \times 0,5}{20} \quad \boxed{c_b = 0,25 \text{ mol.L}^{-1}}$$

b) Un **indicateur coloré** est un couple acido-basique faible dont les deux formes conjuguées sont de couleurs différentes. Dans un milieu de pH donné, la couleur observée est celle de la forme majoritaire à ce pH, sauf dans la **zone de virage** où les deux formes coexistent. La zone de virage correspond à :

$$\text{pK}_a - 1 \leq \text{pH} \leq \text{pK}_a + 1$$

Il en résulte qu'un indicateur coloré utilisé pour indiquer le point équivalent dans un dosage acidebase doit posséder une valeur de pK_a la plus proche possible de la valeur du pH à l'équivalence.

Pour le rouge de méthyle ($\text{pK}_a = 5$) :

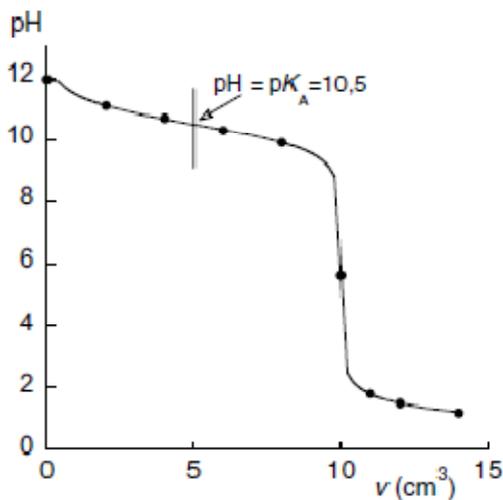
$$\frac{[\text{In}]}{[\text{InH}]} = 10^{\text{pH} - \text{pK}_a} = 10^{\text{pH} - 5}$$

Les résultats sont portés dans le tableau ci-dessous.

$v \text{ (cm}^3\text{)}$	9,8	10	10,2
pH	8,8	5,65	2,5
$[\text{In}]/[\text{InH}]$	$6,3 \cdot 10^3$	$\approx 4,5$	$3,2 \cdot 10^3$
Couleur	In majoritaire ⇒ jaune	In et InH coexistent, mais In est prédominante ⇒ orangé tirant sur le jaune	InH majoritaire ⇒ rouge

c)

Dosage de la diéthylamine par HCl



À la demi-neutralisation, c'est-à-dire pour 5 cm³ d'acide versé : [(C₂H₅)₂NH] = [(C₂H₅)₂NH₂⁺]; donc pH = pK_a. D'où :

$$\boxed{pK_a[(C_2H_5)_2NH_2^+/(C_2H_5)_2NH] = 10,5}$$

d) Soit la grandeur *x* telle que :

$$x = \frac{n_{HCl \text{ ajouté}}}{n_0}$$

où *n*₀ représente la quantité de matière initiale de diéthylamine.

À l'équivalence : *x* = 1 pour *v* = *v*_a = 10 cm³. Donc :

$$\boxed{x = 0,1 v} \text{ (avec } v \text{ en cm}^3\text{)}$$

- pour *x* = 0, soit *v* = 0 cm³, l'éthylamine est présente en solution à la concentration *c*_b.
pK_a – log *c*_b = 10,5 – log 0,25 = 11,1 (< 12) □ base faiblement protonée.

$$pH = 7 + \frac{1}{2}pK_a + \frac{1}{2}\log c_b = 7 + \frac{10,5}{2} + \frac{1}{2}\log 0,25 \quad \text{soit : } \boxed{pH = 11,95}$$

(en accord avec la valeur expérimentale).

- pour 0 < *x* < 1, soit 0 < *v* < 10 cm³ :

$$pH = pK_a + \log \frac{1-x}{x}$$

donc :
$$\boxed{pH = 10,5 + \log \frac{1-x}{x} = 10,5 + \log \frac{1-0,1 v}{0,1 v}}$$

Le calcul du pH au moyen de cette formule confirme les valeurs expérimentales portées dans le tableau.

- pour *x* = 1, soit *v* = 10 cm³, (C₂H₅)₂NH₂⁺ est seul présent à la concentration : *c*_b × *f*, où *f* est

le facteur de dilution.

Le volume total de solution valant : $20 + 10 = 30 \text{ cm}^3$, alors que le volume au début du dosage était de 20 cm^3 , $f = 20/30 = 2/3$.

$\text{p}K_a + \log c_b \times f = 10,5 + \log [0,25 \times (2/3)] = 9,7 (> 2) \square$ acide faiblement dissocié.

$$\text{pH} = \frac{1}{2}\text{p}K_a - \frac{1}{2}\log(c_b \times f) = \frac{10,5}{2} - \frac{1}{2}\log\left(0,25 \times \frac{2}{3}\right) \quad \text{soit : } \boxed{\text{pH} = 5,64}$$

(en accord avec la valeur expérimentale de 5,65)

- pour $x > 1$, soit $v > 10 \text{ cm}^3$, HCl est en excès dans la solution de $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2^+$. Le pH est imposé par l'acide fort HCl.

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = c_b \times f \times (x - 1) = 0,25 \times \frac{20}{20 + v} \times (x - 1) \quad (\text{avec } v \text{ en } \text{cm}^3)$$

Sachant que $x = 0,1 v$, on obtient :

$$\boxed{\text{pH} = -\log \frac{5x - 5}{20 + 10x} = -\log \frac{0,5 v - 5}{20 + v}}$$

À nouveau, cette formule permet de retrouver par le calcul les résultats expérimentaux.

Exercice N°9 : Relation solubilité-produit de solubilité

Compléter le tableau suivant :

	BaSO ₄	AgIO ₃	CaF ₂	Hg ₂ SO ₄	Ag ₃ AsO ₄
$\text{p}K_s$	9,97			6,13	19,95
Solubilité dans l'eau (mol.L ⁻¹)		$1,76 \cdot 10^{-4}$	$2,92 \cdot 10^{-4}$		

Les produits de solubilité sont donnés à **25 °C** et à force ionique nulle.

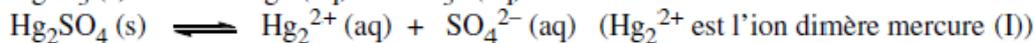
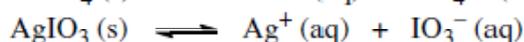
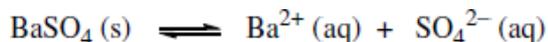
Données : Seule la basicité de l'anion AsO₄³⁻ est à prendre en compte, sachant que :

$$\text{p}K_{a1}(\text{H}_3\text{AsO}_4/\text{H}_2\text{AsO}_4^-) = \mathbf{2,2} ; \text{p}K_{a2}(\text{H}_2\text{AsO}_4^-/\text{HAsO}_4^{2-}) = \mathbf{6,95} ;$$

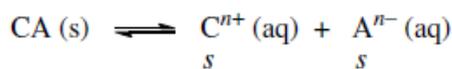
$$\text{p}K_{a3}(\text{HAsO}_4^{2-}/\text{AsO}_4^{3-}) = \mathbf{11,5}$$

Solution:

• BaSO₄ ; AgIO₃ ; Hg₂SO₄ : **sels de type 1:1**



Les trois équilibres sont symbolisés par :



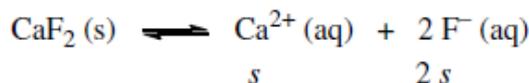
$$K_s = [C^{n+}] \times [A^{n-}]$$

$$K_s = s^2 \qquad s = (K_s)^{1/2}$$

Or : $pK_s = -\log K_s$ □ $pK_s = -2 \log s$ ou $s = 10^{-pK_s/2}$

Les résultats numériques sont portés dans le tableau en fin d'exercice.

☛ CaF_2 : sel de **type 1:2**



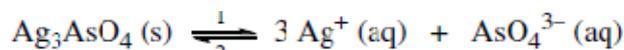
$$K_s = [Ca^{2+}] \times [F^-]^2 = s \times (2s)^2$$

$$K_s = 4s^3 \Rightarrow pK_s = -\log 4s^3$$

Le résultat numérique est porté dans le tableau en fin d'exercice.

☛ Ag_3AsO_4 : sel de **type 3:1**

Équilibre de solubilité :



Méthode :

(i) Effectuer un calcul préliminaire de solubilité (s_0) comme si la protonation de l'anion AsO_4^{3-} était négligeable; on évalue ainsi la concentration $[AsO_4^{3-}]$ qui résulterait de la dissolution de Ag_3AsO_4 . On aurait alors : $[Ag^+] = 3s_0$; $[AsO_4^{3-}] = s_0$.

$$K_s = [Ag^+]^3 \times [AsO_4^{3-}] = (3s_0)^3 \times s_0$$

$$K_s = 27s_0^4 \Rightarrow s_0 = \left(\frac{K_s}{27}\right)^{1/4} = \left(\frac{10^{-pK_s}}{27}\right)^{1/4}$$

$$s_0 = \left(\frac{10^{-19,95}}{27}\right)^{1/4} = 4,52 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$$

(ii) Contrôler ensuite que la protonation de AsO_4^{3-} n'est pas un phénomène négligeable.

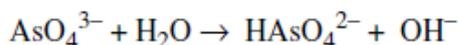
Sachant que le pK_a de la troisième acidité de l'acide arsénieux est :

$pK_{a3} (HAsO_4^{2-} / AsO_4^{3-}) = 11,5$, on calcule :

$$pK_{a3} - \log [AsO_4^{3-}] = pK_{a3} - \log s_0 = 11,5 - \log 4,52 \cdot 10^{-6} = 16,84$$

$pK_{a3} - \log s_0 > 15$: à la concentration s_0 , la base AsO_4^{3-} serait presque entièrement protonée ; le calcul préliminaire n'est pas valable.

(iii) Recommencer le calcul de solubilité en considérant que la réaction :



se superpose à l'équilibre de solubilité ci-dessus.

En désignant la solubilité par s , on a : $[\text{Ag}^+] = 3s$; par ailleurs, si la protonation de HAsO_4^{2-} en H_2AsO_4^- est négligeable :

$$[\text{HAsO}_4^{2-}] = [\text{OH}^-] = s$$

Calcul :

$$K_{a3} = \frac{[\text{AsO}_4^{3-}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HAsO}_4^{2-}]} = \frac{[\text{AsO}_4^{3-}] \times K_e}{[\text{HAsO}_4^{2-}][\text{OH}^-]} = \frac{[\text{AsO}_4^{3-}] \times K_e}{s^2}$$

$$[\text{AsO}_4^{3-}] = \frac{K_{a3} \times s^2}{K_e}$$

D'où :

$$K_s = [\text{Ag}^+]^3 \times [\text{AsO}_4^{3-}] = (3s)^3 \times \frac{K_{a3} \times s^2}{K_e} = 27 \times \frac{K_{a3}}{K_e} \times s^5$$

$$s = \left(\frac{K_s K_e}{27 \times K_{a3}} \right)^{1/5}$$

Application numérique : $K_s = 10^{-19,95} = 1,12 \cdot 10^{-20}$; $K_{a3} = 10^{-11,5} = 3,16 \cdot 10^{-12}$; $K_e = 10^{-14}$

$$s = \left(\frac{1,12 \cdot 10^{-20} \times 10^{-14}}{27 \times 3,16 \cdot 10^{-12}} \right)^{1/5} \quad \text{soit : } \boxed{s = 1,67 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}}$$

Remarque : La protonation de l'anion AsO_4^{3-} , qui se superpose à l'équilibre de solubilité, déplace ce dernier dans le sens 1 : $s/s_0 = 1,67 \cdot 10^{-5} / 4,52 \cdot 10^{-6} \approx 4$.

Vérification : pouvait-on négliger la protonation ultérieure de HAsO_4^{2-} ?

$$[\text{OH}^-] = s = 1,67 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1} \quad \square \quad \text{pH} = 14 + \log [\text{OH}^-] = 9,2$$

Sachant que : $pK_{a2} (\text{H}_2\text{AsO}_4^- / \text{HAsO}_4^{2-}) = 6,95$:

$$\frac{[\text{H}_2\text{AsO}_4^-]}{[\text{HAsO}_4^{2-}]} = 10^{pK_{a2} - \text{pH}} = 10^{6,95 - 9,2} = 5,6 \cdot 10^{-3}$$

HAsO_4^{2-} est bien l'espèce majoritaire, sa protonation peut être négligée. Parmi les données, les deux premiers pK_a de l'acide H_3AsO_4 ne sont pas nécessaires à la résolution de l'exercice.

Récapitulatif de l'ensemble des résultats.

	BaSO ₄	AgIO ₃	CaF ₂	Hg ₂ SO ₄	Ag ₃ AsO ₄
pK _s	9,97	7,51	10,00	6,13	19,95
Solubilité dans l'eau (mol.L ⁻¹)	1,04.10 ⁻⁵	1,76.10 ⁻⁴	2,92.10 ⁻⁴	8,61.10 ⁻⁴	1,67.10 ⁻⁵

Exercice N°10 : Solubilité en milieu tamponné

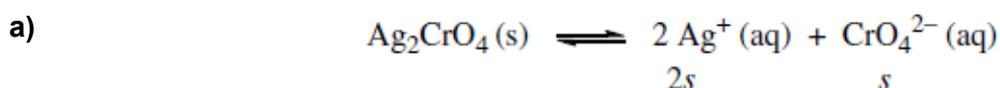
Le chromate d'argent Ag₂CrO₄ est un sel peu soluble. Calculer sa solubilité :

- a) dans l'eau pure,
- b) en milieu tamponné de pH = 5.

Données : pK_s (Ag₂CrO₄) = 11,95.

La première acidité de l'acide chromique H₂CrO₄ peut être considérée comme forte ; pour la seconde : pK_a (HCrO₄⁻/CrO₄²⁻) = 6,5.

Solution :



$$K_s = [\text{Ag}^+]^2[\text{CrO}_4^{2-}] = 4s^3 \Rightarrow s = \left(\frac{K_s}{4}\right)^{1/3} = \left(\frac{10^{-pK_s}}{4}\right)^{1/3}$$

Application numérique : pK_s = 11,95 ; pK_a (HCrO₄⁻/CrO₄²⁻) = 6,5

□ $s \approx 6,6 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$

Les ions CrO₄²⁻ dissous à la concentration s ne se protonent que faiblement, car :
 pK_a - log s = 6,5 - log 6,6.10⁻⁵ = 10,7 (< 12). Il n'y a donc pas lieu de tenir compte de ce phénomène.

b) Soit s' la solubilité en milieu tamponné de pH = 5. Comme pH = pK_a - 1,5, les ions CrO₄²⁻ sont majoritairement protonés sous forme de HCrO₄⁻. On a les deux relations :

$$\begin{cases} s' = [\text{CrO}_4^{2-}] + [\text{HCrO}_4^-] \\ \frac{[\text{CrO}_4^{2-}]}{[\text{HCrO}_4^-]} = 10^{\text{pH} - \text{pK}_a} \end{cases}$$

On en déduit :

$$[\text{CrO}_4^{2-}] = s' \times \frac{10^{\text{pH} - \text{pK}_a}}{1 + 10^{\text{pH} - \text{pK}_a}}$$

$$K_s = [\text{Ag}^+]^2[\text{CrO}_4^{2-}] \Rightarrow K_s = 4s'^3 \times \frac{10^{\text{pH} - \text{pK}_a}}{1 + 10^{\text{pH} - \text{pK}_a}}$$

Or :

$$s' = \left(\frac{K_s}{4} \times \frac{1 + 10^{\text{pH} - \text{p}K_a}}{10^{\text{pH} - \text{p}K_a}} \right)^{1/3} = \left(\frac{10^{-\text{p}K_s}}{4} \times \frac{1 + 10^{\text{pH} - \text{p}K_a}}{10^{\text{pH} - \text{p}K_a}} \right)^{1/3}$$

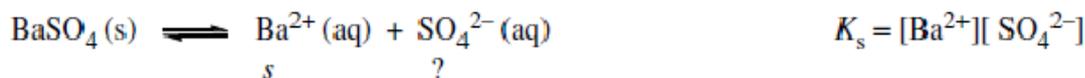
Application numérique : $\text{p}K_s = 11,95$; $\text{p}K_a(\text{HCrO}_4^- / \text{CrO}_4^{2-}) = 6,5$; $\text{pH} = 5$

$$s' = \left(\frac{10^{-11,95}}{4} \times \frac{1 + 10^{5-6,5}}{10^{5-6,5}} \right)^{1/3} \quad \text{soit : } \boxed{s' = 2,1 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}}$$

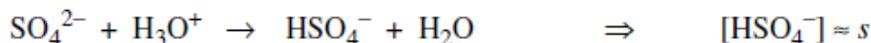
Exercice N°11 : Solubilité en milieu acidifié

La solubilité du sulfate de baryum dans de l'acide chlorhydrique à $2,5 \text{ mol.L}^{-1}$ vaut $3,54 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$. En déduire le produit de solubilité du sulfate de baryum dans ce milieu.

Donnée : dans les conditions de force ionique de l'exercice : $\text{p}K_a(\text{HSO}_4^- / \text{SO}_4^{2-}) \approx 1,7$.

Solution :Équilibre de solubilité de BaSO_4 :

Dans HCl à $2,5 \text{ mol.L}^{-1}$, la protonation de l'ion sulfate, dont le $\text{p}K_a$ dans ce milieu vaut $\approx 1,7$, est quantitative :



Sachant que :

$$K_a(\text{HSO}_4^- / \text{SO}_4^{2-}) = \frac{[\text{SO}_4^{2-}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HSO}_4^-]}$$

$$[\text{SO}_4^{2-}] = \frac{K_a \times [\text{HSO}_4^-]}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{10^{-\text{p}K_a} \times s}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \quad \text{et} \quad K_s = \frac{10^{-\text{p}K_s} \times s^2}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

Application numérique : $\text{p}K_a(\text{HSO}_4^- / \text{SO}_4^{2-}) = 1,7$; $[\text{H}_3\text{O}^+] = 2,5 \text{ mol.L}^{-1}$; $s = 3,54 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$.

Dans les conditions expérimentales de cet exercice :

$$K_s = \frac{10^{-1,7} \times (3,54 \cdot 10^{-4})^2}{2,5} \quad \boxed{K_s = 10^{-9}}$$

Exercice N°12 : Effet d'ion commun

Quelle masse de fluorure de magnésium MgF_2 peut-on dissoudre,

a) dans **200 mL** d'eau pure ?

b) dans **200 mL** d'eau contenant déjà **5 g** de chlorure de magnésium MgCl_2 ?

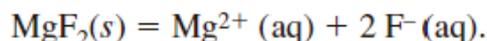
Données : $K_s(\text{MgF}_2) = 7,08 \cdot 10^{-9}$; $M(\text{MgF}_2) = 62 \text{ g.mol}^{-1}$

Solution :

La réponse à la première question repose simplement sur la détermination de la solubilité du fluorure de magnésium. Mais la seule information dont on puisse disposer est la valeur de son produit de solubilité ; il faudra donc en déduire sa solubilité.

La seconde question met en cause l'effet d'ion commun : dans une solution contenant déjà l'un de ces ions, un composé peu soluble est encore moins soluble que dans l'eau. C'est la présence des ions Mg^{2+} du chlorure de magnésium (et non celle de ces ions Cl^-) qui importe.

a) La dissociation en solution de MgF_2 est caractérisée par l'équation stœchiométrique :



Son produit de solubilité est la valeur, à l'équilibre, dans une solution saturée en présence du solide, de l'expression :

$$K_s = [Mg^{2+}] [F^-]^2.$$

Si s est la solubilité molaire (exprimée en $mol.L^{-1}$) de MgF_2 ,

$$[Mg^{2+}] = s \text{ et } [F^-] = 2s$$

et l'expression définissant K_s peut s'écrire :

$$K_s = s \cdot (2s)^2 = 4s^3 \quad (1)$$

d'où l'on tire :

$$s = (K_s / 4)^{1/3}.$$

Comme $K_s(MgF_2) = 7,08 \cdot 10^{-9}$:

$$s = 1,21 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}.$$

Dans 200 mL d'eau, on peut donc dissoudre au maximum :

$$1,21 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} \times 0,200 \text{ L} = 2,42 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

soit, puisque $M(MgF_2) = 62 \text{ g.mol}^{-1}$,

$$2,42 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \times 62 \text{ g.mol}^{-1} = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ g}.$$

b) Dans une solution contenant déjà des ions Mg^{2+} , la saturation en MgF_2 correspond toujours à :

$$[Mg^{2+}] [F^-]^2 = K_s$$

mais le terme $[Mg^{2+}]$ est alors la somme de la concentration antérieure (provenant de la mise en solution de $MgCl_2$) et de la concentration ajoutée par la mise en solution de MgF_2 , cette

dernière correspondant à la solubilité s' de MgF_2 dans ces conditions (différente de sa solubilité s dans l'eau pure).

5 g de $MgCl_2$ ($M = 95 \text{ g.mol}^{-1}$) correspondent à $5,0 \text{ g} / 95 \text{ g.mol}^{-1} = 5,3 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$.

La concentration initiale en ions Mg^{2+} est donc :

$$5,3 \cdot 10^{-2} \text{ mol} / 0,200 \text{ L} = 2,6 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}.$$

Par conséquent :

$$[\text{Mg}^{2+}] = 2,6 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1} + s'$$

et la relation (1) ci-dessus devient :

$$(2,6 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1} + s') \times 2 s'^2 = K_s$$

et le calcul de s' exigerait la résolution d'une équation du troisième degré :

$$4 s'^3 + 1,0 s'^2 = K_s$$

Étant donné l'ordre de grandeur attendu pour s' , on peut négliger le terme s'^3 devant le terme en s'^2 (ce qui revient à négliger s' devant $2,6 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$) ; on trouve alors facilement :

$$s' = 8,2 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1} \text{ (ce résultat légitime a posteriori l'approximation faite).}$$

Dans 200 mL d'eau, en présence de 5 g de MgCl_2 , on peut donc en définitive dissoudre :

$$8,2 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1} \times (0,200 \text{ L}) = 1,6 \cdot 10^{-5} \text{ mol de MgF}_2,$$

$$\text{Soit : } 1,6 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \times 62 \text{ g.mol}^{-1} = 9,9 \cdot 10^{-4} \text{ g.}$$

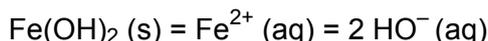
Dans ces conditions, MgF_2 est environ 15 fois moins soluble que dans l'eau pure.

Exercice N°13 : Solubilité des hydroxydes et pH

- a) Quel est le pH d'une solution saturée d'hydroxyde de fer(II) $\text{Fe}(\text{OH})_2$?
 b) Quelle est la solubilité de l'hydroxyde $\text{Fe}(\text{OH})_2$ dans une solution dont le pH est fixé à 10 ?
 c) Si on ajoute de la soude (sans variation de volume appréciable) dans une solution $5 \cdot 10^{-2}$ M de sulfate de fer(II) FeSO_4 , à quel pH débute la précipitation de l'hydroxyde $\text{Fe}(\text{OH})_2$?

