1. ***Equilibres chimiques***

***I.1. Equilibres acido-basiques***

***I.1. 1- La dissociation ionique***

***a- Mise en évidence et mécanisme de la dissolution ionique***

*\** ***La dissolution ionique*** *est l’apparition d’ions lors de la mise en solution de certaines substances appelées électrolytes, on dit aussi : l’ionisation.*

*Beaucoup de savants (depuis ARRHENUS en 1889), ont prouvé que qu’un électrolyte des ions lors de sa mise en solution ex : la dissolution du chlorure de sodium NaCl selon le schéma réactionnel suivant :*

*NaCl Na+ + Cl-*

*t0 n 0 0*

*teq 0 n n*

*Cette dissolution ionique est prouvée par l’augmentation de la conductivité de la solution à cause de l’apparition des ions : Na+ et Cl-*

1. **Mécanisme de la dissociation**

*La rupture des liaisons (même fortes) est assurée par des solvants bipolaires comme (H2O, NH3). Pour la dissociation d’un composé ionique à l’état solide :*

*Un composé ionique est un assemblage régulier d’ions, sa cohésion résulte de forces d’interaction électrostatiques entre les ions du cristal. La mise en solution dans un solvant entraine une diminution de ces forces, qui sont divisées par la constante diélectrique (ε=2.82 pour l’eau) voir (figure 1).*

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| *O* | *R* | *D* |  |
|  |  | *R* |  |
|  |  | *E* |  |
|  |  |  |  |

*E*

*R*

*R O*

*D*

***Figure 1 : représentation schématique du processus de dissolution d’un composé ionique solide***

*Chaque ion s’entoure par un certain nombre de molécules de solvant avec lesquelles il interagit plus ou moins fortement, c’est la solvatation ou hydratation (exothermique).*

*L’ion (cation+, ou anion-), de l’électrolyte entouré par des molécules de solvant est dite* ***Solvaté*** *ou* ***hydraté.***

*Pour certains composés covalents, il y a aussi dissociation ionique, Il s’agit nécessairement de molécules polaires telles que* ***(A+,B- ) .*** *La formation d’ions s’interprète par une véritable réaction chimique avec le solvant (transfert de protons) ex :*

*HCl* ***+*** *H2O* *H3O+ + Cl-*

*Attraction du doublet liant dans H2O par O (plus électronégatif)*

*Et attraction du doublet liant dans HCl par Cl (plus électronégatif)*

*Résultat : Formation d’une charge partielle (négative :* ***δ-)****) au voisinage de OH ou de Cl*

*Formation d’une charge partielle (positive :* ***δ+)****) au voisinage de H*

*Finalement : formation des deux ions :* ***H3O+ et Cl-***

*Nous pouvons schématiser le processus comme suit (figure 2):*

***H δ+ ----Cl δ- + H δ+----- O2 δ-------H δ+ (H---O---H) + + Cl-***

***H***

***Composé covalent polaire Solvant Ion Hydronium***

***Figure 2 : Représentation schématique du processus de dissolution d’un composé covalent***

*Ex2 : De la même manière se dissocie l’ammoniaque :NH3  dans l’eau H2O*

*NH3* ***+*** *H2O*  ***N****H4+ + OH-*

*Ex3 : Et aussi l’autoionisation de l’eau :*

*H2O* ***+*** *H2O* *H3O+ + OH-*

*Ex4 : Ou l’autoionisation de l’ammoniaque :*

*NH3* ***+*** *NH3* ***N****H4+ + NH2-*

***Remarque1****: La dissociation d’un composé covalent dans l’eau s’accompagne de l’apparition de l’un ou de l’autre des ions caractéristiques de l’autoionisation de l’eau.*

*Soit : l’ion H3O+ hydronium (H2O capte H+)*

*Ou l’ion OH- hydroxyle ( H2O cède H+)*

***Remarque2 :