Solution :

La dissolution et la dissociation de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ sont caractérisées par l'équation stoechiométrique :



et, si la concentration en ions HO^- est modifiée par une cause indépendante de cette réaction, l'équilibre est déplacé, ce qui revient à dire que la solubilité de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ est modifiée.

Le pH est représentatif de la concentration en ions H_3O^+ mais, dans l'eau, $[\text{H}_3\text{O}^+]$ et $[\text{HO}^-]$ sont deux grandeurs liées ($[\text{H}_3\text{O}^+] [\text{HO}^-] = 1 \cdot 10^{-14}$). La valeur du pH détermine donc non seulement celle de $[\text{H}_3\text{O}^+]$ mais aussi celle de $[\text{HO}^-]$, et elle influe ainsi sur la solubilité de l'hydroxyde.

- a) La connaissance du produit de solubilité de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ permet de calculer sa solubilité s et la valeur de $[\text{HO}^-]$ dans sa solution saturée ; on en déduit ensuite facilement le pH.

Le produit de solubilité est :

$$K_s = [\text{Fe}^{2+}] [\text{HO}^-]^2 = 7,94 \cdot 10^{-16} \quad (1)$$

D'autre part : $[\text{Fe}^{2+}] = s$ et $[\text{HO}^-] = 2s$

La relation (1) peut donc s'écrire :

$$(s \times (2s)^2 = 4s^3) = 7,94 \cdot 10^{-16} \text{ d'où } s = 5,83 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}.$$

Dans ces conditions :

$$\begin{aligned} [\text{HO}^-] &= 2s = 1,17 \cdot 10^{-5} \\ [\text{H}_3\text{O}^+] &= 1 \cdot 10^{-14} / [\text{HO}^-] = 8,55 \cdot 10^{-10} \\ \text{pH} &= -\log_{10} [\text{H}_3\text{O}^+] = 9,1. \end{aligned}$$

b) Si $\text{pH} = 10$, $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-10}$ et $[\text{HO}^-] = 1 \cdot 10^{-4}$

Cette valeur fixée pour $[\text{HO}^-]$ impose celle de $[\text{Fe}^{2+}]$, qui mesure s , puisque nécessairement:

$$[\text{Fe}^{2+}] \times (1 \cdot 10^{-4})^2 = 7,94 \cdot 10^{-16}$$

On en déduit : $[\text{Fe}^{2+}] = s = 7,94 \cdot 10^{-8}$

c) Dans l'expression du produit ionique : $P = [\text{Fe}^{2+}] [\text{HO}^-]^2$,

la valeur de $[\text{Fe}^{2+}]$ est fixée ($5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$) et $[\text{HO}^-]$ augmente progressivement avec l'addition de la soude. La précipitation doit intervenir lorsque P atteint la valeur du produit de solubilité, c'est-à-dire lorsque :

$$5 \cdot 10^{-2} \times [\text{HO}^-]^2 = 7,94 \cdot 10^{-16}$$

Ceci se produit lorsque

$$[\text{HO}^-]^2 = 1,59 \cdot 10^{-14} \text{ et } c(\text{HO}^-) = 1,26 \cdot 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$$

À ce moment,

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 1 \cdot 10^{-14} / 1,26 \cdot 10^{-7} = 7,94 \cdot 10^{-8} \text{ et } \text{pH} = 7,1.$$

Exercice N°14 : Complexation et solubilité

Quelle masse de bromure d'argent AgBr peut-on dissoudre dans un litre d'une solution **1 M** de thiosulfate de sodium $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, où il se forme alors un complexe $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$? Comparez cette quantité à celle qu'on peut dissoudre dans un litre d'eau.

Solution :

Remarque :

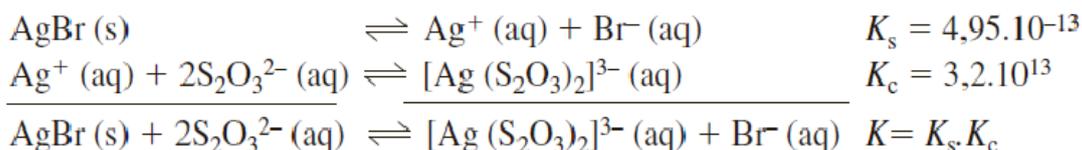
La formation d'un complexe à partir de l'ion métallique d'un composé très peu soluble augmente, souvent dans des proportions considérables, sa solubilité.

Dans tous les cas, à la saturation de la solution, il y a égalité entre le produit ionique (produit des activités relatives) et le produit de solubilité K_s . Mais si l'un des ions est consommé dans un autre équilibre, de sorte que sa concentration dans la solution diminue, la concentration de l'autre doit augmenter, ce qui revient à dire qu'une quantité supplémentaire du composé doit se dissoudre, et que sa solubilité apparente augmente.

Dans le cas de AgNO_2 , les anions NO_2^- étaient en grande partie transformés en molécules HNO_2 , en raison de la faiblesse de l'acide nitreux.

Dans le cas présent, les cations Ag^+ participent à une réaction de complexation, et l'analogie entre les deux situations est que l'équilibre de dissolution est couplé avec un autre équilibre, acido-basique pour AgNO_2 , de complexation pour AgBr.

Les deux équilibres sont associés et donnent un équilibre global :



On peut écrire pour l'équilibre global :

$$K = \frac{[[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}][\text{Br}^-]}{[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]^2} = K_s \cdot K_c \quad (1)$$

On cherche la solubilité s de AgBr dans ces conditions, c'est-à-dire la quantité de AgBr solide qui se dissout dans un litre de solution. La valeur de $[\text{Br}^-]$ est représentative de cette quantité (puisque'il n'arrive rien aux ions Br^- de AgBr qui se dissout) : $s = [\text{Br}^-]$.

D'autre part, étant donné la valeur très élevée de K_c qui indique que la réaction de complexation est pratiquement totale, on peut négliger la concentration en ions Ag^+ libres devant celle du complexe et poser que

$$[s] = [\text{Br}^-] \cong [\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$$

Enfin, puisque la formation d'un ion complexe nécessite deux ions S_2O_3 :

$$[\text{S}_2\text{O}_3] = 1 - 2s$$

La relation (1) devient alors :

$$\frac{[s]^2}{(1,0 - 2[s])^2} = K_s \cdot K_c = 15,8$$

d'où l'on tire : $s = 4,4 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ (soit 82,3 g.L⁻¹).

Par ailleurs la solubilité de AgBr dans l'eau est $s' = (K_s)^{1/2} = 7,0 \cdot 10^{-7}$ (ou $s' = 1,3 \cdot 10^{-4} \text{ g.L}^{-1}$). Elle est donc multipliée par $6,3 \cdot 10^5$ dans la solution de thiosulfate.

N.B. : On utilise le thiosulfate de sodium pour dissoudre le bromure d'argent des émulsions photographiques non impressionné par la lumière, au cours de l'opération du fixage faisant suite à l'action du révélateur qui réduit en argent métallique le bromure d'argent impressionné.

Exercice N°15:

Se produit-il un précipité (et, si oui, de quelle nature ?) lorsqu'on dissout **10 g** d'iodure de potassium KI dans **250 mL** d'une solution où l'on a déjà dissous **10 g** de nitrate d'argent AgNO_3 et **20 g** de cyanure de potassium KCN ?

Donnée : $K_c [\text{Ag}(\text{CN})_2]^- = 5,6 \cdot 10^{18}$; $K_s (\text{AgI}) = 8,32 \cdot 10^{-17}$

N.B : Ag et CN^- forment un complexe $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$.

Solution :

- Concentrations molaires initiales (avant complexation et/ou précipitation) :
– AgNO_3 ($M = 170 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) ; 10 g correspondent à $5,9 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$ (dans 250 mL) ;

$$c(\text{Ag}^+) = 5,9 \cdot 10^{-2} \text{ mol} / 0,250 \text{ L} = 2,4 \cdot 10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}.$$

- KCN ($M = 65 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) ; 20 g correspondent à $3,1 \cdot 10^{-1} \text{ mol}$ (dans 250 mL) ;

$$c(\text{CN}^-) = 3,1 \cdot 10^{-1} \text{ mol} / 0,250 \text{ L} = 1,2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}.$$

- KI ($M = 166 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) ; 10 g correspondent à $6,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$ (dans 250 mL) ;

$$c(\text{I}^-) = 6,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} / 0,250 \text{ L} = 2,4 \cdot 10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}.$$

- Calcul de $[\text{Ag}^+]$ après complexation (avant addition de KI) :

La constante de complexation de $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ est $K_c = 5,6 \cdot 10^{18}$, et d'autre part la concentration d'ions CN^- est stoechiométriquement suffisante pour complexer la totalité des ions Ag^+ . On peut donc négliger la concentration des ions Ag^+ libres restant en solution devant celle du complexe, de sorte que :

$$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^- = 2,4 \cdot 10^{-1}$$

et par suite : $c(\text{CN}^-) = 1,2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} - (2 \times 2,4 \cdot 10^{-1}) \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} = 7,2 \cdot 10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

Par définition,

$$K_c = \frac{[[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-]}{[\text{Ag}^+][\text{CN}^-]^2}$$

d'où l'on tire :

$$[\text{Ag}^+] = \frac{[[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-]}{K_c \times [\text{CN}^-]^2} = \frac{2,4 \cdot 10^{-1}}{5,6 \cdot 10^{18} \times (7,2 \cdot 10^{-1})^2} = 8,3 \cdot 10^{-20}$$

La signification du produit de solubilité de AgI ($K_s = 8,32 \cdot 10^{-17}$) reste la même qu'en l'absence de la réaction de complexation ; l'iodure d'argent précipite si $[\text{Ag}^+][\text{I}^-] > 8,32 \cdot 10^{-17}$, donc si :

$$[\text{I}^-] > \frac{K_s}{[\text{Ag}^+]} = \frac{8,32 \cdot 10^{-17}}{8,3 \cdot 10^{-20}} = 1,0 \cdot 10^3$$

Il n'y a précipitation de AgI que si l'on dissout au moins 10^3 moles de KI par litre, soit $2,5 \cdot 10^2$ moles dans 250 mL.

Que pensez de ce résultat ?

La valeur numérique de ce résultat n'a pas de signification physique; on ne peut évidemment pas dissoudre 166 kg d'iodure de potassium dans un litre d'eau... !

Il signifie simplement que (en raison de la valeur très élevée de la constante de complexation) l'argent est totalement protégé (on dit dissimulé à ses réactifs) et ne peut plus précipiter, en particulier sous la forme de AgI qui est pourtant l'un de ses sels les moins solubles.

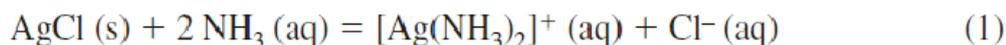
Exercice N°16:

Un précipité de chlorure d'argent AgCl peut être redissous par addition d'ammoniac dans la solution où il se trouve.

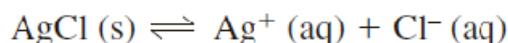
Quelle quantité d'ammoniac faut-il pour dissoudre **4,27 g** de chlorure d'argent, placé en suspension dans **500 mL** d'eau ?

Solution :

La dissolution du chlorure d'argent est en fait une véritable réaction dont l'équation stoechiométrique s'écrit :



Elle a eu lieu, en réalité, entre les ions Ag^+ de la solution, peu nombreux mais dont la consommation provoque un déplacement vers la droite de l'équilibre :



et en définitive tout se passe comme si la réaction avait lieu avec le solide.

De la même manière que dans l'exercice précédent, on peut établir que la constante d'équilibre de la réaction (1) est égal au produit des deux constantes K_s (produit de solubilité de AgCl) et K_c (constante de complexation) :

$$K = \frac{[[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+][\text{Cl}^-]}{[\text{NH}_3]^2} = K_s \cdot K_c = 1,77 \cdot 10^{-10} \times 1,6 \cdot 10^7 = 2,8 \cdot 10^{-3} \quad (2)$$

La complexation totale des 4,27 g de AgCl, qui représentent 0,03 mol, correspond à la formation de 0,03 mol de complexe dissous dans les 500 mL de la solution, et dont la concentration est donc :

$$[[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+] = 0,03 \text{ mol} / 0,500 \text{ L} = 0,06 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

Parallèlement, tous les ions Cl^- se retrouvent dans la solution et

$$c(\text{Cl}^-) = 0,06 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

La relation (2), donne alors :

$$c(\text{NH}_3) = 1,13 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

Peut-on en conclure qu'il suffit, pour dissoudre le précipité, de réaliser cette concentration, donc de dissoudre dans 500 mL, $1,13 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 0,500 \text{ L} = 0,57 \text{ mol}$ d'ammoniac ?

Il s'agit de la concentration d'ammoniac dans la solution, nécessaire pour réaliser les conditions de l'équilibre. Mais il s'y ajoute la quantité d'ammoniac nécessaire pour former le complexe, c'est-à-dire $2 \times 0,03 \text{ mol} = 0,06 \text{ mol}$.

Au total, il faut donc dissoudre dans les 500 mL d'eau $0,57 \text{ mol} + 0,06 \text{ mol} = 0,63 \text{ mol}$ d'ammoniac.

CHAPITRE V

LES REACTIONS D'OXYDO-REDUCTION

1. Oxydo-réduction
2. Equation de Nernst
3. Titrages rédox
4. Electrolyse
5. Applications

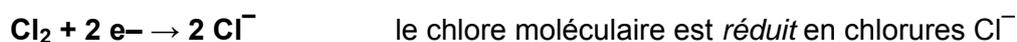
A l'étude des réactions acido-basiques, de complexation et de solubilité (de précipitation), caractérisés par un transfert d'ions, nous faisons naturellement succéder l'étude des réactions d'oxydo-réduction caractérisées par un transfert d'électrons.

1. Oxydo-réduction

A. Définition

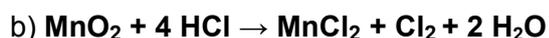
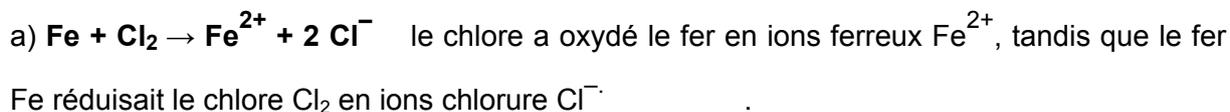
L'**oxydation** est une transformation chimique dans laquelle des électrons sont perdus par un atome, une molécule ou un ion. La **réduction** est une transformation chimique dans laquelle des électrons sont gagnés par un atome, une molécule ou un ion.

Exemples:



Comme le nombre total d'électrons doit être conservé, l'oxydation et la réduction ont toujours lieu simultanément. On parle de réaction **d'oxydo-réduction** (ou de réaction **rédox**): le nombre total d'électrons perdus par oxydation doit être égal au nombre d'électrons gagnés par réduction.

Exemples:



Dans ce dernier cas, le chlorure libéré par HCl est clairement oxydé en chlore Cl_2 . On en déduit donc que le manganèse dans MnO_2 a dû être réduit en Mn^{2+} .

B. Demi-réactions

Nous avons déjà introduit au chapitre 1 les réactions d'oxydo-réduction. Dans l'exemple présenté alors :



les atomes de Fe (degré d'oxydation 0) sont oxydés en ions Fe^{2+} (degré d'oxydation +2), alors que le chlore moléculaire Cl_2 (0) est réduit en ions Cl^- (-1). Le fer (0) fournit des électrons au chlore, il agit dans cette réaction comme un **réducteur**. Le chlore prélève des électrons au fer, il agit donc comme un **oxydant**.

La réaction d'oxydo-réduction globale peut être décomposée en deux réactions hypothétiques, appelées **demi-réactions**:



Par convention, les demi-réactions s'écrivent toujours dans le sens d'une réduction.



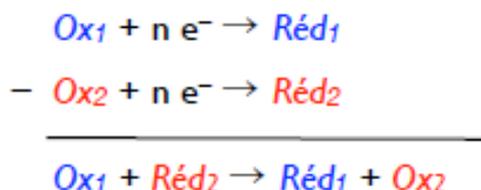
Les espèces *Ox* et *Réd* forment un **couple rédox Ox/Réd**, toujours noté dans le sens d'une réduction. Dans la demi-réaction (2), Fe^{2+} et Fe forment le couple rédox $\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}$. Dans l'autre demi-réaction, le couple rédox s'écrira, selon la même convention, $\text{Cl}_2 / \text{Cl}^-$.

C. Equilibrage des équations rédox

Une réaction d'oxydo-réduction générale de la forme :



peut donc toujours s'écrire comme une combinaison linéaire de deux demi-réactions:



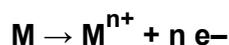
Méthode d'équilibrage des équations d'oxydo-réduction par le nombre d'oxydation :

1. Ecrire le canevas de l'équation en ne faisant intervenir que les composés de départ et les produits dont le nombre d'oxydation change.
2. Déterminer la variation du nombre d'oxydation subi par l'élément de l'oxydant. Le nombre d'électrons gagnés est égal à la variation multipliée par le nombre d'atomes qui la subit. Faire la même opération pour l'agent réducteur.
3. Multiplier chaque demi-réaction par des nombres tels que le nombre total d'électrons perdus par l'agent réducteur soit égal au nombre d'électrons gagnés par l'agent oxydant.
4. Affecter les coefficients convenables au reste de l'équation et vérifier que les bilans de masses (des atomes) et de charges soient satisfaits.

D. Anode et cathode métalliques

Lorsqu'un métal M est en contact avec une solution de ses ions M^{n+} , deux phénomènes peuvent en principe se produire.

a) Des atomes du métal s'oxydent en perdant chacun n électrons :

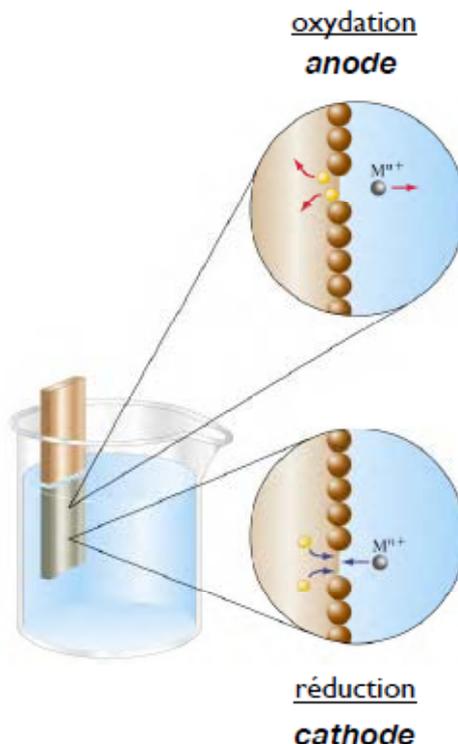


Les ions M^{n+} partent alors en solution, tandis que les électrons restent dans le métal et un courant électrique peut en être extrait. Le métal constitue dans ce cas une électrode. Par définition, une électrode qui est le siège d'une oxydation est appelée **anode**.

b) Des électrons provenant du métal réduisent des ions M^{n+} en solution et se déposent sur le solide sous forme d'atomes M:



Le métal est dans ce cas le siège d'une réduction et l'électrode qu'il constitue est appelée **cathode**.

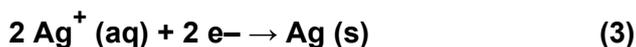


E. Demi-piles

La réaction d'oxydo-réduction suivante est spontanée:



Celle-ci peut être décomposée en deux demi-réactions, telles que (1) = (3) – (2).



Le cuivre métallique, étant le siège d'une oxydation des atomes de Cu en Cu^{2+} , constitue au sens des définitions de la page précédente une anode, tandis que l'argent métallique Ag constitue une cathode.

Les couples rédox Cu^{2+}/Cu et Ag^+/Ag n'échangent que des électrons. On peut donc imaginer que cet échange puisse se faire à travers un circuit électrique sans qu'il soit nécessaire de faire coexister dans la même solution les deux couples.

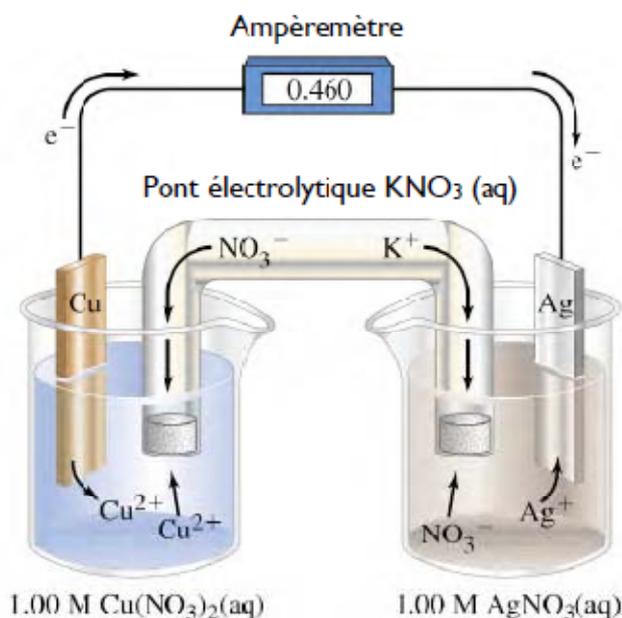
Un compartiment contenant une électrode métallique (anode ou cathode) baignant dans une solution de ses ions est appelée une **demi-cellule électrochimique** ou **demi-pile**.

L'association de deux demi-piles contenant respectivement une anode et une cathode reliées par un circuit électrique permet de produire un courant (flux d'électrons) à partir d'une réaction chimique spontanée.

F. Cellule galvanique

En reliant électriquement un compartiment contenant une anode à un autre contenant une cathode, les électrons injectés à l'anode pourront passer par le circuit extérieur et venir remplacer ceux perdus à la cathode. On aura ainsi établi un courant électrique.

Un tel montage est appelé une **cellule galvanique** ou encore **pile électrochimique**. Pour que la pile puisse fonctionner de manière continue, l'équilibre des charges dans chacun des compartiments doit être rétabli par la migration d'ions indifférents du point de vue rédox à travers un **pont électrolytique**.



G. Force électromotrice d'une pile

La **force électromotrice** (f.é.m.) ΔE [Volt] (appelée aussi **voltage** ou **tension**) d'une cellule galvanique mesure l'aptitude de la réaction de la pile à faire circuler les électrons à travers un circuit électrique. La force électromotrice est la grandeur intensive associée au travail électrique. La grandeur extensive correspondante étant la charge électrique parcourant le circuit. La f.é.m. est une mesure du déséquilibre entre deux demi-piles. Une pile épuisée est une pile où la réaction est à l'équilibre: elle a perdu son aptitude à déplacer les électrons et sa f.é.m. est nulle.

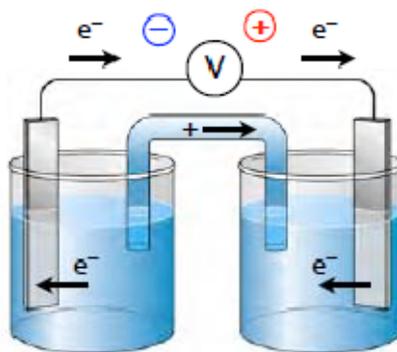
Lorsque *l'enthalpie libre* ΔG de la réaction d'oxydo-réduction globale d'une pile galvanique est *négative*, la réaction est *spontanée*. Les électrons se déplacent de l'anode vers la cathode et la f.é.m. mesurée est *positive* lorsque la cathode est connectée à la borne positive d'un voltmètre.

La relation entre l'enthalpie libre $\Delta G_r [J]$ de la réaction et la f.é.m. $E [V]$ est donnée par:

$$\Delta G_r = - n \cdot \mathcal{F} \cdot E$$

Où :

- la **constante de \mathcal{F} Faraday** est la charge d'une mole d'électrons, soit $9.6485 \cdot 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$.
- n représente ici le nombre d'électrons échangés par mole au cours de la réaction et son enthalpie libre standard

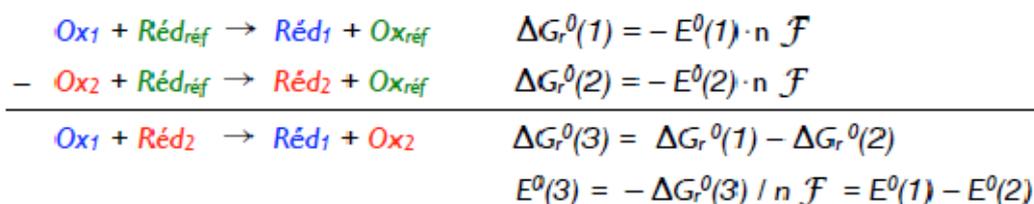


H. Potentiel standard d'un couple redox

Dans les conditions standard, correspondant à une pression $P = P^0 = 1 \text{ atm}$ pour tous les gaz et $a = 1$ pour l'activité de chaque ion, la force électromotrice standard E^0 d'une pile est donnée par la relation suivante :

$$\Delta G_r^0 = - n \cdot \mathcal{F} \cdot E^0$$

Tout comme pour les enthalpies standard de formation, la loi de Hess permet de prévoir l'enthalpie libre de réactions qu'on ne peut pas mesurer directement au laboratoire. Elle permet également de définir une *référence* pour la f.é.m. standard d'un couple redox.



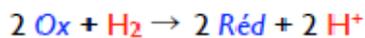
On appelle **potentiel standard** E^0 d'un couple rédox $Ox / Réd$ la f.é.m. standard de la pile formée entre ce couple et un couple de référence $Ox_{réf} / Réd_{réf}$ dans le sens conventionnel de la réduction :



I. L'électrode standard à hydrogène (SHE)

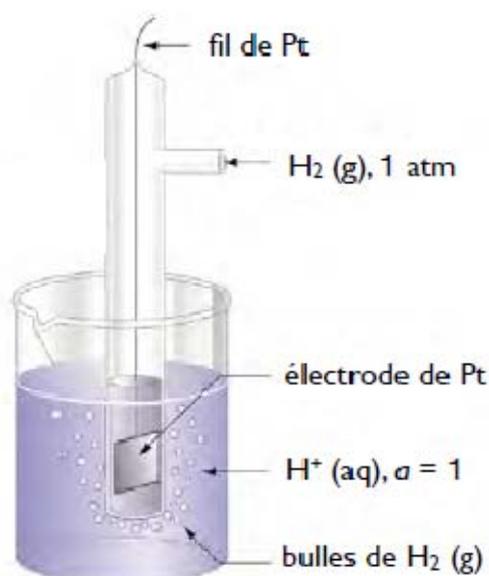
Le potentiel standard d'un couple rédox E^0 ($Ox/Réd$) est exprimé par rapport à un couple de référence. Par convention, on a choisi arbitrairement le couple H^+ / H_2 comme référence pour l'établissement de tables répertoriant les valeurs de E^0 .

Par convention, E^0 ($Ox/Réd$) (vs SHE) sera donc la f.é.m. de la pile constituée par l'association de la demi-pile du couple rédox considéré et une demi-pile constituée par **l'électrode standard à hydrogène (SHE)**.



$$E^0 = - \Delta G_r^0 / 2 \mathcal{F}$$

On comprend l'importance de toujours définir un couple rédox dans le sens de la réduction $Ox/Réd$. Un changement de sens de la réaction correspondrait en effet à un changement de signe de E^0 .



J. Série électrochimique

- Potentiels standard par rapport à SHE à 25 °C

Couple rédox	Demi-réaction	E° [V] / SHE
F ₂ / F	F ₂ (g) + 2e ⁻ → 2 F ⁻ (aq)	+ 2.87
Au ⁺ / Au	Au ⁺ (aq) + e ⁻ → Au (s)	+ 1.69
MnO ₄ ⁻ / Mn ²⁺	MnO ₄ ⁻ (aq) + 8 H ⁺ (aq) + 5 e ⁻ → Mn ²⁺ (aq) + 4 H ₂ O	+ 1.51
Cl ₂ / Cl ⁻	Cl ₂ (g) + 2 e ⁻ → 2 Cl ⁻ (aq)	+ 1.36
Ag ⁺ / Ag	Ag ⁺ (aq) + e ⁻ → Ag (s)	+ 0.80
Fe ³⁺ / Fe ²⁺	Fe ³⁺ (aq) + e ⁻ → Fe ²⁺	+ 0.77
I ₂ / I ⁻	I ₂ (s) + 2e ⁻ → 2 I ⁻ (aq)	+ 0.54
O ₂ / OH ⁻	O ₂ (g) + 2 H ₂ O + 4 e ⁻ → 4 OH ⁻ (aq)	+ 0.40
Cu ²⁺ / Cu	Cu ²⁺ (aq) + 2 e ⁻ → Cu (s)	+ 0.34
AgCl / Ag	AgCl (s) + e ⁻ → Ag (s) + Cl ⁻ (aq)	+ 0.22
H ⁺ / H ₂	2 H ⁺ (aq) + 2e ⁻ → H ₂ (g)	0 (par définition)
Fe ²⁺ / Fe	Fe ²⁺ (aq) + 2 e ⁻ → Fe (s)	- 0.44
Zn ²⁺ / Zn	Zn ²⁺ (aq) + 2 e ⁻ → Zn (s)	- 0.76
H ₂ O / H ₂	2 H ₂ O (l) + 2 e ⁻ → H ₂ (g) + 2 OH ⁻ (aq)	- 0.83
Al ³⁺ / Al	Al ³⁺ (aq) + 3 e ⁻ → Al (s)	- 1.66
Na ⁺ / Na	Na ⁺ (aq) + e ⁻ → Na (s)	- 2.71

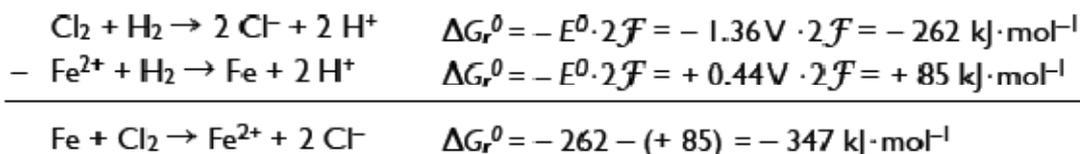
K. Prédiction du sens d'une réaction rédox

Les valeurs du potentiel standard permettent de prévoir le sens d'une réaction d'oxydo-réduction prenant place entre deux couples rédox.

Exemple :

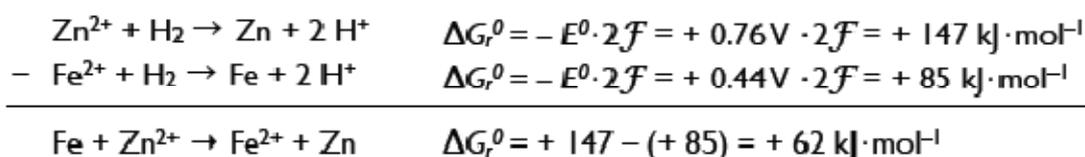
$$E^0(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = + 1.36 \text{ V / SHE} \quad E^0(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = - 0.76 \text{ V / SHE}$$

$$E^0(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = - 0.44 \text{ V / SHE} \quad \Delta G_r^0 = - E^0 \cdot n \mathcal{F}$$



L'oxydation du fer par le chlore est une réaction spontanée ($\Delta G_r^0 < 0$).

Par contre si on remplaçait Cl₂ par Zn²⁺, on aurait :



L'oxydation du fer par les ions Zn^{2+} n'est pas une réaction spontanée ($\Delta G_r^0 > 0$).

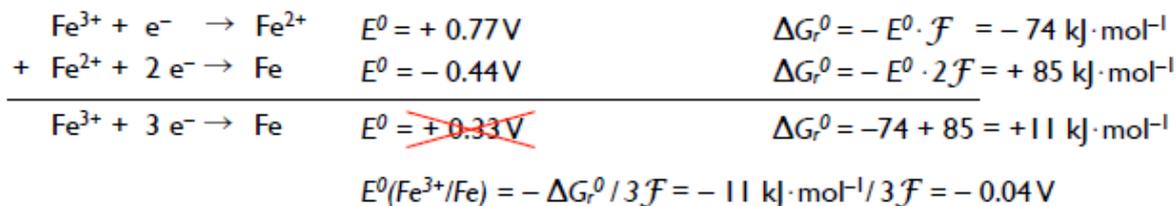
C'est la réaction inverse, soit la réduction des ions Fe^{2+} en fer par le zinc qui est spontanée.

L. Combinaison de potentiels de demi-réactions

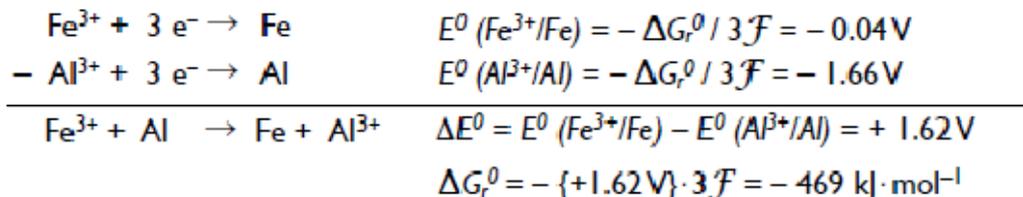
L'additivité des potentiels de demi-piles n'est vraie que dans le cas d'une réaction d'oxydo-réduction globale (pour obtenir la f.é.m. d'une pile). Elle n'est en général pas vraie pour la combinaison de deux demi-réactions (E^0 est une grandeur intensive !).

Exemple : Quelle est l'énergie libre de la réaction globale $Fe^{3+} + Al \rightarrow Al^{3+} + Fe$?

On connaît $E^0 (Fe^{3+}/Fe^{2+})$, $E^0 (Fe^{2+}/Fe)$ et $E^0 (Al^{3+}/Al)$, mais pas le potentiel $E^0 (Fe^{3+}/Fe)$.



Les potentiels de demi-piles connus, on peut facilement calculer la f.é.m. de la pile :



2. Equation de Nernst

A. Potentiel standard et constante d'équilibre

Nous avons vu au chapitre 5 que l'enthalpie libre standard de réaction ΔG_r^0 est reliée à la constante d'équilibre K de la réaction par :

$$\Delta G_r^0 = - RT \ln K$$

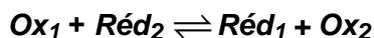
Or, il a été établi dans ce chapitre que l'enthalpie libre standard de réaction est reliée d'autre part à la f.é.m. standard d'une pile par :

$$\Delta G_r^0 = - n \mathcal{F} E^0$$

En combinant les deux expressions, il vient :

$$-n \mathcal{F} E^0 = -RT \ln K$$

Cette expression permet de calculer la constante d'équilibre d'une réaction



à partir de la f.é.m. standard de la pile correspondante :

$$\ln K = \frac{n \mathcal{F} E^0}{RT}$$

Le facteur RT / \mathcal{F} apparaît souvent dans les réactions électrochimiques. A 25 °C (298.15 K), sa valeur est $2.5693 \cdot 10^{-2} \text{ J.C}^{-1}$, ou encore 0.025693 V. A cette température, on a donc :

$$\ln K = \frac{n E^0}{0.025693 \text{ V}}$$

B. Potentiel d'oxydo-réduction ou potentiel d'électrode-équation Nernst

La formule qui permet de prévoir la variation de la f.é.m. avec la concentration et la pression s'exprime sous la forme d'une équation découverte par le chimiste allemand Walther Nernst.

Nous savons déjà comment ΔG_r varie avec la composition :

$$\Delta G_r = \Delta G_r^0 + RT \ln Q$$

où Q est le quotient réactionnel.

Puisque :

$$\Delta G_r^0 = -n \mathcal{F} E^0$$

Il vient :

$$-n \mathcal{F} E = -n \mathcal{F} E^0 + RT \ln Q$$

ou encore, en divisant les deux membres par $-n \mathcal{F}$

$$E = E^0 - \frac{RT}{n \mathcal{F}} \ln Q \quad (\text{équation de Nernst})$$

Pour la demi-réaction: $\text{Ox} + n e^- \rightarrow \text{Réd}$:

$$E = E^0 - \frac{RT}{n \mathcal{F}} \ln \frac{a(\text{Réd})}{a(\text{Ox})}$$

Au fur et à mesure de l'avancement de la réaction, Q augmente de 0 ($E = \infty$) jusqu'à atteindre la valeur de K à l'équilibre, où :

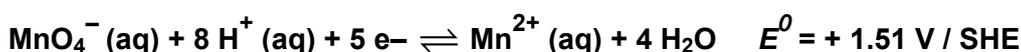
$$E^0 = \frac{RT}{n\mathcal{F}} \ln K$$

et donc $E = 0$. On notera que $a(e^-) = 1$.

C. Variation du potentiel avec le pH

Les demi-réactions de nombreux couples rédox mettent en jeu des ions H^+ ou OH^- .

La réduction des ions MnO_4^- en Mn^{2+} , par exemple, se produit en milieu acide :



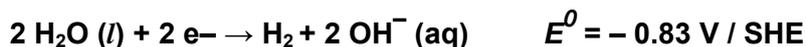
Les demi-réactions de ce type ont un potentiel qui dépend du pH du milieu. Si l'activité des ions autres que H^+ reste égale à 1, on détermine la variation du potentiel de réduction avec le pH en utilisant la relation de Nernst. Dans notre exemple du MnO_4^- :

$$E = E^0 - \frac{RT}{5\mathcal{F}} \ln Q \quad Q = \frac{1}{(a_{H^+})^8} \quad \Rightarrow \quad E = E^0 - \frac{8 \cdot RT \cdot \ln 10}{5\mathcal{F}} \cdot pH$$

$$\Rightarrow \quad E = E^0 - \frac{8}{5} \cdot 59.2 \text{ mV} \cdot pH$$

$$\text{A } pH = 7 : E = +1.51 V - 0.663 V = + 0.847 V / SHE.$$

Autre exemple : La réduction de l'eau en H_2 fournit des ions OH^- :



$$E = E^0 - \frac{RT}{2\mathcal{F}} \ln Q \quad Q = (a_{OH^-})^2 \quad \Rightarrow \quad E = E^0 + \frac{RT \cdot \ln 10}{\mathcal{F}} \cdot pOH$$

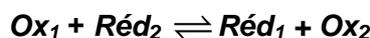
$$- \text{ A } pH = 7 : E = E^0 + 59.2 \text{ mV} \cdot (14 - pH) = - 0.83 V + 0.059 V \cdot 7 = - 0.42 V / SHE .$$

$$- \text{ A } pH = 0 : E = - 0.83 V + 0.059 V \cdot 14 = 0.0 V / SHE = E^0 (H^+/H_2).$$

3. Titrages rédox

A. Dosage par oxydo-réduction

Imaginons que l'on ajoute progressivement à une solution d'un réducteur $Réd_2$ des quantités croissantes d'une solution d'un oxydant Ox_1 , tel que la réaction :



est pratiquement totale de gauche à droite. La concentration de $Réd_2$ va diminuer progressivement, tandis que celle de Ox_2 augmentera. La variation inverse se produira pour le couple $Ox_1/Réd_1$.

Pour des solutions suffisamment diluées, la loi de Nernst, appliquée aux deux couples rédox 1 et 2, donne pour expressions:

$$E_1 = E^0_1 - \frac{RT}{n\mathcal{F}} \ln \frac{[Réd_1]}{[Ox_1]} \quad \text{et} \quad E_2 = E^0_2 - \frac{RT}{n\mathcal{F}} \ln \frac{[Réd_2]}{[Ox_2]}$$

Comme les deux couples sont mélangés dans la même solution, il résulte que le potentiel de demi-pile de la solution réactionnelle sera:

$$E = E_1 = E_2 \quad \text{et donc :}$$

$$2E = E_1 + E_2 = E^0_1 + E^0_2 - \frac{RT}{n\mathcal{F}} \ln \frac{[Réd_1] [Réd_2]}{[Ox_1] [Ox_2]}$$

B. Courbe de titrage rédox

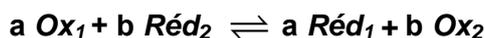
Comme dans les dosages acide-base, il est possible de construire une courbe de titrage, qui donne la variation du potentiel E du couple $Ox_2/Réd_2$ en fonction du volume (ou du nombre de moles) d'oxydant introduit.

Au point d'équivalence, c'est à dire lorsqu'on aura ajouté une quantité de Ox_1 équivalente à celle de $Réd_2$ initialement présente, les concentrations $[Ox_1]$ et $[Réd_2]$ ne sont pas nulles. Elles ont une valeur très faible, déterminée par l'équilibre avec les produits de la réaction. De par la stœchiométrie, on aura toutefois:

$[Ox_1] = [Réd_2]$ et $[Réd_1] = [Ox_2]$, et par substitution dans l'équation précédente :

$$E = \frac{E^0_1 + E^0_2}{2}$$

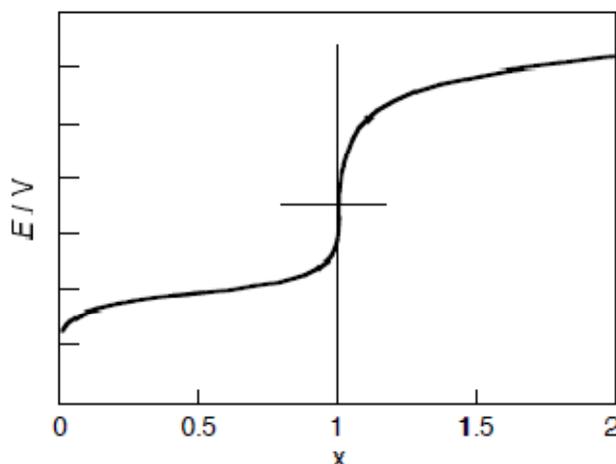
Pour une réaction générale :



on obtiendra de façon analogue:

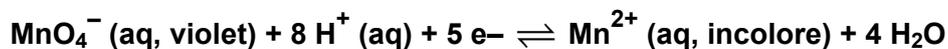
$$E = \frac{a E^0_1 + b E^0_2}{a + b}$$

- Exemple de courbe de titrage d'un couple rédox ($E = f(x)$)

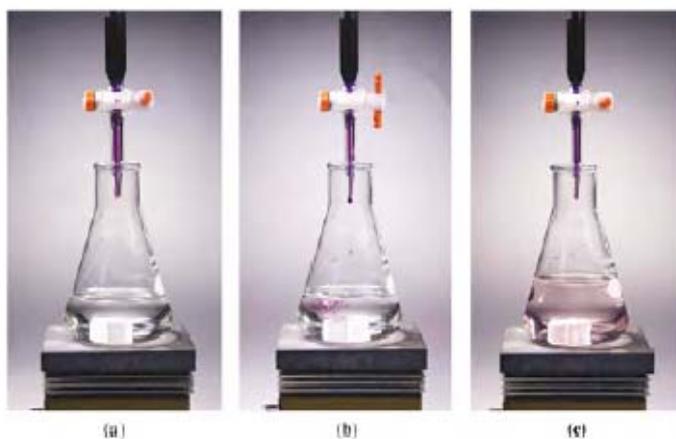


C. Méthodes de titrage

Le titrage peut être effectué en traçant la courbe de titrage $E = f(x)$. Pour ce faire, on mesure le potentiel d'une électrode de Pt en équilibre avec la solution, par rapport à celui d'une électrode de référence (SCE par exemple).



Le point d'équivalence peut également être détecté par l'emploi d'une solution titrante colorée, comme le permanganate de potassium (violet), dont un léger excès est facilement visible. L'emploi d'indicateurs rédox colorés permet de généraliser la méthode.



4. Electrolyse

A. Définition

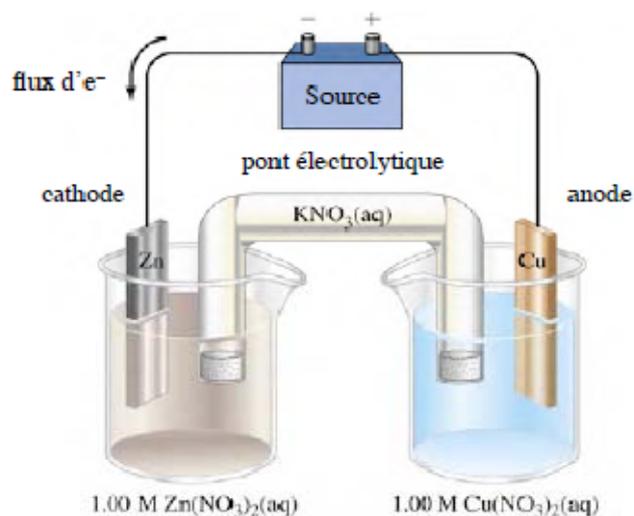
L'**électrolyse** est le procédé par lequel on provoque le déroulement d'une réaction rédox dans le sens non spontané en utilisant le courant électrique d'une source extérieure.

Exemple : $E^0(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0.76 \text{ V}$, $E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = +0.34 \text{ V /SHE}$. Une pile galvanique constituée de deux demi-pile Zn^{2+}/Zn et Cu^{2+}/Cu fonctionnerait dans le sens de l'oxydation du zinc et de la réduction des ions Cu^{2+} avec une f.é.m. :

$$\Delta E^0 = E^0_{\text{cathode}} - E^0_{\text{anode}} = E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) - E^0(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = 1.10 \text{ V}.$$

Une source de courant extérieure, en appliquant une tension électrique suffisante, peut toutefois inverser le flux d'électrons et forcer la réduction des ions Zn^{2+} en Zn et l'oxydation du Cu en Cu^{2+} .

L'électrode de zinc devient le siège de la réduction et donc la cathode, tandis que l'électrode de cuivre devient l'anode de ce que l'on appelle alors une cellule électrolytique.



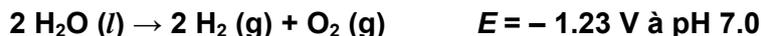
B. Tension d'électrolyse

Pour contraindre une réaction rédox à se dérouler dans le sens non spontané lors de l'électrolyse, la source de courant extérieure doit fournir une différence de potentiel (**tension d'électrolyse**) U supérieure à la f.é.m. E que produirait la réaction dans le sens spontané.

$$\Delta G_{\text{global}} = \Delta G_r + \Delta G_{\text{extérieur}} < 0 \quad \Rightarrow \quad |\Delta G_{\text{extérieur}}| > |\Delta G_r|$$

$$\Delta G_{\text{extérieur}} = -U \cdot n\mathcal{F} > \Delta G_r = -E \cdot n\mathcal{F} \quad \Rightarrow \quad U > E$$

Par exemple, la réaction non spontanée:



ne pourrait être réalisée que par application d'une tension d'électrolyse $U \geq 1.23 \text{ V}$.

En pratique, la différence de potentiel à appliquer est nettement supérieure à la f.é.m. de la pile pour pouvoir observer une réaction dans le sens non spontané. Cette tension électrique supplémentaire, appelée *surtension d'électrode*, est due à des paramètres cinétiques et dépend du type d'électrode utilisée.

Pour les électrodes de Pt, la surtension nécessaire pour produire de l'hydrogène à la cathode et de l'oxygène à l'anode est approximativement de 0.6 V. Il faut donc en réalité une tension d'électrolyse de $0.6 \text{ V} + 1.23 \text{ V} \cong 1.8 \text{ V}$ pour électrolyser l'eau en O_2 et H_2 avec des électrodes de Pt.

C. Loi de l'électrolyse de Faraday

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

$$\text{Nb. de moles d'e}^- = \frac{\text{charge fournie [C]}}{\mathcal{F}} = \frac{\text{intensité } I [\text{A}] \cdot \text{temps [s]}}{9.6485 \cdot 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}}$$

$$\mathcal{F} = N_A \cdot q(\text{e}^-) = N_A \cdot 1.602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$$

Exemple : L'électrolyse d'une solution de sulfate de cuivre CuSO_4 permet de déposer sur la cathode du cuivre métallique.



Soient I , t et m , respectivement l'intensité du courant d'électrolyse, la durée de l'opération et la masse de cuivre métallique déposée.

$$\text{Nb. de moles de Cu déposé} = \frac{1}{2} \cdot \text{nb. d'électrons fournis} = \frac{I \cdot t}{2 \cdot \mathcal{F}}$$

$$m = n \cdot M = \frac{I \cdot t \cdot M}{2 \cdot \mathcal{F}} = I [\text{C} \cdot \text{s}^{-1}] \cdot t [\text{s}] \cdot \frac{63.54 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{2 \cdot 9.6485 \cdot 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}}$$

5. Applications

Exercice N°1: *Écrire et équilibrer des réactions redox en solution aqueuse*

a) Les solutions de permanganate de potassium sont instables. Une solution préparée à l'avance doit être étalonnée avant usage. Écrire la réaction d'étalonnage au moyen d'une solution d'acide oxalique $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, en présence d'acide sulfurique.

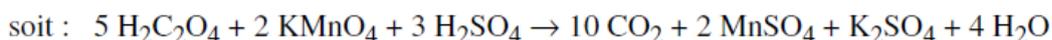
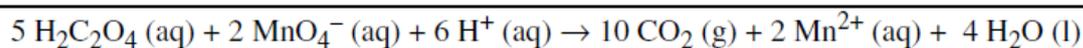
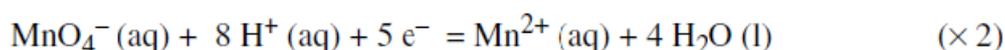
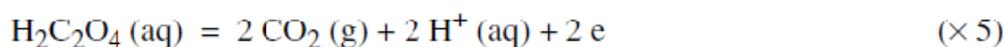
Donnée : Couples mis en jeu : $\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$; $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 / \text{CO}_2$ (g).

b) L'acide nitrique dilué réagit sur le sulfure d'hydrogène H_2S . Il se dégage du monoxyde d'azote NO et il précipite du soufre solide. Écrire la réaction.

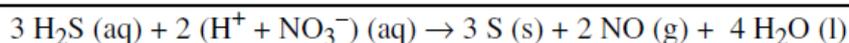
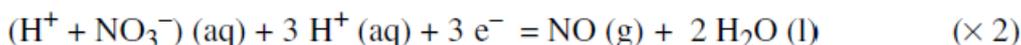
Donnée : Couples mis en jeu : $\text{NO}_3^- / \text{NO}$ (g) ; S (s)/ H_2S .

Solution :

a)



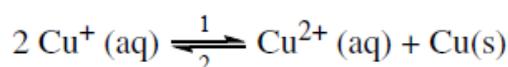
b)



Exercice N°2: *Cu (0), Cu (I) et Cu (II) : oxydoréduction, précipitation et complexation.*

a) La cuprite est l'oxyde de cuivre (I) Cu_2O (s) rouge. Elle se dissout dans les solutions aqueuses diluées d'acide sulfurique. Cette réaction étant une réaction acide-base, montrer que l'ion oxyde O^{2-} est une dibase, puis formuler la réaction en supposant qu'elle conduit à la dissolution du cuivre sous forme Cu^+ (aq) (écrire H_2SO_4 en milieu dilué sous forme : $2 \text{H}_3\text{O}^+ + \text{SO}_4^{2-}$).

b) Lors de cette dissolution, on observe en réalité la formation de sulfate de cuivre (II) et de cuivre solide. Cela traduit l'instabilité de l'ion Cu^+ (I) en solution aqueuse selon :



Comment appelle-t-on la réaction se produisant dans le sens 1 ? En calculer l'enthalpie libre standard et donner la valeur de la constante d'équilibre ($F \approx 96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$).

c) Dans un flacon contenant un litre d'une solution de sulfate de cuivre (II) à la concentration

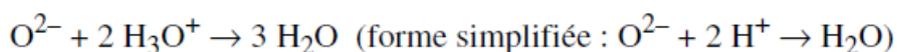
$10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, on introduit de la tournure de cuivre. L'ensemble est maintenu à $25 \text{ }^\circ\text{C}$ et à l'abri de l'air. Quelle est la concentration des ions Cu^+ en solution?

d) À la solution précédente, on ajoute du chlorure de sodium à la concentration de $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$. Un précipité blanc de CuCl apparaît lentement. Montrer que cela était prévisible. Quand le système a atteint son état d'équilibre, quelles sont : la concentration des ions Cu^{2+} en solution, et la masse de précipité obtenu ? (L'ajout de NaCl est supposé se faire sans variation de volume).

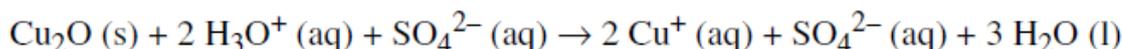
Données : $E^0(\text{Cu}^+/\text{Cu}) = 0,512 \text{ V}$; $E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+) = 0,168 \text{ V}$; $F \approx 96500 \text{ C.mol}^{-1}$;
 $M(\text{CuCl}) = 99 \text{ g.mol}^{-1}$; à la force ionique de l'exercice ($\approx 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$) : $pK_s(\text{CuCl}) = 6,5$.

Solution :

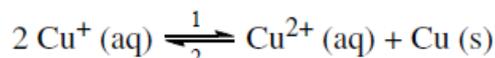
a) L'ion O^{2-} est une dibase car il peut capter deux protons :



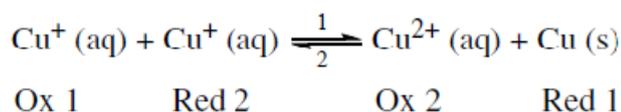
Réaction avec l'acide sulfurique :



b) En réalité, les ions $\text{Cu}^+(\text{aq})$ sont en quantité infime, car il se produit :



La réaction dans le sens 1, selon laquelle 2Cu^+ se transforme en Cu^0 et Cu^{+II} , s'appelle une dismutation. Elle traduit l'instabilité du degré d'oxydation intermédiaire +I du cuivre, et l'évolution vers les degrés extrêmes 0 et +II. Cu^+ est, pour l'oxydoréduction, l'équivalent d'un amphotère. Plus précisément :



Couple 1 : $\text{Cu}^+(\text{aq}) + \text{e}^- = \text{Cu}(\text{s}) \quad E_1^0(\text{Cu}^+/\text{Cu}) = 0,512 \text{ V}$

Couple 2 : $\text{Cu}^+(\text{aq}) = \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + \text{e}^- \quad E_2^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+) = 0,168 \text{ V}$

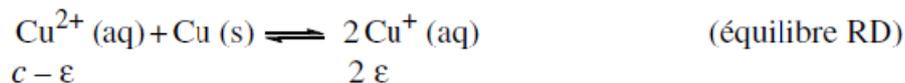
$$\Delta_r G^0 = -n F(E_1^0 - E_2^0) = -1 \times 96500 \times (0,512 - 0,168) = -33200 \text{ J}$$

$$\boxed{\Delta_r G^0 = -33,2 \text{ kJ}}$$

$$K = 10^{\frac{n(E_1^0 - E_2^0)}{0,059}} = 10^{\frac{1 \times (0,512 - 0,168)}{0,059}} \quad \text{soit : } \boxed{K = 5,8 \cdot 10^5}$$

Les valeurs de $\Delta_r G^0$ et de K montrent que la réaction est totale dans le sens 1.

c) Lorsque les ions $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$ (à la concentration c) sont en présence de $\text{Cu}(\text{s})$, il se forme une quantité ε très faible d'ions Cu^+ par rétrodismutation selon :



La constante de cet équilibre est l'inverse de la constante K de l'équilibre de dismutation (question b) :

$$\frac{1}{K} = \frac{[\text{Cu}^+]^2}{[\text{Cu}^{2+}]} = \frac{(2\varepsilon)^2}{c} \quad \text{d'où : } \varepsilon = \left(\frac{c}{4K}\right)^{1/2}$$

Application numérique : $c = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$; $K = 5,8 \cdot 10^5$

$$[\text{Cu}^+] = \varepsilon = \left(\frac{10^{-2}}{4 \times 5,8 \cdot 10^5}\right)^{1/2} \quad \text{soit : } \boxed{[\text{Cu}^+] = 6,6 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}}$$

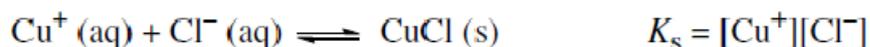
d) À l'instant de l'ajout de NaCl : $[\text{Cl}^-] = 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$; $[\text{Cu}^+] = 6,6 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$.

Donc :

$$[\text{Cl}^-] \times [\text{Cu}^+] = 3,3 \cdot 10^{-5} ; \text{ or } K_s(\text{CuCl}) = 10^{-6,5} = 3,16 \cdot 10^{-7}$$

$[\text{Cl}^-] \times [\text{Cu}^+] > K_s$: il y a donc précipitation de CuCl (s).

À l'équilibre RD ci-dessus se superpose :



$$[\text{Cu}^{2+}] = K \times [\text{Cu}^+]^2 = K \times \left(\frac{K_s}{[\text{Cl}^-]}\right)^2$$

En faisant l'hypothèse que les ions Cl^- sont en large excès, de telle sorte que la quantité engagée dans le précipité est négligeable devant la quantité totale ajoutée, leur concentration en solution

est : $[\text{Cl}^-] \approx 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$. D'où :

$$[\text{Cu}^{2+}] = 5,8 \cdot 10^5 \times \left(\frac{3,16 \cdot 10^{-7}}{0,5}\right)^2, \quad \text{soit : } \boxed{[\text{Cu}^{2+}] = 2,3 \cdot 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}}$$

Vérification de l'hypothèse : On constate que la quasi-totalité des ions Cu^{2+} a disparu. La précipitation de CuCl a totalement déplacé l'équilibre de rétrodismutation (RD) vers la droite. Comme il y avait initialement $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ d'ions Cu^{2+} , il a précipité : $[\text{Cu}^+] = [\text{Cl}^-] \approx 2 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ d'ions Cl^- . Cela représente : $(2 \cdot 10^{-2} / 0,5) \times 100 = 4 \%$ de la quantité initiale, ce qui pouvait bien être négligé.

Sachant que $M(\text{CuCl}) = 99 \text{ g.mol}^{-1}$, la masse m de précipité est :

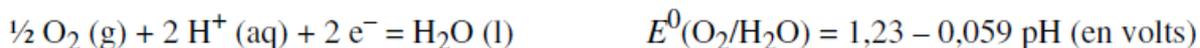
$$m = 2 \cdot 10^{-2} \times 99 \quad \Rightarrow \quad \boxed{m = 1,98 \text{ g}}$$

Exercice N°3: Potentiels et prévision de réactions redox

Une solution S est préparée par mélange volume à volume d'une solution de sulfate de fer (III) à 1 mol.L^{-1} et d'une solution de chlorure de fer (II) à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, toutes deux préparées dans l'acide sulfurique à $\text{pH} = 1$ pour éviter la précipitation des hydroxydes de fer.

a) Calculer le potentiel, à la température de $25 \text{ }^\circ\text{C}$, d'une lame de platine immergée dans la solution S. Ne pas tenir compte des coefficients d'activité.

b) Le dioxygène est un oxydant. En solution aqueuse acide, la demi-équation est :



Les ions H^+ sont également des oxydants :



Après désaération, la solution S est-elle stable ? Même question si S n'est pas désaérée. Justifier les réponses et écrire si nécessaire la ou les réactions observée(s).

Donnée : En milieu sulfurique : $E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,68 \text{ V}$.

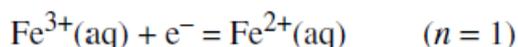
Solution :

a) Le calcul des concentrations des ions après le mélange volume à volume de la solution de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ et de la solution de FeCl_2 se fait selon le modèle développé dans l'exercice 5.4.

On obtient :

$$[\text{Fe}^{3+}] = 1 \text{ mol.L}^{-1} \quad [\text{Fe}^{2+}] = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

La lame de platine immergée dans la solution sert d'électrode indicatrice du couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$. Son potentiel est donné par la formule de Nernst. La demi-équation caractéristique du couple est :

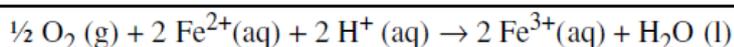
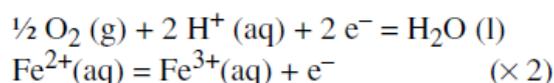


$$E = E^0_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} + \frac{0,059}{n} \log_{10} \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]} = 0,68 + \frac{0,059}{1} \log_{10} \frac{1}{5 \cdot 10^{-2}}, \quad \text{soit : } \boxed{E = 0,76 \text{ V}}$$

b) Pour prévoir une possible instabilité de la solution, c'est-à-dire une réaction thermodynamiquement favorable, il faut commencer par classer les couples en présence par potentiels croissants.

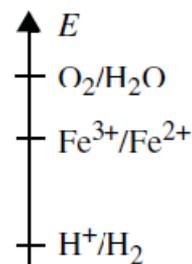
À $\text{pH} = 1$: $E^0(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) \approx 1,17 \text{ V}$ $E^0(\text{H}^+/\text{H}_2) \approx -0,06 \text{ V}$

L'échelle ci-contre montre que la seule réaction qui peut se produire en solution est l'oxydation des ions Fe^{2+} par O_2 si la solution n'est pas désaérée, selon :



En revanche, aucune oxydation par les ions H^+ n'est à craindre.

En conclusion, une solution qui contient des ions $Fe(II)$ n'est stable que si elle est conservée à l'abri de l'air. Sinon les ions $Fe(II)$ s'oxydent. En pratique, il convient de préparer la solution juste avant utilisation.



Exercice N°4: Fonctionnement d'une pile

a) Calculer le degré d'oxydation du vanadium dans les ions dioxovanadium VO_2^+ et oxovanadium VO^{2+} .

b) On constitue une pile dont les compartiments sont :

(1) une lame de platine immergée dans une solution acide ($[H^+] = 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$) où $[VO_2^+] = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ et $[VO^{2+}] = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$; les anions sont des sulfates ;

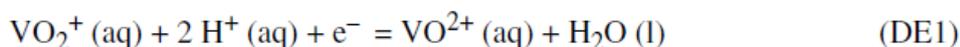
(2) une lame de zinc immergée dans une solution de sulfate de zinc à la concentration $10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$.

Calculer les potentiels des électrodes, préciser la réaction de pile, la polarité des électrodes, leur nature (anode ou cathode) ; faire un schéma de la pile, et en calculer la f.e.m à $25^\circ C$.

Solution :

a) Le n. o. de O valant $-II$, on en déduit : V (+V) dans VO_2^+ et V (+IV) dans VO^{2+} .

b) *Compartiment 1 :*



$n = 1$; $E_1^0(VO_2^+/VO^{2+}) = 1 \text{ V}$; $[VO_2^+] = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$; $[VO^{2+}] = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$; $[H^+] = 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$

$$E_1 = E_1^0 + \frac{0,059}{n} \log_{10} \frac{[VO_2^+] \times [H^+]^2}{[VO^{2+}]} = 1,00 + \frac{0,059}{1} \log_{10} \frac{10^{-1} \times (0,5)^2}{10^{-2}} = 1,02 \text{ V}$$

Compartiment 2 :



$n = 2$; $E_2^0(Zn^{2+}/Zn) = -0,76 \text{ V}$; $[Zn^{2+}] = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$

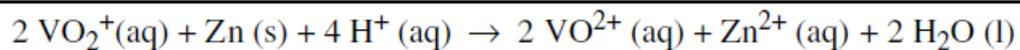
$$E_2 = E_2^0 + \frac{0,059}{n} \log_{10}[Zn^{2+}] = -0,76 + \frac{0,059}{2} \log_{10} 10^{-1} = -0,79 \text{ V}$$

Électrodes.

- L'électrode 1 est le pôle + de cette pile. Elle est le siège de la réduction de l'oxydant VO_2^+ . C'est la cathode.

- L'électrode 2 est le pôle - de cette pile. Elle est le siège de l'oxydation du réducteur Zn. C'est l'anode.

Réaction de pile : $DE1 \times 2 + DE2$



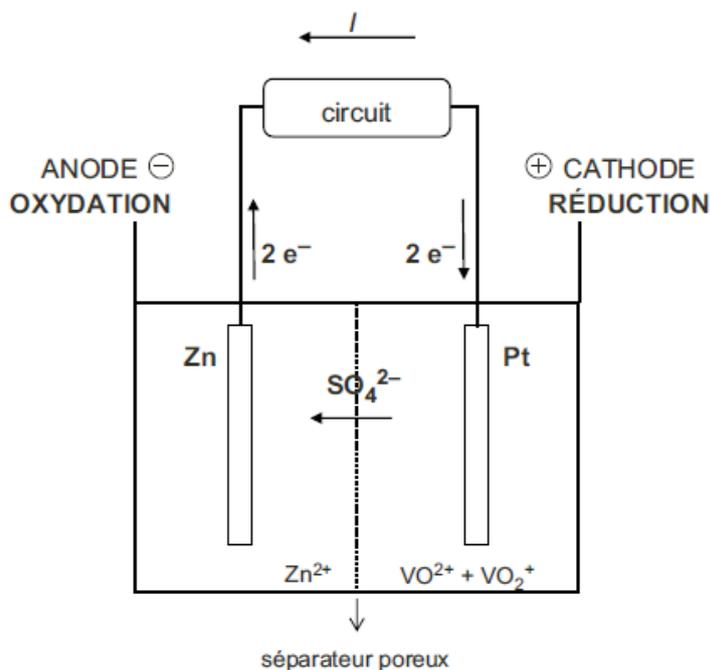
- f.é.m.

$$E = E_{\text{Cathode}} - E_{\text{Anode}} = E_1 - E_2 = 1,02 - (-0,79)$$

Soit:

$$E = 1.81 \text{ V}$$

Schéma de la pile.



Exercice N°5: Équilibre d'oxydoréduction

Les deux compartiments d'une pile contiennent respectivement :

- 100 mL d'une solution d'ions Fe^{2+} (0,1 M) et d'ions Fe^{3+} (0,1 M)

- 100 mL d'une solution d'ions Sn^{2+} (0,02 M) et d'ions Sn^{4+} (0,02 M).

Dans chacune de ces solutions plonge une électrode de platine.

- a) Que se passe-t-il dans la pile si on réunit par un conducteur les deux électrodes ?
- b) Vers quelles valeurs finales les quatre concentrations évoluent-elles ?
- c) Quelle quantité totale d'électricité la pile aura-t-elle fournie avant de parvenir à l'état d'équilibre ?
- d) Qu'observerait-on si, au lieu de les mettre dans les compartiments d'une pile on mélangeait ces deux solutions ?

Solution :

a) Ces conditions ne sont pas de référence, mais comme les rapports $[\text{Fe}^{2+}] / [\text{Fe}^{3+}]$ et $[\text{Sn}^{2+}] / [\text{Sn}^{4+}]$ sont égaux à 1, le potentiel réel $E_{\text{ox/red}}$ de chaque couple est néanmoins égal à $E^{\circ}_{\text{ox/red}}$.

Si on fait fonctionner la pile, on observera donc l'oxydation de Sn^{2+} par Fe^{3+} dont l'équation stœchiométrique s'écrit :



b) La détermination des quatre concentrations dans l'état final d'équilibre nécessite la connaissance de la constante d'équilibre K de la réaction. Elle est calculable à partir de la valeur de E° :

$$E^\circ = E^\circ_{\text{oxy/red}} (\text{couple oxydant}) - E^\circ_{\text{oxy/red}} (\text{couple oxydé}) = 0,77 \text{ V}_{\text{ESH}} - 0,15 \text{ V}_{\text{ESH}} = 0,62 \text{ V}$$

$$\log_{10} K = nE^\circ / 0,06 \text{ V} = (0,62 \text{ V} \times 2) / 0,06 \text{ V} = 20,7 \Rightarrow K = 4,6 \cdot 10^{20}$$

On peut donc considérer que la réaction est quasiment totale, et que l'état final correspond simplement à l'épuisement du réactif qui se trouve en défaut par rapport à l'autre (réactif limitant), c'est-à-dire Sn^{2+} , dont la concentration est cinq fois plus faible que celle de Fe^{3+} .

Le tableau suivant donnant les valeurs des concentrations en mol.L^{-1} , résume la situation :

	2Fe^{3+}	+	Sn^{2+}	→	2Fe^{2+}	+	Sn^{4+}
État initial	0,1		0,02		0,1		0,02
État final	$0,1 - 0,04 = 0,06$		0		$0,1 + 0,04 = 0,14$		$0,02 + 0,02 = 0,04$

c) Le calcul de la quantité d'électricité correspondant à ces variations de concentration peut s'effectuer par rapport à n'importe quelle espèce présente dans la solution. Mais il faut prendre en compte la variation de sa quantité n réelle, dans les 100 mL de solution, et non sa concentration (qui est une quantité par litre).

Par rapport à Fe^{3+} :

- variation de la concentration : $0,01 \text{ mol.L}^{-1} - 0,06 \text{ mol.L}^{-1} = 0,04 \text{ mol.L}^{-1}$;
- variation de la quantité présente dans 100 ml : $0,04 \text{ mol.L}^{-1} \times 0,1 \text{ L} = 0,004 \text{ mol}$

La réduction de 1 mol de Fe^{3+} demande 1 faraday, de sorte que la réduction de 0,004 mol correspond à la mise en jeu de 0,004 faraday, soit $96500 \text{ C F}^{-1} \times 0,004 \text{ F} = 386 \text{ C}$ (coulombs).

d) Chimiquement, le résultat sera exactement le même (mais les valeurs numériques des concentrations seront deux fois plus faibles, puisque le volume sera double). Par contre, il n'y aura évidemment pas de production d'un courant électrique.

Exercice N°6: Application de la loi de Faraday

On constitue une cellule électrochimique en associant les deux couples redox Ni^{2+}/Ni et Ag^+/Ag . Les concentrations initiales en ions Ni^{2+} et Ag^+ sont égales à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ et chacun des compartiments de la cellule contient **100 mL** de solution.

a) On considère d'abord cette cellule comme une pile. Quelle est sa f.é.m. ?

Quelle est la polarité de ses électrodes ? Quelle est l'anode et quelle est la cathode ?

b) On utilise ensuite comme un électrolyseur. Quelle différence de potentiel faut-il appliquer entre ses électrodes ? Quelles sont les réactions qui se produisent aux électrodes ? Quelle est l'anode et quelle est la cathode ?

c) On laisse la cellule fonctionner en électrolyseur pendant **1 heure**, avec un courant de **0,2 A**, puis on la débranche de la source de courant et on la considère de nouveau comme une pile. Quelle est alors sa f.é.m. ?

Solution :

a) Le potentiel de référence de Ag^+/Ag ($0,799 \text{ V}_{\text{ESH}}$) est très supérieur à celui de Ni^{2+}/Ni ($-0,25 \text{ V}_{\text{ESH}}$). Bien que les conditions ne soient pas de référence, on peut donc supposer que la pile est le siège de la réaction :

et que sa f.é.m. est donnée par la $2 \text{Ag}^+ + \text{Ni} \rightarrow 2 \text{Ag} + \text{Ni}^{2+}$ relation :

$$E = E^{\circ} - 0,03 \text{ V} \log_{10} \left[\frac{[\text{Ni}^{2+}]}{[\text{Ag}^+]^2} \right] \quad (1)$$

soit :

$$E = [0,799 \text{ V}_{\text{ESH}} - (-0,25 \text{ V}_{\text{ESH}})] - 0,03 \text{ V} \log_{10} \left[\frac{0,1}{(0,1)^2} \right] = 1,02 \text{ V}.$$

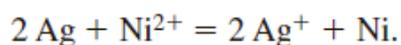
On trouve une valeur positive pour E, ce qui confirme l'hypothèse faite sur le sens de la réaction. **Le nickel est donc l'anode (oxydation) et l'argent la cathode (réduction).**

b) Le fonctionnement d'une cellule en générateur correspond au sens spontané de la réaction redox ($dG/dx)_{T,p} < 0$, et produit de l'énergie. Son fonctionnement en récepteur est l'inverse : la réaction redox a lieu dans le sens opposé, mais cela exige de l'énergie ; il faut appliquer entre les électrodes une f.é.m. extérieure opposée et supérieure à celle de la pile, pour forcer les électrons à circuler en sens opposé.

Le fonctionnement en générateur peut être comparé à l'écoulement spontané de l'eau d'un réservoir haut dans un réservoir bas, pouvant produire du travail en faisant tourner une turbine ou un moulin. Le fonctionnement en récepteur (électrolyse) peut être comparé à l'action de faire monter de l'eau du réservoir bas dans le réservoir haut, grâce à une pompe dont le fonctionnement exige de l'énergie.

Mais on augmente ainsi la différence de niveau entre l'eau des deux réservoirs, de même que l'électrolyse fait augmenter la différence de potentiel entre les deux électrodes. On peut donc prévoir qu'après l'électrolyse la pile présentera une f.é.m. plus grande qu'auparavant.

La réaction globale qui a lieu au cours de l'électrolyse est caractérisée par l'équation stœchiométrique :



L'électrode d'argent, qui constitue l'anode, se dissout, et la masse de l'électrode de nickel, qui constitue la cathode, augmente.

Le pôle positif de la pile (Ag), par où le courant sortait, doit être maintenant le pôle par où le courant entre. Comme il sort de la source qui alimente l'électrolyseur par son pôle positif, celui-ci doit être relié à l'électrode d'argent et le pôle négatif à l'électrode de nickel. La tension fournie par cette source doit être **> 1,02 V**.

c) Après l'électrolyse, la f.é.m. de la pile a changé parce que les concentrations en ions Ag^+ et Ni^{2+} , dans leurs compartiments respectifs, ont changé : $[\text{Ag}^+]$ a augmenté et $[\text{Ni}^{2+}]$ a diminué.

Il faut donc déterminer les nouvelles valeurs de ces concentrations.

La loi de Faraday permet de connaître la quantité des ions Ni^{2+} formés, et celle des ions Ag^+ disparus : la passage dans l'électrolyseur de 1 faraday d'électricité (96 500 coulombs, ou 1 mol d'électrons) provoque la réduction de 0,5 mol de Ni^{2+} et l'oxydation de 1 mol d'argent.

Un courant de 0,2 A (1 A = 1 coulomb par seconde), pendant 1 heure (3 600 s) fait passer dans l'électrolyseur :

$$3\,600\text{ s} \times 0,02\text{ A} = 720\text{ C},$$

Soit : $720\text{ C} / 96\,500\text{ C F}^{-1} = 7,46 \cdot 10^{-3}\text{ F}.$

Pendant cette durée il se forme donc :

$$7,46 \cdot 10^{-3}\text{ mol d'ions Ag}^+ \text{ et il disparaît } 7,46 \cdot 10^{-3}\text{ mol} / 2 = 3,73 \cdot 10^{-3}\text{ mol d'ions Ni}^{2+}.$$

Après l'électrolyse, les 100 mL de solution d'ions Ag^+ , qui en contenaient 0,01 mol, en contiennent :

$$0,01\text{ mol} + 7,46 \cdot 10^{-3}\text{ mol} = 1,75 \cdot 10^{-2}\text{ mol};$$

la concentration de cette solution est devenue $1,75 \cdot 10^{-1}\text{ mol.L}^{-1}$.

Les 100 mL de solution d'ions Ni^{2+} , qui en contenaient également 0,01 mol, en contiennent :

$$0,01\text{ mol} - 3,73 \cdot 10^{-3}\text{ mol} = 6,27 \cdot 10^{-3}\text{ mol};$$

la concentration de cette solution est devenue $6,27 \cdot 10^{-2}\text{ mol.L}^{-1}$.

La relation(1) permet alors de calculer la nouvelle f.é.m., en y introduisant ces nouvelles valeurs des concentrations : on trouve $E = 1,04\text{ V}$.

Exercice N°7: *Titrage des ions fer (II) par les ions permanganate*

On réalise le titrage d'un volume $V_1 = 20\text{ mL}$ d'une solution de sulfate de fer (II) de concentration C_1 par une solution de permanganate de potassium, $\text{K}^+ + \text{MnO}_4^-$, de concentration $C_2 = 2 \cdot 10^{-2}\text{ mol.L}^{-1}$. Le milieu est acidifié avec une solution concentrée d'acide sulfurique. Le titrage est suivi par potentiométrie en utilisant une électrode au calomel et une électrode de platine. La force électromotrice (f. é .m) de la pile ainsi réalisée, soit : $\mathcal{E} = E_{\text{platine}} - E_{\text{réf}}$, est relevée après chaque ajout de réactif titrant. Le tableau ci-dessous donne $\mathcal{E} = f(V_2)$.

- 1 · Écrire l'équation de la réaction de titrage et calculer sa constante.
- 2 · Tracer le graphe $E_{\text{platine}} = f(V_2)$; en déduire l'abscisse du point équivalent E, puis la concentration C_1 de la solution de sulfate de fer (II).
- 3 · À l'aide du graphe, retrouver les valeurs de $E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})$ et de $E^0(\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+})$;
- 4 · Déterminer par le calcul la valeur théorique du potentiel E_{platine} à l'équivalence, on prendra $\text{pH} = 0$.

V_2 (mL)	1	2	3	4	5	6	7
\mathcal{E} (mV)	373	394	407	418	427	435	446
V_2 (mL)	7,5	8	8,5	9	9,5	10	10,5
\mathcal{E} (mV)	452	458	466	475	486	511	992
V_2 (mL)	11	11,5	12	12,5	13	14	15
\mathcal{E} (mV)	1 035	1 066	1 097	1 127	1 142	1 159	1 167
V_2 (mL)	16	17	18	19	20	21	22
\mathcal{E} (mV)	1 175	1 179	1 183	1 186	1 188	1 190	1 192

5 · Aurait-on pu acidifier la solution avec de l'acide nitrique, $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{NO}_3^-$? Avec de l'acide chlorhydrique, $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$?

6 · Pourquoi, lors d'un tel titrage, la solution de permanganate de potassium doit-elle être nécessairement placée dans la burette et non dans le bécher ?

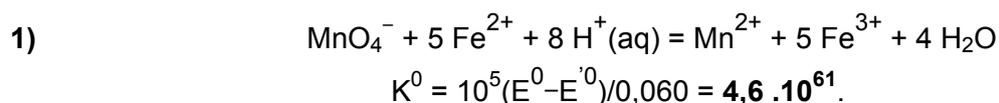
Données :

$$E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V} ; E^0(\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}) = 1,51 \text{ V} ;$$

$$E^0(\text{Cl}_2(\text{g}) / \text{Cl}^-) = 1,36 \text{ V} ; E^0(\text{MnO}_2 / \text{Mn}^{2+}) = 1,23 \text{ V} ;$$

$$E^0(\text{NO}_3^- / \text{NO}(\text{g})) = 0,96 \text{ V} ; E_{\text{réf}} = 0,245 \text{ V}.$$

Solution:



2) $E_{\text{Pt}} = E + E_{\text{réf}} = f(V_2)$ donne:

$$V_{2E} = 10,3 \text{ mL et } E_{\text{Pt}} = 1 070 \text{ mV. } C_1 = 0,052 \text{ mol.L}^{-1}.$$

3) Pour $V = V_{E2} / 2$, $E_{\text{Pt}} = E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 680 \text{ mV}$.

À $\text{pH} = 0$, pour $V = 3 V_{E2} / 2$, $E_{\text{Pt}} = E^0(\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}) = 1 435 \text{ mV}$.

4) À $\text{pH} = 0$, $E_E = (5 E^0(\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}) + E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})) / 6 = 1,39 \text{ V}$.

5) Aucun des acides proposés ne peut être utilisé car : NO_3^- pourrait oxyder les ions Fe^{2+} ; Cl^- pourrait être oxydé par les ions MnO_4^- ; ce qui fausserait le dosage.

6) Si les ions MnO_4^- étaient dans le bécher ils réagiraient avec les ions Mn^{2+} selon l'équation :



ce qui fausserait le dosage.

Exercice N°8: Titration suivie par potentiométrie

On veut titrer, en milieu très acide, $V_0 = 100 \text{ mL}$ de solution de sulfate de fer (II) de concentration $C_0 = 5 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ par une solution de peroxydisulfate de potassium $\text{K}_2(\text{S}_2\text{O}_8)_2$ de même concentration. Soit V le volume versé.

1) Déterminer les nombres d'oxydation des atomes dans les espèces intervenant dans ce dosage, sachant que :

- l'édifice $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ est symétrique et que la liaison entre les deux atomes de soufre s'y fait par un pont peroxy $\text{O} - \text{O}$;

- dans l'édifice SO_4^{2-} , l'atome de soufre est central.

2) Écrire la réaction support de titrage, calculer sa constante d'équilibre et conclure.

3) Faire un schéma annoté du montage envisagé. Combien d'électrodes sont nécessaires ? En préciser la nature et le rôle.

4) Quel est le volume équivalent V_E ?

5) Établir la relation entre le potentiel E et le volume V avant et après l'équivalence. Tracer l'allure de $E = f(V)$ après avoir déterminé les volumes V_1 et V_2 Pour lesquels le potentiel des couples présents vaut respectivement E_1^0 et E_2^0 .

6) Parmi les indicateurs redox proposés ci-après, quel est celui qui conviendrait pour réaliser colorimétriquement le dosage ci-dessus ?

indicateur	Couleurs (Ox, Red)	E^0/V
Diphénylamine	violet, incolore	0,76
Acide N-phénylanthranilique	rouge, incolore	0,89
Orthophénantroline ferreuse	bleu pâle, rouge	1,06
5-nitroorthophénantroline ferreuse	bleu pâle, rouge	1,25

Données : $E^0(\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2}) = E_1^0 = 0,77 \text{ V}$; $E^0(\text{S}_2\text{O}_8^{2-} / \text{SO}_4^{2-}) = E_2^0 = 2,01 \text{ V}$

CHAPITRE VI

CINETIQUE CHIMIQUE

1. Equations cinétiques
2. Méthodes expérimentales pour la détermination de l'ordre d'une réaction
3. Contrôle cinétique
4. Catalyse
5. Applications

Les deux caractéristiques de la réaction chimique sont, d'une part son aspect énergétique que décrit la thermodynamique, d'autre part sa vitesse dont l'étude fait l'objet de la cinétique chimique.

En effet, le temps n'intervient pas dans les études de thermochimie puisqu'on considère chaque fois les réactions dans des états d'équilibre. Le présent chapitre décrit l'aspect cinétique des réactions chimiques c'est-à-dire l'évolution des réactions chimiques au cours du temps

1. Equations cinétiques

A. Vitesse d'une réaction

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

$$v = \frac{d[M]}{dt} \quad i A + j B + \dots \rightarrow m M + n N + \dots$$

La vitesse de la réaction peut également être exprimée en fonction de l'un des réactifs. Cette fois, comme la concentration diminue au cours du temps, la dérivée est négative. Par convention, la vitesse d'une réaction étant toujours positive, un signe négatif doit être placé devant la dérivée.

$$v = - \frac{d[A]}{dt} = - \frac{i}{j} \cdot \frac{d[B]}{dt} = + \frac{i}{m} \cdot \frac{d[M]}{dt}$$

Exemple : Soit la réaction chimique : $N_2 (g) + 3 H_2 (g) \rightarrow 2 NH_3 (g)$

Imaginons que la concentration de NH_3 croisse de 10^{-3} M chaque seconde :

$$v = d[NH_3]/dt = 10^{-3} \text{ mol} \cdot l^{-1} \cdot s^{-1}.$$

La stœchiométrie de la réaction impose que chaque fois qu'une mole de NH_3 est formée, 1/2 mole de N_2 et 3/2 mole de H_2 doivent être consommées. La vitesse de la réaction exprimée pour N_2 sera donc :

$$v = - d [N_2]/dt = 0.5 \cdot d [NH_3]/dt = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot l^{-1} \cdot s^{-1}, \text{ et pour } H_2 :$$

$$v = - d [H_2]/dt = 1.5 \cdot d [NH_3]/dt = 3 \cdot d [N_2]/dt = 1.5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot l^{-1} \cdot s^{-1}.$$

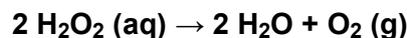
B. Vitesse instantanée

Lors de l'avancement d'une réaction, la vitesse tend à diminuer pour être finalement nulle quand tous les réactifs sont épuisés ou quand la réaction atteint un équilibre. Le calcul d'une vitesse moyenne $v = - \Delta[A] / \Delta t$ n'a de sens que pour une variation infinitésimale $\Delta t \rightarrow dt$. Seules des vitesse instantanées, donnée par la pente en valeur absolue) de la fonction

$[A] = f(t)$, soit la dérivée $d[A]/dt$, doivent être considérées.

Exemple :

Considérons la réaction de décomposition (dismutation) du peroxyde d'hydrogène:

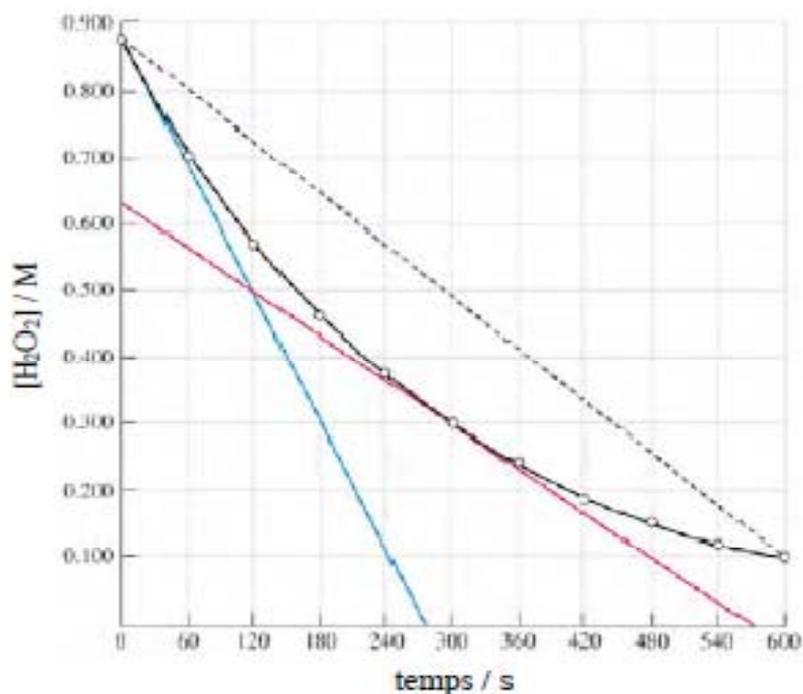


Les données reproduites sur le graphique ci-contre montrent qu'à $t = 0$ et $[\text{H}_2\text{O}_2] \cong 0.9 \text{ M}$, la vitesse de la réaction est de :

$$v = -d[\text{H}_2\text{O}_2]/dt \cong 3 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

A $t = 300 \text{ s}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]$ n'est plus que de 0.30 M , et la vitesse est tombée à :

$$v = -d[\text{H}_2\text{O}_2]/dt \cong 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$



C. Loi de vitesse

On appelle **loi de vitesse** la fonction mathématique reliant la vitesse de la réaction v , à la concentration des réactifs. Cette loi de vitesse est difficile à prévoir et doit en général être déterminée expérimentalement.

A température, pression et volume constants, la loi de vitesse est de la forme :

$$v = k \cdot [\text{A}]^\alpha \cdot [\text{B}]^\beta \cdot [\text{C}]^\gamma \cdot \dots$$

$[\text{A}]$, $[\text{B}]$ et $[\text{C}]$ sont les concentrations de réactifs. k est appelée la **constante de vitesse de la réaction**. Elle dépend en général de la température et de la pression.

Les dimensions de k dépendent des valeurs des exposants α , β , γ , ... On appelle **ordre partiel de la réaction** pour un réactif A, la valeur de l'exposant α . Celui-ci n'est pas forcément un nombre entier. Si la vitesse ne dépend pas de la concentration de l'un des réactifs, elle est dite d'ordre zéro par rapport à ce dernier.

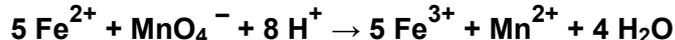
L'**ordre global de la réaction**, noté s , est la somme des exposants de la loi de vitesse et donc des ordres partiels de la réaction :

$$s = \alpha + \beta + \gamma + \dots$$

Dans l'exemple de la page précédente, les données expérimentales permettent de déduire que v est proportionnelle à la concentration $[\text{H}_2\text{O}_2]$. La loi de vitesse est donc: $v = k \cdot [\text{H}_2\text{O}_2]$. La réaction est dite d'ordre 1 ou "de premier ordre". Les unités de la constante de vitesse de premier ordre k sont évidemment $[\text{s}^{-1}]$.

D. Réactions élémentaires

L'expression d'une équation chimique ne fournit en général aucune indication quant au mécanisme détaillé de la réaction. La réaction d'oxydo-réduction suivante, par exemple, si elle se déroulait en une seule étape, impliquerait la rencontre simultanée de 14 ions :



Statistiquement, la probabilité que plus de 2 particules (atomes, molécules ou ions) entrent en collision simultanément est faible. Il est donc clair que la réaction globale de notre exemple, comme toute réaction complexe, doit correspondre à une succession de plusieurs étapes réactionnelles, dites élémentaires, n'impliquant au plus que 2 particules (voir, dans de rares cas, 3 particules) à la fois.

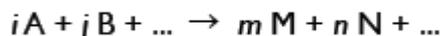
Le **mécanisme** d'une réaction complexe désigne alors la séquence de **réactions élémentaires** menant à l'achèvement de la transformation chimique globale.

Exemple : La réaction globale : $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2 + 3 \text{I}^- \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + 2 \text{Br}^- + \text{I}_3^-$ a pour mécanisme la séquence de réactions élémentaires :

1. $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2 + \text{I}^- \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4\text{Br}^- + \text{IBr}$
2. $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}^- \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{Br}^-$
3. $\text{IBr} + \text{I}^- \rightarrow \text{Br}^- + \text{I}_2$
4. $\text{I}_2 + \text{I}^- \rightarrow \text{I}_3^-$

E. Molécularité et ordre d'une réaction

La **molécularité** d'une réaction élémentaire est définie comme étant le nombre de particules (atomes, ions ou molécules) de réactifs qui participent à cette étape.



Dans une étape élémentaire, il faut nécessairement que tous les réactifs se rencontrent en même temps en un point de l'espace. Statistiquement, la molécularité est difficilement supérieure à 2.

La probabilité de trouver tous les réactifs en un point de l'espace est proportionnelle à la concentration de chacun des réactifs. Si i molécules d'un réactif A sont nécessaires, alors la concentration de ce réactif intervient à la puissance i . Il s'ensuit que les ordres partiels de la réaction élémentaire sont égaux aux coefficients stœchiométriques de la réaction; l'ordre global s est égal à leur somme.

$$v = k \cdot [A]^i \cdot [B]^j \cdot \dots \quad s = i + j + \dots$$

Comme la molécularité d'une réaction élémentaire est rarement supérieure à 2, l'ordre global s d'une telle réaction est généralement ≤ 2 . On distinguera ainsi les réactions **unimoléculaires** ($s = 1$) des réactions **bimoléculaires** ($s = 2$). On note que les produits n'interviennent pas dans l'expression de la loi de vitesse.

Dans une réaction complexe, il n'y a pas de relation entre l'ordre global de la réaction et sa molécularité.

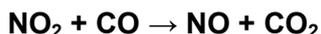
a) Etape cinétiquement déterminante

Dans un mécanisme réactionnel, les vitesses des différentes étapes élémentaires sont inégales. La vitesse globale d'une réaction complexe ne peut pas être supérieure à celle de son étape la plus lente. Cette étape limitante pour la vitesse de la réaction globale est dite **cinétiquement déterminante**.



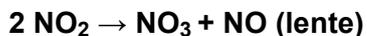
La détermination expérimentale de l'ordre d'une réaction complexe peut ainsi donner une information sur la molécularité de son étape cinétiquement déterminante et donc sur son mécanisme.

Exemple : On a déterminé expérimentalement pour la réaction en phase gazeuse :



une loi de vitesse de la forme : $v = k [\text{NO}_2]^2$

Il est donc raisonnable de penser que l'étape élémentaire cinétiquement déterminante implique 2 molécules de NO_2 et aucune de CO :



Une deuxième étape du mécanisme pourrait être dans ce cas :



b) Réactions d'ordre nul

Il est difficilement concevable que la vitesse d'une réaction soit indépendante de la concentration du réactif, puisque la vitesse doit être nulle quand le réactif est épuisé.

Des réactions d'ordre apparent 0 se rencontrent pourtant lorsque la concentration du réactif reste pratiquement constante lors de l'avancement de la réaction.

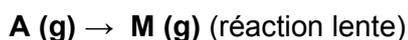
Si $[\text{A}]$ est grande, la concentration du réactif ne diminuera que peu au début de la réaction et on aura :

$$[\text{A}] = \text{cste} \quad \text{et} \quad v = k [\text{A}]^1 = k' = \text{cste}'$$

Même si l'ordre véritable de la réaction est bien de 1 dans ce cas, l'ordre apparent sera nul.

On parle alors de **dégénérescence de l'ordre réel** de la réaction.

Le même résultat est obtenu lorsque le réactif fait l'objet d'un équilibre de phase rapide, préalable à la réaction. Considérons, par exemple, la décomposition d'un composé gazeux A (g) produit par la sublimation d'un solide A (s) :



La loi de vitesse réelle sera de premier ordre : $v = k \cdot [\text{A (g)}]$

La constante d'équilibre de la sublimation, donnée par $K_c = [\text{A (g)}] / [\text{A (s)}] = [\text{A (g)}]$, imposera cependant : $v = k \cdot [\text{A (g)}] = k \cdot K_c = \text{cste}$, correspondant de nouveau à une loi de vitesse d'ordre apparent nul.

c) Réaction de premier ordre

Soit une loi de vitesse de premier ordre :

$$v = - \frac{d[\text{A}]}{dt} = k \cdot [\text{A}]$$

En séparant les variables et en intégrant entre $t = 0$ et t , on obtient :

$$\int_0^t \frac{1}{[A]} d[A] = -k \int_0^t dt = -k \cdot t$$

Comme la primitive :

$$\int \frac{1}{x} = \ln |x|$$

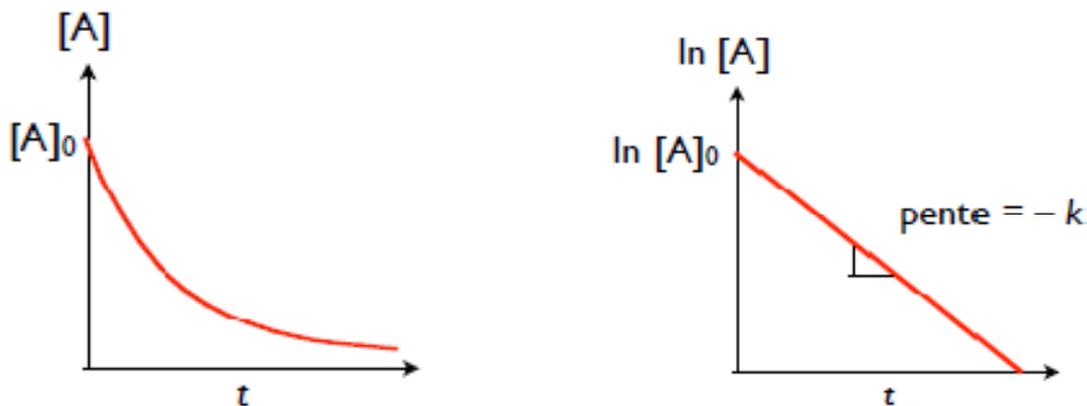
on aura au final :

$$\ln [A]_t - \ln [A]_0 = \ln \frac{[A]_t}{[A]_0} = -k \cdot t$$

ou encore :

$$\underline{[A]_t = [A]_0 \cdot \exp(-k \cdot t)}$$

La concentration $[A]$ décroît exponentiellement avec le temps. En reportant $\ln [A] = f(t)$, on doit obtenir une droite de pente $-k [s^{-1}]$.



- **Temps de demi-réaction $t_{1/2}$** :

Le **temps de demi-réaction** est le temps nécessaire à faire décroître la concentration d'un réactif de moitié.

A partir du résultat de la page précédente, on peut écrire, en remplaçant $[A]_t$ par $[A]_0 / 2$ et t par $t_{1/2}$:

$$\ln \frac{[A]_0}{2} - \ln [A]_0 = -kt$$

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \approx \frac{0.693}{k}$$

Pour les réactions d'ordre 1, le temps de demi-réaction est indépendant de la concentration initiale.

d) Réaction de deuxième ordre

Soit une loi de vitesse de deuxième ordre de la forme :

$$v = - \frac{d[A]}{dt} = k \cdot [A]^2$$

En séparant les variables et en intégrant entre $t = 0$ et t , on obtient :

$$\int_0^t \frac{1}{[A]^2} d[A] = -k \int_0^t dt = -k \cdot t$$

Comme la primitive :

$$\int \frac{1}{x^2} = -\frac{1}{x}$$

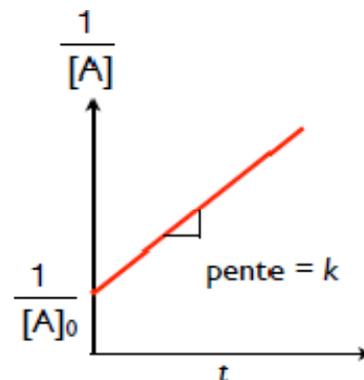
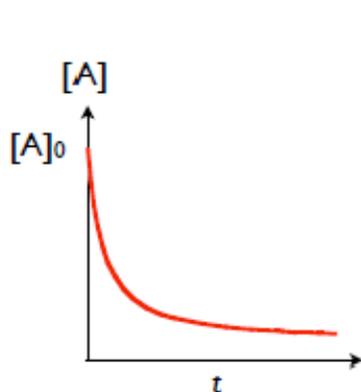
on aura au final :

$$\frac{1}{[A]_0} - \frac{1}{[A]_t} = -k \cdot t$$

ou encore :

$$\underline{\underline{\frac{1}{[A]_t} = \frac{1}{[A]_0} + k \cdot t}}$$

En reportant $\frac{1}{[A]} = f(t)$, on doit obtenir une droite de pente k [$\text{mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{s}^{-1}$].



- **Temps de demi-réaction $t_{1/2}$** : Quand $t = t_{1/2}$:

$$[A] = \frac{[A_0]}{2} \quad \text{et} \quad t_{1/2} = \frac{1}{k[A]_0}$$

Pour les réactions d'ordre 2, le temps de demi-réaction dépend inversement de la concentration initiale.

e) Réaction d'ordre n

Une réaction de n -ième ordre par rapport à l'un des réactifs A obéit à la loi de vitesse :

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]^n$$

L'équation intégrée donne, sauf pour $n = 1$:

$$k = \frac{1}{(n-1)t} \left\{ [A]^{1-n} - [A]_0^{1-n} \right\}$$

et :

$$t_{1/2} = \frac{1}{k(n-1)} \left\{ \frac{1}{2^{1-n}} - 1 \right\} [A]_0^{1-n}$$

La constante de vitesse s'exprime par en mole¹⁻ⁿ. litreⁿ⁻¹.unité de temps⁻¹.

f) Réactions de pseudo-premier ordre

La dégénérescence de l'ordre réel de la réaction peut également affecter une réaction de deuxième ordre. Imaginons une réaction entre un réactif A et un second réactif B; ce dernier étant présent en grande quantité.

$$v = k' \cdot [A] \quad \text{avec} \quad k' = k \cdot [B] \text{ [s}^{-1}\text{]}$$

L'ordre apparent de la réaction n'est plus que de 1 et la réaction est dite de **pseudo-premier ordre**. Cette situation est typiquement rencontrée lorsque l'un des réactifs est le solvant :



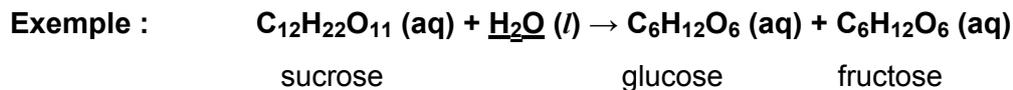
une loi de vitesse de deuxième ordre (ordre global = 2) sera donnée par :

$$v = k \cdot [A] \cdot [B] \quad \text{avec} \quad k \text{ [mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{s}^{-1}\text{]}$$

Si la réaction se produit en une seule étape élémentaire :

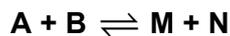
Si la concentration en B est très supérieure à celle de A (d'un facteur 100, par exemple), [B] sera pratiquement la même à la fin de la réaction, lorsque tout le réactif A aura été

consommé. [B] peut alors être considérée comme constante durant la réaction et sa valeur peut être incorporée dans la constante de vitesse :



g) Réactions équilibrées

Un équilibre chimique dynamique est atteint lorsqu'une réaction et sa réaction inverse ont la même vitesse en valeur absolue. Soit par exemple la réaction réversible :



Si les deux réactions inverses sont des étapes élémentaires, les lois de vitesse des réactions (1) et (2) seront respectivement :



On peut alors écrire la constante d'équilibre de la réaction réversible :

$$K_c = \frac{[\text{M}] \cdot [\text{N}]}{[\text{A}] \cdot [\text{B}]} = \frac{v_2 \cdot k_1}{k_2 \cdot v_1}$$

A l'équilibre, la vitesse apparente globale de la réaction est nulle :

$$-\frac{d[\text{A}]}{dt} = -\frac{d[\text{B}]}{dt} = \frac{d[\text{M}]}{dt} = \frac{d[\text{N}]}{dt} = 0 \quad \Rightarrow \quad v_1 = v_2$$

d'où finalement :

$$K_c = \frac{k_1}{k_2}$$

2. Méthodes expérimentales pour la détermination de l'ordre d'une réaction

Les ordres partiels sont seuls accessibles à des mesures expérimentales.

A. Méthode d'isolement d'Ostwald

Si l'on place le réactif A auquel on s'intéresse en présence d'un grand excès des autres réactifs, on peut considérer que la concentration de ces derniers demeure constante, la seule variable est alors la concentration de A. On peut donc déterminer l'ordre partiel de la réaction par rapport un constituant A d'après les équations de vitesse obtenues par les méthodes indiquées par la suite.

a) Méthode par intégration

Soit a ou $[A]_0$ la concentration initiale de A .

$(a - x)$ ou $[A]$ la concentration de A à l'instant t .

$$\text{On a alors : } v = -\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d(a-x)}{dt} = \frac{dx}{dt} = k(a-x)^n$$

Des essais successifs à température constante permettent d'obtenir différentes valeurs de $[A]$ pour différents temps t .

t	t_0	t_1	t_2	t_3	t_4	t_5
$[A]$	$[A]_0$	$[A]_1$	$[A]_2$	$[A]_3$	$[A]_4$	$[A]_5$	

On cherche ensuite parmi les formes intégrées en haut ($n = 0, 1, 2, \dots$) celle qui convient aux valeurs expérimentales trouvées.

b) Méthode différentielle (Van't Hoff)

En utilisant les résultats expérimentaux, on trace la courbe $[A] = f(t)$ et on détermine graphiquement l'angle que fait la tangente à cette courbe avec l'axe des temps (tg θ mesure la vitesse de la réaction) :

$$v = \frac{d[A]}{dt}$$

Si la réaction est d'ordre n quelconque, on a :

$$v = k[A]^n$$

ou :

$$v = n \log [A] + \log k$$

On trace la courbe $\log v = f(\log [A])$. La pente de cette droite donne immédiatement l'ordre partiel n que l'on cherche à obtenir.

B. Méthode des temps de demi-réaction

On détermine, pour deux concentrations initiales distinctes du réactif auquel on s'intéresse, le temps qu'exige la disparition d'une même proportion de celui-ci.

On mesurera par exemple le temps nécessaire pour passer de la concentration initiale $[A]_0$ à

la concentration $[A] = \frac{[A]_0}{2}$. C'est le temps de demi-réaction $t_{1/2}$.

Pour deux expériences données, les valeurs de $[A]_0$ et de $t_{1/2}$ doivent fournir la même valeur de k si l'on applique la relation correspondante à l'ordre de la réaction, ou encore satisfaite

la relation entre le temps de demi-réaction t_1 et t_2 mesurés pour des concentrations initiales $[A]_{0,1}$ et $[A]_{0,2}$.

C. Mesure des variations de concentrations

Comment détermine-t-on expérimentalement les variations de concentrations des réactifs ou des produits au cours du temps ?

Il existe plusieurs méthodes. Le choix d'une méthode dépend de sa commodité et de la réaction utilisée.

Parmi ces méthodes, on citera les deux suivantes les plus courantes :

a) La spectrophotométrie

Entre l'intensité incidente I_0 et l'intensité transmise, il existe la relation :

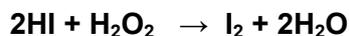
$$I = I_0 e^{-k_\lambda c l} \quad (\text{loi de Beer-Lambert})$$

k_λ : le coefficient d'absorption ;

c : concentration ;

l : longueur de la cellule traversée.

Par un dosage colorimétrique, on pourra suivre, par exemple, la formation de l'iode coloré lors de la réaction :



La densité optique : $\text{Log } I_0/I = k_\lambda c l$ est directement proportionnelle à la concentration de la substance.

Pour que les résultats soient valables, il faut que, pour une longueur d'onde déterminée, une seule substance absorbe.

b) les dosages chimiques

Deux méthodes sont possibles :

- Lors d'une même expérience, on effectue plusieurs prises d'essai à différents instants et on dose à chaque fois la partie prélevée ;
- On fait une série de réactions dans les mêmes conditions initiales et on dose le mélange à différents instants en arrêtant brutalement la réaction au moment du dosage.

Si par exemple, la température de réaction est élevée, on arrête la réaction par refroidissement brusque.

L'une et l'autre méthode nécessitent une grande rapidité d'exécution. Les prélèvements effectués dans la première méthode ne doivent pas altérer les concentrations des réactifs dans le volume restant.

Citons encore, les mesures d'indice de réfraction, les mesures calorimétriques et les mesures de conductivité électrique, etc...

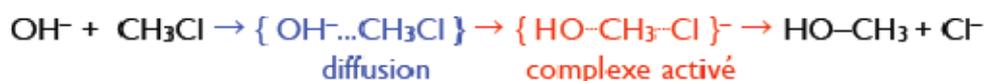
3. Contrôle cinétique

A. Le complexe activé

La réorganisation des réactifs après leur rencontre aboutit à une nouvelle configuration des particules des réactifs, appelée **complexe activé**. Ce complexe activé est par essence très instable et ne peut pas être isolé chimiquement.

Exemple :

Dans notre dernier exemple, le complexe activé est représenté par le complexe de rencontre $\{\text{OH}^- \dots \text{CH}_3\text{Cl}\}$ après réorganisation :



La succession des étapes menant à une réaction élémentaire $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{P}$ doit donc être complétée par un processus supplémentaire :

- (1) $\text{A} + \text{B} \rightarrow \{\text{A} \dots \text{B}\}$ diffusion et rencontre de A et B
- (2) $\{\text{A} \dots \text{B}\} \rightarrow \{\text{A} \dots \text{B}\}^\ddagger$ réorganisation (activation) du complexe de rencontre
- (3) $\{\text{A} \dots \text{B}\}^\ddagger \rightarrow \text{P}$ formation des produits

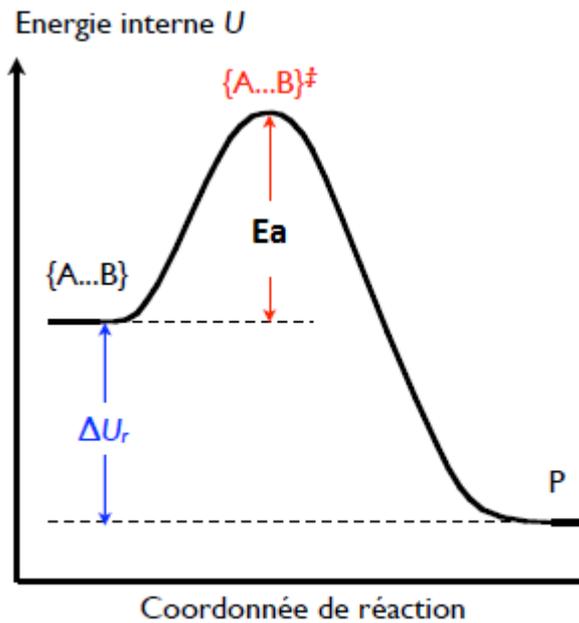
Dans un tel schéma, c'est évidemment l'étape la plus lente qui sera cinétiquement déterminante. L'étape (3) est toujours extrêmement rapide. La cinétique globale de la réaction, par conséquent, sera soit déterminée par l'étape (1), et on parlera alors de cinétique contrôlée par la diffusion des réactifs, soit elle sera déterminée par l'étape (2) de formation du complexe activé, et on parlera alors de cinétique contrôlée par l'activation.

B. Energie d'activation

La réorganisation des réactifs dans le complexe de rencontre pour former le complexe activé requière une certaine quantité d'énergie, appelée **énergie d'activation** E_a . Cette énergie correspond à un accroissement de l'énergie interne U des réactifs par rapport à celle caractérisant leur configuration la plus stable.

On peut comprendre la cinétique d'une réaction contrôlée par l'activation par le fait que cette dernière se heurte à une barrière énergétique s'opposant à son accomplissement. La hauteur de la barrière, représentée par l'énergie d'activation, est *a priori* indépendante de la thermodynamique de la réaction (ΔU_r , ΔH_r ou ΔG_r).

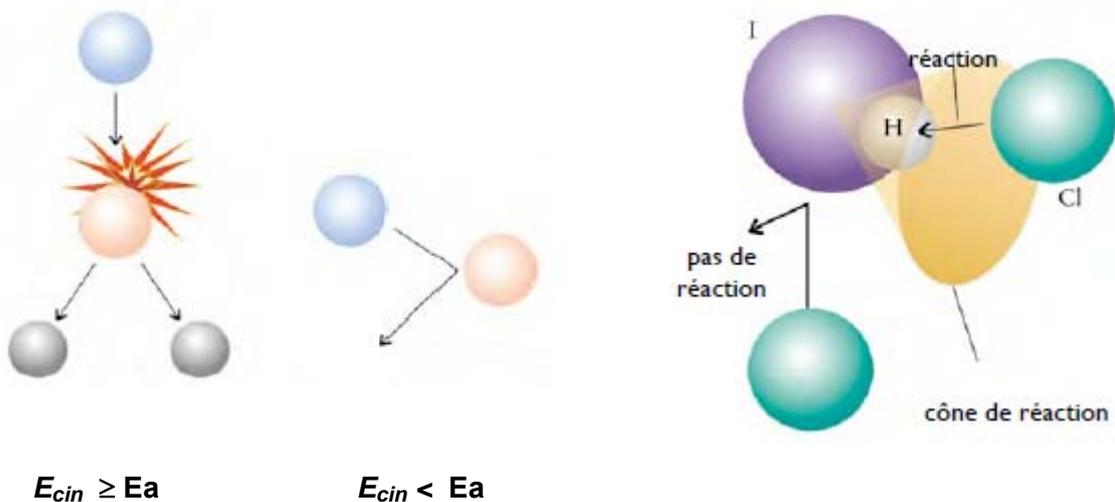
Plus l'énergie d'activation E_a sera grande, et plus la réaction sera lente.



C. Théorie des collisions

L'énergie interne de petites particules réagissant en phase gazeuse est essentiellement contenue dans leur énergie cinétique. Dans ces conditions, la **théorie des collisions** postule qu'une réaction n'a lieu entre deux réactifs que lorsque les particules se percutent avec une énergie cinétique minimale $E_{cin} \geq E_a$. Lorsque l'énergie cinétique est insuffisante, les particules rebondissent sans modification.

L'énergie n'est pas le seul critère de succès d'une collision. L'orientation relative des réactifs joue également un rôle. La probabilité que la collision se fasse dans des conditions favorables doit donc elle aussi être prise en compte.



D. Loi d'Arrhenius

La *loi d'Arrhenius* est une retranscription de la relation dérivée de la distribution de Boltzmann pour une mole de réactif. La loi relie la constante de vitesse k d'une réaction à l'énergie d'activation E_a et à la température :

$$k = A \cdot e^{-E_a / (R \cdot T)} \quad \text{ou} \quad \ln k = \ln A - \frac{E_a}{R \cdot T}$$

R est la constante des gaz parfaits = $8.315 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$. Le facteur de proportionnalité A est appelé **facteur de fréquence** (ou **pré-exponentiel**). Ce facteur tient compte de la probabilité de formation du complexe activé pour des réactifs possédant l'énergie E_a et de celle que ce complexe aboutisse à une réaction menant aux produits. Pour les réactions bimoléculaires, le facteur de fréquence A englobe également la constante de vitesse de diffusion k_{diff} des réactifs l'un vers l'autre.

Les valeurs de l'énergie d'activation s'étendent sur un très large domaine, de pratiquement $E_a = 0$ pour certaines réactions radicalaires en phase gazeuse à près de $400 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Pour une réaction unimoléculaire, la valeur du facteur de fréquence A est typiquement de l'ordre de 10^{12} à 10^{17} s^{-1} . Pour une réaction bimoléculaire, A ne peut pas être supérieur à k_{diff} et est donc compris entre $\sim 10^{10}$ et $5 \cdot 10^{11} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{s}^{-1}$.

Dans l'exemple de notre réaction : $\text{OH}^- + \text{CH}_3\text{Cl} \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{Cl}^-$

on a : $E_a = 100 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $A = 4 \cdot 10^{11} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{s}^{-1}$

- **Dépendance de la température**

La loi d'Arrhenius peut être écrite sous la forme :

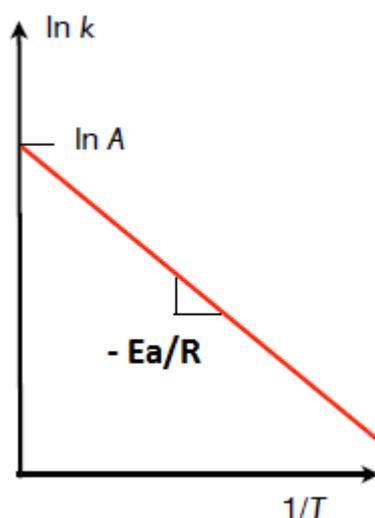
$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T}$$

En reportant sur un graphe $\ln k = f(1/T)$, on s'attend donc à trouver une droite d'ordonnée à l'origine $\ln A$ et de pente $-E_a / R$.

Une augmentation de la température de T_1 à T_2 entraînera une augmentation de la constante de vitesse de k_1 à k_2 , telle que :

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

Pour $E_a = 100 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, on calcule ainsi que k , et donc la vitesse de la réaction, double lorsqu'on passe de $T_1 = 298 \text{ K}$ à $T_2 = 303 \text{ K}$. L'augmentation de T de 25°C à 100°C (373 K), pour une même valeur de E_a , augmentera la vitesse de la réaction d'un facteur $3.4 \cdot 10^3$. Une diminution de la température de 25°C à -18°C (255 K) devrait de même diminuer la vitesse d'un facteur $\sim 10^3$.



- **Exemples de valeurs numériques**

Constantes de vitesse et paramètres d'Arrhénius pour quelques réactions

Réactions contrôlées par la diffusion	$k \text{ [mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{s}^{-1}\text{]}$
$\text{H}_3\text{O}^+ (\text{aq}) + \text{OH}^- (\text{aq}) \rightarrow 4 \text{H}_2\text{O} (\text{l})$	$1.4 \cdot 10^{11}$
$\text{H}_3\text{O}^+ (\text{aq}) + \text{F}^- (\text{aq}) \rightarrow \text{HF} (\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} (\text{l})$	$1.0 \cdot 10^{11}$
$\text{H}_3\text{O}^+ (\text{aq}) + \text{HS}^- (\text{aq}) \rightarrow \text{H}_2\text{S} (\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} (\text{l})$	$7.5 \cdot 10^{10}$
$\text{H}_3\text{O}^+ (\text{aq}) + \text{N}(\text{CH}_3)_3 (\text{aq}) \rightarrow \text{H}_2\text{O} (\text{l}) + \text{HN}(\text{CH}_3)_3^+ (\text{aq})$	$2.6 \cdot 10^{10}$
$\text{H}_3\text{O}^+ (\text{aq}) + \text{CuOH}^+ (\text{aq}) \rightarrow \text{Cu}^{2+} (\text{aq}) + 2 \text{H}_2\text{O} (\text{l})$	$1.0 \cdot 10^{10}$
$\text{H}_3\text{O}^+ (\text{aq}) + (\text{NH}_3)_5\text{CoOH}^{2+} (\text{aq}) \rightarrow (\text{NH}_3)_5\text{CoH}_2\text{O}^{2+} (\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} (\text{l})$	$4.8 \cdot 10^9$

Réactions contrôlées par l'activation	$A \text{ [(mol}^{-1} \cdot \text{l) s}^{-1}\text{]}$	$\Delta U^\ddagger \text{ [kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\text{]}$
$\text{O} \cdot (\text{g}) + \text{N}_2 (\text{g}) \rightarrow \text{NO} (\text{g}) + \text{N} \cdot (\text{g})$	$1.0 \cdot 10^{11}$	315
$2 \text{N}_2\text{O} (\text{g}) \rightarrow 2 \text{N}_2 (\text{g}) + \text{O}_2 (\text{g})$	$7.9 \cdot 10^{11}$	250
$2 \text{N}_2\text{O}_5 (\text{g}) \rightarrow 4 \text{NO}_2 (\text{g}) + \text{O}_2 (\text{g})$	$4.9 \cdot 10^{13}$	103
$\text{NO} (\text{g}) + \text{Cl}_2 (\text{g}) \rightarrow \text{NOCl} (\text{g}) + \text{Cl} (\text{g})$	$4.0 \cdot 10^9$	85
$\text{CH}_3 \cdot (\text{g}) + \text{CH}_3 \cdot (\text{g}) \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 (\text{g})$	$2.0 \cdot 10^{10}$	0
$\text{C}_2\text{H}_5\text{Br} + \text{OH}^- (\text{aq}) \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} (\text{aq}) + \text{Br}^- (\text{aq})$	$4.3 \cdot 10^{11}$	89.5
saccharose (aq) + $\text{H}_2\text{O} \rightarrow$ glucose (aq) + fructose (aq)	$1.5 \cdot 10^{15}$	107.9

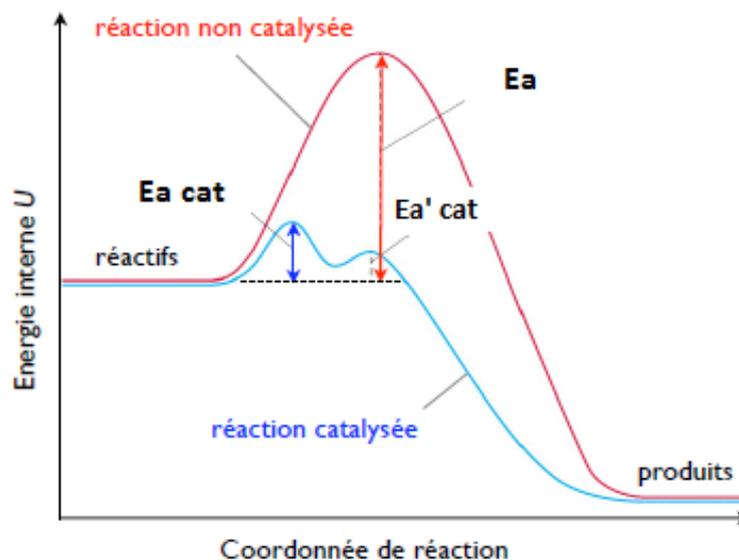
4. Catalyse

A. Catalyseur d'une réaction

Un **catalyseur** est une substance qui accroît la vitesse d'une réaction sans être elle-même consommée par la réaction. Le catalyseur accélère la réaction en offrant une autre voie ou un autre mécanisme pour passer des réactifs aux produits. Cette nouvelle voie est caractérisée par une énergie d'activation inférieure à celle de la voie originale.

Un catalyseur est dit **homogène** s'il se trouve dans la même phase que les réactifs.

Un catalyseur est dit **hétérogène** s'il se trouve dans une autre phase. Les catalyseurs hétérogènes les plus courants sont des solides finement divisés ou poreux utilisés dans des réactions en phase gazeuse ou liquide. Ils sont finement divisés pour offrir la plus grande surface possible à l'adsorption des réactifs.



B. Catalyse homogène

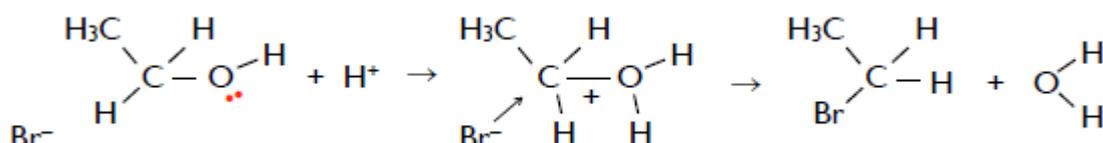
Un catalyseur agit généralement en se liant à l'un ou plusieurs des réactifs. Cette nouvelle liaison chimique, plus ou moins forte, induit une réorganisation nucléaire et électronique des molécules de réactifs. Celle-ci peut, dans les cas favorables, diminuer l'énergie nécessaire à la formation d'un complexe activé et donc accélérer la réaction.

Exemple 1 :

- Catalyse acide

Les acides agissent comme catalyseur dans nombre de réactions. En se liant à un site basique, un proton H^+ , ou un autre acide de Lewis, peut tellement déformer l'arrangement des électrons qu'il peut faciliter une attaque subséquente par un réactif.

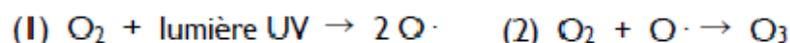
La conversion d'un alcool en un halogénure organique, par exemple, est catalysée par les ions H^+ . La protonation du groupe $-OH$ transfère une partie de la densité électronique portée par l'atome de carbone voisin vers l'atome d'oxygène. Ce réarrangement électronique facilite une attaque par un ion halogénure sur le carbone. En même temps, il affaiblit la liaison $C-O$ en favorisant sa rupture lors de la réaction de substitution :



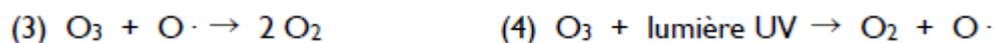
Exemple 2 :

Décomposition de l'ozone stratosphérique

Dans la stratosphère (au delà de 10 km d'altitude), l'ozone O_3 est formé par la dissociation *photochimique* de l'oxygène sous l'effet de la lumière ultra-violette (UV) :

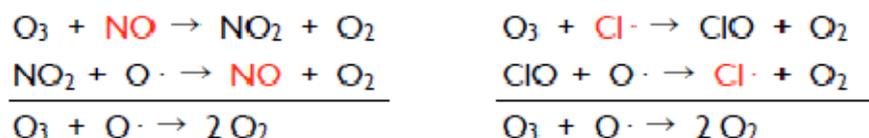


L'ozone se décompose naturellement en oxygène par réaction avec les atomes $O \cdot$ et en absorbant fortement à son tour la lumière UV :



Il résulte de ces réactions une concentration stationnaire d'ozone stratosphérique qui protège la surface de la Terre du rayonnement ultra-violet nocif.

Cet équilibre est toutefois perturbé par des espèces chimiques provenant de l'activité humaine, telles que les molécules de NO et les atomes de chlore $Cl \cdot$, entre autres, qui *catalysent* la réaction de décomposition de l'ozone (3) :

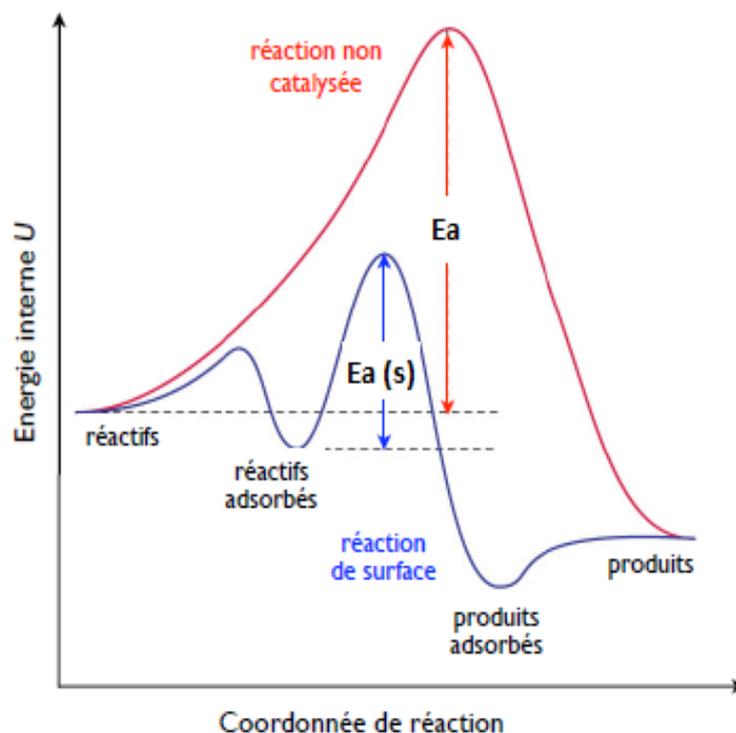


Les atomes de chlore $Cl \cdot$ sont particulièrement efficaces comme catalyseur de la décomposition de O_3 . Ces atomes proviennent essentiellement de la décomposition photochimique, par la lumière UV, des hydrocarbures fluoro-chlorés (CFC, fréons) utilisés intensément, jusqu'à leur interdiction par le protocole de Montréal en 1987.

C. Catalyse hétérogène

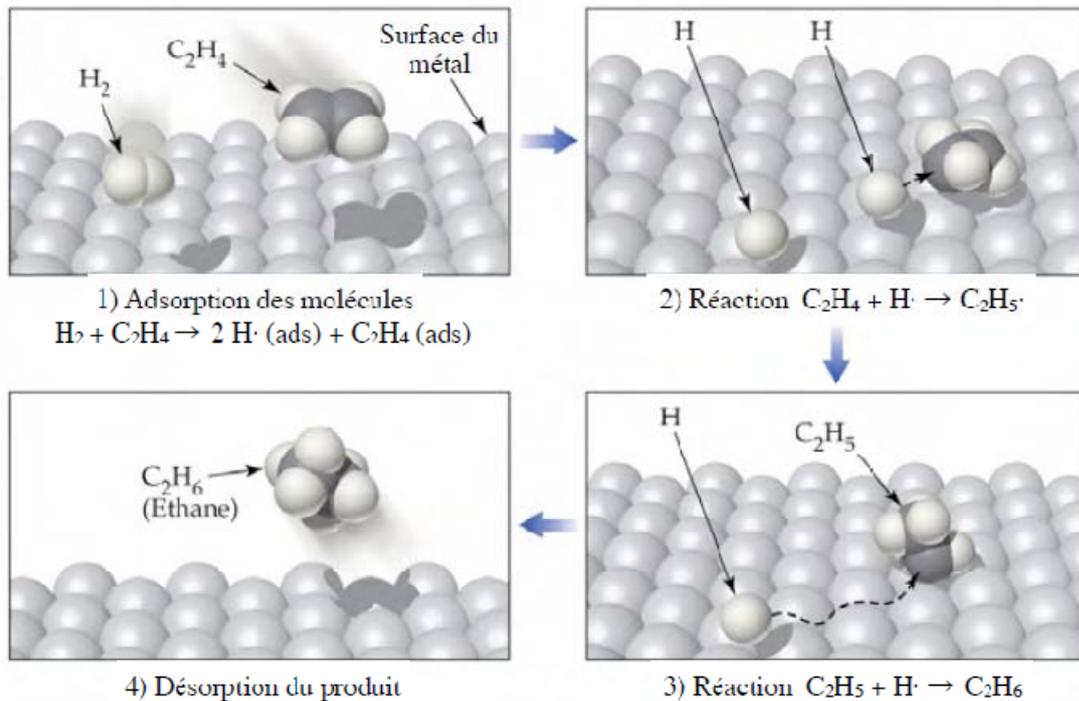
Dans le cas d'un catalyseur solide en phase liquide ou gazeuse, les réactifs diffusent jusqu'à la surface du catalyseur à laquelle ils se lient plus ou moins fortement. On dit alors que les réactifs sont **adsorbés** à la surface du solide.

La nature de l'interaction entre les molécules adsorbées et la surface peut être purement physique (interaction électrostatique entre des ions et une surface chargée, par exemple). Toutefois, si l'interaction est plus forte et implique la formation de liaisons chimiques entre les réactifs et la surface, les molécules voient leur configuration nucléaire et électronique changer. L'énergie d'activation nécessaire à la réorganisation et à la formation du complexe activé d'une réaction peut donc être diminuée notablement.



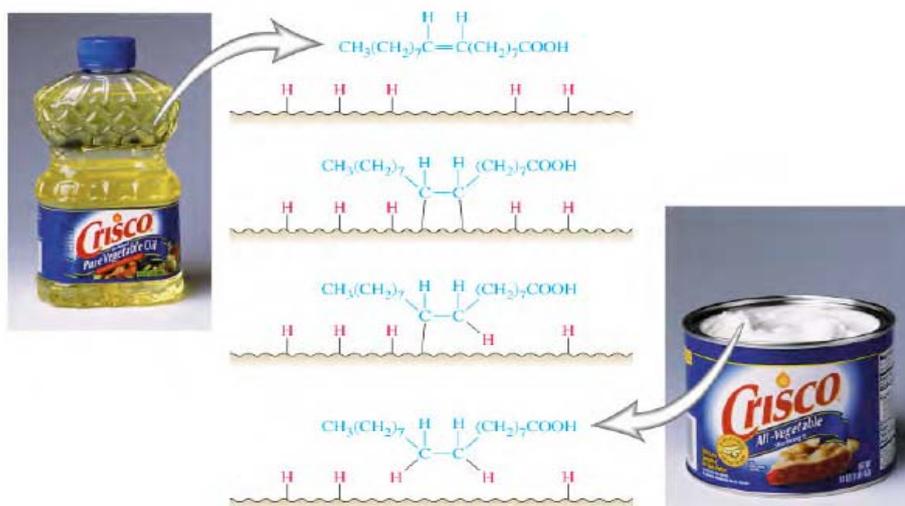
D. Hydrogénation catalytique

Un des exemples les plus marquants de catalyse hétérogène est l'hydrogénation des composés organiques insaturés. La réaction $\text{H}_2 + \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6$ est tellement lente qu'on ne peut pas la mesurer à $T < 200^\circ\text{C}$ en phase gazeuse, mais elle s'accomplit aisément à la surface de métaux comme **Ni**, **Pt**, ou **Pd**, sur lesquels les molécules H_2 s'adsorbent en se dissociant en atomes H^\cdot beaucoup plus réactifs.



a) Hydrogénation catalytique des acides gras

Les acides gras sont des acides carboxyliques à chaîne carbonée plus ou moins longue (de 4 à 18!atomes de carbone pour les plus courants). Ils diffèrent également entre eux par le type de liaisons qui réunissent leurs atomes de carbone!: on dit qu'ils sont saturés lorsqu'ils ne contiennent que de simples liaisons carbone-carbone et insaturés lorsqu'ils comptent au moins une double liaison. A température ordinaire, les acides gras insaturés sont liquides (huiles) et les acides gras saturés sont solides (graisses). Des huiles peuvent être transformées en graisses par hydrogénation catalytique. Cette opération est utilisée pour obtenir les margarines à partir d'huiles végétales.

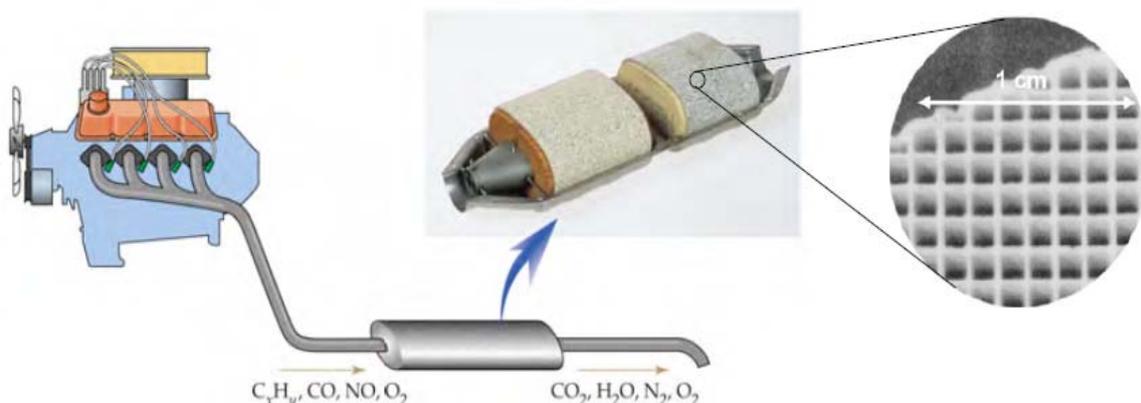


b) Pot catalytique

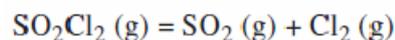
Les gaz d'échappement des moteurs à explosion contiennent des hydrocarbures non brûlés (HC : 0.5 - 1%), du monoxyde de carbone (CO : 0.1-6%) et des oxydes d'azote (NOx : 0.04 - 0.4 %). Leur conversion en gaz non toxiques se fait sur des particules de Rh et de Pd (env. 2 g), dispersées sur une grille d'alumine.

- (1) $2 \text{CO (g)} + \text{O}_2 \text{(g)} \rightarrow 2 \text{CO}_2 \text{(g)}$
- (2) $\text{HC (g)} + \text{O}_2 \text{(g)} \rightarrow \text{CO}_2 \text{(g)}, \text{H}_2\text{O (g)}$
- (3) $2 \text{CO (g)} + 2 \text{NO (g)} \rightarrow 2 \text{CO}_2 \text{(g)} + \text{N}_2 \text{(g)}$
- (4) $\text{HC (g)} + \text{NO (g)} \rightarrow \text{CO}_2 \text{(g)}, \text{N}_2 \text{(g)}, \text{H}_2\text{O (g)}$
- (5) $\text{CO (g)} + \text{H}_2\text{O (g)} \rightarrow \text{CO}_2 \text{(g)} + \text{H}_2 \text{(g)}$
- (6) $2 \text{NO (g)} + 2 \text{H}_2 \text{(g)} \rightarrow \text{N}_2 \text{(g)} + 2 \text{H}_2\text{O (g)}$

Pour le bon fonctionnement du système, un apport suffisant en oxygène est critique.

**5. Applications****Exercice N°1: Décomposition du chlorure de sulfuryle**

Le chlorure de sulfuryle se décompose en phase gazeuse à **320 °C** suivant la réaction d'équation :



Afin d'étudier cette réaction, une certaine quantité de chlorure de sulfuryle est introduite dans un récipient de volume **V** constant, maintenu à **320 °C**. On mesure alors la pression totale **p** dans le récipient en fonction du temps, ce qui conduit aux résultats suivants :

<i>t</i> (s)	0	100	210	250	350	380	450
<i>p</i> (kPa)	51,9	62,8	72,2	74,6	80,0	82,6	85,0

- 1) Soit x_V l'avancement volumique de la dissociation du chlorure de sulfuryle. Exprimer la pression totale p en fonction de x_V de p_0 et de T .
- 2) Tracer la courbe donnant p en fonction du temps. Déterminer graphiquement la vitesse volumique initiale de la réaction, puis en déduire les vitesses volumiques de formation de SO_2 et de SO_2Cl_2 à cet instant.

Solution:

- 1) Faisons un bilan de matière pour les différents participants à la réaction.

corps	SO_2Cl_2	SO_2	Cl_2	total gaz
quantité à $t = 0$	n_0	0	0	n_0
quantité à t	$n_0 - x$	x	x	$n_0 + x$

La quantité totale de gaz est $(n_0 + x)$ car :

$$\sum_{i, \text{ gaz}} \nu_i = 1.$$

D'après l'équation d'état des gaz parfaits :

$$p = (n_0 + x) \cdot \frac{R \cdot T}{V} = p_0 + x_V \cdot R \cdot T$$

- 2) La pente de la tangente à l'origine à la courbe $p(t)$ est égale à $0,12 \text{ kPa} \cdot \text{s}^{-1}$.

Pour passer à la vitesse volumique v_0 , il suffit de diviser ce résultat par le produit $R \cdot T$. On obtient ainsi la vitesse volumique en $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ car l'unité de volume du système international d'unités est le mètre cube et non le litre. Pour obtenir les unités usuelles en Chimie, il faut diviser le résultat par 10^3 , puisque $1 \text{ m}^3 = 10^3 \text{ L}$:

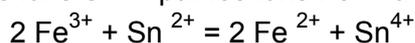
$$v_{f \text{SO}_2} = + \frac{dx_V}{dt}, \text{ alors que } v_{f \text{SO}_2\text{Cl}_2} = - \frac{dx_V}{dt}$$

Donc :

$$v_{f \text{SO}_2} = -v_{f \text{SO}_2\text{Cl}_2} = 24 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

Exercice N°2: Oxydation des ions étain (II) par les ions fer (III)

- 1) L'oxydation des ions Sn^{2+} par les ions Fe^{3+} a pour équation :



L'expérience montre que cette réaction est totale et que sa vitesse est de la forme :

$$v = k \cdot [\text{Fe}^{3+}]^a \cdot [\text{Sn}^{2+}]^b$$

Différentes expériences montrent que :

- en présence d'un grand excès d'ions Fe^{3+} , le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ est indépendant de la concentration initiale en ions étain $[\text{Sn}^{2+}]_0$;
- en revanche, si on réalise des mélanges stœchiométriques, $t_{1/2}$ varie avec $[\text{Sn}^{2+}]_0$ selon :

$[\text{Sn}^{2+}]_0$	C	$1,50 C$	$2,00 \cdot C$	$3,00 \cdot C$
$t_{1/2}$	θ	$0,44 \cdot \theta$	$0,25 \cdot \theta$	$0,11 \cdot \theta$

Déduire de ces renseignements les valeurs de a et b .

2) Comment varie, en fonction de la concentration initiale $[\text{Fe}^{3+}]_0$, le temps de demi-réaction dans des mélanges où les ions Sn^{2+} sont en grand excès ?

Solution:

1) - En présence d'un grand excès d'ions Fe^{3+} , il y a dégénérescence de l'ordre par rapport à ces ions ; alors :

$$v = k \cdot [\text{Fe}^{3+}]^a \cdot [\text{Sn}^{2+}]^b$$

$$v \approx k \cdot [\text{Fe}^{3+}]_0^a \cdot [\text{Sn}^{2+}]^b = k_{\text{app}} \cdot [\text{Sn}^{2+}]^b$$

$t_{1/2}$ est donc le temps de demi-réaction pour les ions Sn^{2+} ; $t_{1/2}$ étant indépendant de la concentration initiale $[\text{Sn}^{2+}]_0$, la réaction est donc du premier ordre par rapport aux ions Sn^{2+} .

- L'utilisation de mélanges stœchiométriques c'est-à-dire tels que $[\text{Fe}^{3+}]_0 = 2 [\text{Sn}^{2+}]_0$, permet d'écrire v sous la forme :

$$v = k \cdot [\text{Fe}^{3+}]^a \cdot [\text{Sn}^{2+}]^b = k \cdot 2^a \cdot [\text{Sn}^{2+}]^{a+1}$$

La représentation graphique de $\ln(t_{1/2})$ en fonction de $\ln([\text{Sn}^{2+}]_0)$ fournit une droite de pente : -2 .

Or, d'après la relation générale (donnée dans le cours pour n -ième ordre) cette pente doit être égale à $1 - (1 + a)$. On en déduit $a = 2$.

La réaction est donc du premier ordre par rapport aux ions Sn^{2+} et du second ordre par rapport aux ions Fe^{3+} .

Remarque : Les ordres partiels sont ici égaux aux nombres stœchiométriques, mais cette égalité est tout à fait exceptionnelle.

2) En présence d'un grand excès d'ions Sn^{2+} , il y a dégénérescence de l'ordre par rapport aux ions Sn^{2+} ; alors :

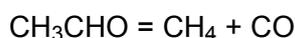
$$v = k \cdot [\text{Fe}^{3+}]^2 \cdot [\text{Sn}^{2+}]$$

$$v \approx k \cdot [\text{Fe}^{3+}]_0^2 \cdot [\text{Sn}^{2+}]_0 = k'_{\text{app}} \cdot [\text{Fe}^{3+}]^2$$

La réaction étant du second ordre par rapport aux ions Fe^{3+} , $t_{1/2}$, temps de demi-réaction pour les ions Fe^{3+} , est inversement proportionnel à la concentration initiale $[\text{Fe}^{3+}]_0$.

Exercice N°3: Constante de vitesse de la pyrolyse de l'éthanal

La pyrolyse de l'éthanal selon l'équation :



est une réaction d'ordre courant égal à 2 :

$$v = k(T) \cdot [\text{CH}_3\text{CHO}]^2$$

k a été mesurée entre 700 K et 1 000 K :

T (K)	700	730	760	790
k ($\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$)	0,011	0,035	0,105	0,343
T (K)	810	840	940	1000
k ($\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$)	0,789	2,17	20,0	145

En admettant la validité de la loi d'Arrhenius, déterminer l'énergie d'activation E_a et le facteur préexponentiel A correspondant.

Solution :

On écrit la loi d'Arrhenius sous forme logarithmique :

$$\ln k = -\frac{E_a}{R \cdot T} + \ln A$$

En effectuant une régression linéaire entre $\ln k$ et $1/T$, on obtient, avec un coefficient de corrélation égal à 0,9986, des points alignés au voisinage de la droite d'équation :

$$(26,95 - 2,18 \cdot 10^4 / T).$$

L'ordonnée à l'origine est égale à $\ln A$. Le facteur préexponentiel A ayant la même dimension que la constante de vitesse k , on en déduit :

$$A = 3,39 \cdot 10^{11} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$$

La pente de la droite est égale à $-E_a / R$; d'où :

$$E_a = 181 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$k = 3,39 \cdot 10^{11} \cdot e^{\frac{-2,207 \cdot 10^4}{T}} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$$

Exercice N°4: Décomposition de l'anion peroxodisulfate

Les anions peroxodisulfate $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ sont instables en solution aqueuse car ils oxydent lentement l'eau en dioxygène.

1) Écrire l'équation de la réaction traduisant cette instabilité, sachant que des ions sulfate sont formés.

Pour étudier la cinétique de la réaction de décomposition des ions peroxodisulfate, on suit l'évolution d'une solution de peroxodisulfate de sodium $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ de concentration initiale $C_0 = 10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$. Le tableau ci-dessous donne la concentration C en ions $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ en fonction du temps, à $80 \text{ }^\circ\text{C}$.

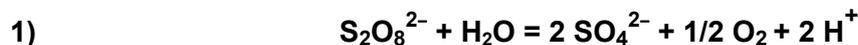
t (min)	0	50	100	150	200	250
$C(t)$ ($\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)	10,0	7,80	6,05	4,72	3,68	2,86

- 2) a. Montrer que ces résultats sont compatibles avec une cinétique d'ordre.
b. Déterminer la valeur de la constante de vitesse à cette température.

3) a. L'énergie d'activation de cette réaction est $E_a = 140 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Pendant quelle durée peut-on conserver, à 25°C , la solution titrée de concentration $C_0 = 10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ dont la concentration doit être connue à 1 % près ?

b. Quelle serait cette durée pour une solution 10 fois plus concentrée ?

Solution:



2) a. On trace ou on effectue une régression linéaire de $\ln(C(t))$ sur t : on trouve, avec un coefficient de corrélation de 0,99999, que les points sont alignés le long d'une droite de pente $-5 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$.

b. $k(\theta = 80^\circ \text{C}) = 5 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$.

3) a. La loi d'Arrhenius conduit à :

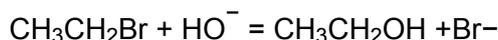
$$k(\theta = 25^\circ \text{C}) = 7,5 \cdot 10^{-7} \text{ min}^{-1}$$

$C(t) \geq 0,99 \cdot C_0$ conduit à $\ln(1/0,99) \geq k(\theta = 25^\circ \text{C}) \cdot t_{\max}$,

Soit : $t_{\max} \leq 13,4 \cdot 10^3 \text{ min} = 9,3 \text{ j}$.

Exercice N°5: *Substitution sur le bromoéthane*

On étudie, à 25°C , l'action d'une solution de soude diluée sur le bromoéthane ; la réaction totale a pour équation :



On utilise des mélanges stœchiométriques en bromoéthane et en ion hydroxyde. Soit C_0 la concentration initiale commune des deux réactifs. Le tableau ci-dessous donne les temps de demi-réaction pour différentes valeurs de C_0 .

C_0 (mmol · L ⁻¹)	10	25	50	75	100
$t_{1/2}$ (min)	1110	445	220	150	110

1) a. Démontrer que ces données sont compatibles avec une réaction d'ordre 1 par rapport à chacun des réactifs.

b. Déterminer la constante de vitesse de la réaction.

2) L'énergie d'activation de la réaction est $E_a = 89 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. En déduire le temps de demi-réaction à 40°C lors d'une expérience où C_0 vaut $50 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$

3) On réalise à présent une expérience à 25°C où les concentrations initiales des deux réactifs sont différentes :

$$[\text{EtBr}] = a ; [\text{HO}^-] = b$$

a. Établir l'équation différentielle reliant l'avancement volumique de la réaction x_V au temps t .

b. En utilisant l'identité :

$$\frac{1}{(a-x)(b-x)} = \frac{1}{(b-a)} \left(\frac{1}{(a-x)} - \frac{1}{(b-x)} \right)$$

établir la relation entre a , b , x_V et t .

c. Exprimer littéralement le temps de demi-réaction de ce système.

Application : $[\text{EtBr}] = a = 25 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$; $[\text{HO}^-] = b = 100 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Donnée : $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Solution:

1) a. Pour des mélanges stœchiométriques : $\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} = k \cdot t$.

Alors : $t_{1/2} = \frac{1}{k \cdot C_0}$.

Le produit $C_0 \cdot t_{1/2}$ est constant. Cette propriété étant vérifiée par les données, on peut en conclure que **la réaction est d'ordre 1** par rapport à chacun des réactifs.

b. $k = 9 \cdot 10^{-5} \text{ mmol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{min}^{-1} = 9 \cdot 10^{-2} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{min}^{-1}$.

2) Pour $T_2 = 313 \text{ K}$: $k = 50,3 \cdot 10^{-2} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{min}^{-1}$; $t_{1/2} = 39,7 \text{ min}$.

3)

a. $v = \frac{dx_V}{dt} = k \cdot (a - x_V) \cdot (b - x_V)$.

En utilisant l'identité de l'énoncé, après séparation des variables, on obtient :

$$\frac{dx_V}{(a - x_V)} - \frac{dx_V}{(b - x_V)} = k \cdot (b - a) \cdot dt.$$

Soit, avec les conditions initiales :

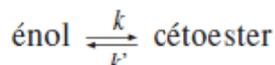
$$\ln\left(\frac{a \cdot (b - x_V)}{b \cdot (a - x_V)}\right) = k \cdot (b - a) \cdot t.$$

EtBr étant le réactif limitant, $t_{1/2}$ est donc la durée nécessaire pour que $[\text{EtBr}] = a/2$, soit $x_V = a/2$. On a alors :

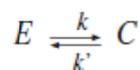
$$\ln\left(\frac{a \cdot (b - a/2)}{b \cdot (a/2)}\right) = k \cdot (b - a) \cdot t_{1/2}, \text{ soit } t_{1/2} = 82,9 \text{ min}.$$

Exercice N°6: Étude d'un équilibre énol-cétone

On étudie l'équilibre :



représenté par :



On réalise une solution de 3-oxobutanoate d'éthyle dans le chloroforme, dans laquelle les concentrations en énol E et en cétone C valent respectivement e_0 et c_0 à l'instant $t = 0$, et e et c à l'instant t . La concentration totale est égale à a_0 . On appelle x_0 et x les fractions molaires d'énol respectivement à l'instant initial et à l'instant t .

À l'instant initial, on introduit un catalyseur et on suit l'évolution de la fraction molaire d'énol x au cours du temps. Elle peut être déterminée par un dosage rédox.

Des prélèvements ont été réalisés à différents instants ; les résultats sont rassemblés dans le tableau suivant :

t / h	0	71,8	215,8	333,3	506,0	∞
x	$x_0=0,366$	0,277	0,174	0,130	0,100	$x_e=0,078$

On désigne par k' la constante de vitesse associée à la formation de l'énol et par k celle associée à sa disparition. On admet que l'ordre partiel par rapport aux deux constituants est 1.

1) a. Exprimer la vitesse d'apparition de l'énol à l'instant t en fonction de k , k' , e et c .

b. Montrer que : $\frac{dx}{dt} = -(k + k') \cdot x + k'$

c. Que devient cette expression lorsque x a atteint sa valeur d'équilibre $x_{\text{éq}}$? En déduire une relation entre $x_{\text{éq}}$, fraction molaire d'énol à l'équilibre, k et k' .

2) a. Intégrer l'équation différentielle établie au 1) b. et trouver une relation entre t , k , k' , x et x_0 .

b. Vérifier que l'expression proposée est en accord avec les résultats expérimentaux.

c. Déduire des résultats expérimentaux les valeurs de k et k' .

Solution:

1) a. Les ordres des réactions étant égaux à 1 : $\frac{de}{dt} = k' \cdot c - k \cdot e$.

b. Par définition : $x = \frac{e}{a_0}$

D'autre part, un bilan de matière fournit : $c = a_0 - e = a_0 \cdot (1 - x)$.

On en tire :

$$\frac{de}{dt} = a_0 \cdot \frac{dx}{dt}, \text{ puis } \frac{dx}{dt} = -(k + k') \cdot x + k'$$

c. À l'équilibre, la composition du système devient indépendante du temps :

$$-(k + k') \cdot x_e + k' = 0.$$

Soit : $x_e = \frac{k'}{k + k'}$.

2) a. L'équation différentielle a une solution générale de la forme :

$$x = \lambda \cdot \exp(-(k + k') \cdot t) + x_e$$

où λ est une constante d'intégration.

D'après les conditions initiales : $x(0) = x_0 = \lambda + x_e$.

D'où : $(x - x_e) = (x_0 - x_e) \cdot \exp(- (k + k') \cdot t)$.

b. Linéarisons le résultat ci-dessus :

$$\ln(x - x_e) = - (k + k') \cdot t + \ln(x_0 - x_e)$$

Si les hypothèses sur l'ordre sont exactes, la courbe $\ln(x - x_e)$ en fonction du temps t doit être une droite. Une régression linéaire donne, avec un coefficient de corrélation égal à 0,9999, une droite de pente σ : $\sigma = - 0,00509 \text{ h}^{-1}$.

c. $(k + k') = -\sigma = + 0,00509 \text{ h}^{-1}$; $x_e = \frac{k'}{k+k'} = 0,078$

d'où : $k' = 3,98 \cdot 10^{-4} \text{ h}^{-1}$; $k = 46,9 \cdot 10^{-4} \text{ h}^{-1}$

Exercice N°7: *Energie d'activation et vitesse de réaction en présence d'un catalyseur*

A **500 °C**, la présence d'un catalyseur permet de réduire l'énergie d'activation d'une réaction de **50 kJ** à **30 kJ**.

Par quel facteur la vitesse de cette réaction est-elle multipliée ?

On suppose que tous les autres paramètres de la vitesse de transformation restent inchangés.

Solution :

En appliquant la loi d'Arrhenius à chaque condition, il vient :

$$\ln k_2 = \ln A - \frac{E_{a,2}}{R} \cdot \frac{1}{T}$$

et

$$\ln k_1 = \ln A - \frac{E_{a,1}}{R} \cdot \frac{1}{T}$$

En soustrayant l'une de l'autre, il vient :

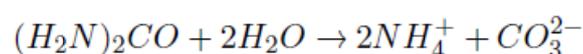
$$\ln \frac{k_2}{k_1} = -\frac{1}{RT} (E_{a,2} - E_{a,1}) = -\frac{1000}{8,314 \cdot 773} (30 - 50) = 3,11$$

et enfin :

$$\frac{k_2}{k_1} = 22,5$$

Exercice N°8: *Etude cinétique de la décomposition de l'urée en solution*

En solution aqueuse, l'urée est susceptible de se décomposer en carbonate d'ammonium selon la réaction :



1) Exprimer la vitesse de la réaction. Indiquer par des lettres p et q les ordres partiels de réaction.

- 2) En solution diluée, la constante (apparente) de vitesse de la réaction à $T_1 = 350 \text{ K}$ est $k_1 = 4 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. Justifier, à l'aide de deux arguments, l'ordre 1 de la réaction.
- 3) Exprimer la loi de vitesse effective de la réaction, c'est-à-dire la loi de variation de la concentration C_t de l'urée.
- 4) Calculer t_1 la durée nécessaire pour décomposer 80% de l'urée à $T_1 = 350 \text{ K}$.
- 5) Exprimer k la constante de vitesse de la réaction en fonction de l'énergie d'activation E_a et du facteur de fréquence A .
- 6) L'énergie d'activation de la réaction est $E_a = 166 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. En supposant cette grandeur indépendante de la température, calculer k_2 la constante de vitesse de la réaction à $T_2 = 300 \text{ K}$ et t_2 la durée nécessaire pour décomposer 80% de l'urée à cette température.
- 7) En présence de l'enzyme uréase, la constante de vitesse de décomposition de l'urée à $T_2 = 300 \text{ K}$ devient $k'_2 = 3 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$. Quel est le rôle de l'uréase dans la réaction ?
- 8) Donner l'expression de l'énergie d'activation E'_a en présence d'uréase. On considère que le facteur de fréquence de la réaction est le même qu'en absence d'uréase. Calculer la valeur de E'_a .

Donnée : $R = 8,3 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

Solution :

- 1) La vitesse de la réaction peut s'exprimer à partir de la disparition de l'urée :

$$\begin{aligned} v &= -\frac{d[(\text{H}_2\text{N})_2\text{CO}]}{dt} \\ &= k \cdot [(\text{H}_2\text{N})_2\text{CO}]^p \cdot [\text{H}_2\text{O}]^q \end{aligned}$$

- 2) En solution diluée à $T_1 = 350 \text{ K}$, la constante cinétique est $k_1 = 4 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$.

On peut affirmer que l'ordre de la réaction est 1, car :

- la constante de vitesse est homogène à l'inverse d'un temps (ici, exprimée en s^{-1}), ce qui ne se produit que pour les réactions d'ordre 1.

- en solution diluée, la concentration de l'eau $[\text{H}_2\text{O}] = \text{constante}$. Il y a donc dégénérescence de l'ordre de « $p + q$ » à « p » :

$$v = k \cdot [(\text{H}_2\text{N})_2\text{CO}]^p \cdot [\text{H}_2\text{O}]^q = k_{\text{app}} \cdot [(\text{H}_2\text{N})_2\text{CO}]^p \quad \text{avec} \quad k_{\text{app}} = k[\text{H}_2\text{O}]^q$$

Il apparaît donc évident (à cause de l'unité utilisée pour k) que dans l'équation de vitesse ci-dessus, $p = 1$.

$p = 1$ est non seulement l'ordre partiel par rapport à l'urée mais, ici, il représente aussi l'ordre global (apparent) de la réaction qui est donc réaction d'ordre 1 :

$$V = -\frac{d[(\text{H}_2\text{N})_2\text{CO}]}{dt} = k \cdot [(\text{H}_2\text{N})_2\text{CO}]$$

3) La loi de vitesse effective de la réaction (c'est-à-dire la loi de variation de la concentration C_i de l'urée) en fonction du temps est, après intégration de la loi différentielle ci-dessus :

$$\frac{d[(H_2N)_2CO]}{dt} + k \cdot [(H_2N)_2CO] = 0 \quad \Leftrightarrow \quad \boxed{[(H_2N)_2CO] = [(H_2N)_2CO]_0 \cdot \exp(-k \cdot t)}$$

$$\Leftrightarrow C_t = C_0 \cdot \exp(-k \cdot t) \quad \Leftrightarrow \quad \boxed{\ln \frac{C_0}{C_t} = k \cdot t}$$

4) Pour décomposer 80% de l'urée à $T_1 = 350 \text{ K}$, il faut une durée t_1 telle que :

$$\left. \begin{array}{l} \ln \frac{C_0}{C(t_1)} = k_1 \cdot t_1 \\ C(t_1) = \frac{20}{100} C_0 \end{array} \right\} \rightarrow \boxed{t_1 = \frac{1}{k_1} \ln 5 = 40\,250 \text{ s}} \quad \text{Noter : } t_1 \simeq 11 \text{ h}$$

- À 350 K, 80% de l'urée est décomposée après 40250 s, soit environ 11 heures.

5) Loi d'Arrhenius :

$$\boxed{k = A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)}$$

6) La relation précédente, appliquée aux deux températures d'étude :

- $T_1 = 350 \text{ K}$ et la constante de vitesse à cette température :

$$k_1 = A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT_1}\right) = 4 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$$

- $T_2 = 300 \text{ K}$ et la constante de vitesse à cette température :

$$k_2 = A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT_2}\right)$$

Donc :

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

D'où, à $T_2 = 300 \text{ K}$:

$$\boxed{k_2 = k_1 \cdot \exp\left(\frac{E_a}{R} \frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2}\right) = 2,92 \cdot 10^{-9} \text{ s}^{-1}}$$

- Pour décomposer 80% de l'urée à $T_2 = 300\text{ K}$, il faut une durée t_2 telle que :

$$\left. \begin{array}{l} \ln \frac{C_0}{C(t_2)} = k_2 \cdot t_2 \\ C(t_2) = \frac{20}{100} C_0 \end{array} \right\} \rightarrow \boxed{t_2 = \frac{1}{k_2} \ln 5 = 4 \cdot 10^8 \text{ s}} \quad \text{Noter : } t_2 \simeq 10 \text{ ans(!)}$$

7) En présence d'uréase, la constante de vitesse à 300 K est $k'_2 = 3 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$, c'est-à-dire beaucoup plus grande que celle trouvée ci-dessus ($k_2 = 2,92 \cdot 10^{-9} \text{ s}^{-1}$).

- **L'uréase est un catalyseur enzymatique dont le rôle est d'augmenter la vitesse de la réaction.**

8) En présence d'uréase, si la vitesse de la réaction est plus grande, c'est parce que l'énergie d'activation (E_a) est différente (plus faible) :

À $T_2 = 300\text{ K}$:

$$k_2 = A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT_2}\right) \quad \text{et} \quad k'_2 = A \cdot \exp\left(-\frac{E'_a}{RT_2}\right)$$

Donc :

$$\ln \frac{k'_2}{k_2} = \frac{1}{RT_2} (E_a - E'_a) \Rightarrow \boxed{E'_a = E_a - RT_2 \ln \frac{k'_2}{k_2} = 91,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$$

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Bruno FOSSET, Jean-Bernard BAUDIN, Frédéric LAHITETE, Valéry PREVOST, **Chimie TOUT-EN-UN PSI-PSI***, *Cours et exercices corrigés*, Editeur : DUNOD, Paris, 2008.
- [2] Françoise ROUQUEROL, Gilberte CHAMBAUD, Roland LISSILLOUR, Abdou BOUCEKKINE, Renaud BOUCHET, Florence BOULC'H, Virginie HORNEBECQ, **EXERCICES RÉSOLUS DE CHIMIE PHYSIQUE**, *Les cours de Paul Arnaud*, Editeur : DUNOD, Paris, 2008.
- [3] Élisabeth BARDEZ, **CHIMIE GENERALE, Exercices et Problèmes**, Editeur : DUNOD, Paris, 2009.
- [4] Jeanine CHAMBOUX, Jean TARDIEU DE MALEISSYE, Vincente VIOSSAT, **CINETIQUE CHIMIQUE, Rappels Théoriques et Applications**, BIOMED, Presses Universitaires de France, 1^{ère} édition, Paris, 1985.
- [5] Micheline DEVALLEZ, **LA REACTION CHIMIQUE**, Office des publications Universitaires, 2^{ème} Edition, Alger, 1977.
- [6] Ginette WATELLE, Jean-Claude NIEPCE, **Exercices et Problèmes De CHIMIE GENERALE, tome 1 : La Réaction Chimique**, 6^{ème} édition, Armand Colin-collection U, Paris, 1978.
- [7] André DURUPHTY, Jacques ESTIENNE, Magali GIACINO, Alain JAUBERT, Claude MESNIL, Odile DURUPHTY, Christine FOURES, Thérèse ZOBIRI, **CHIMIE PCSI : Physique, Chimie et Sciences de l'Ingénieur**, Hachette Livre, Paris, 2010.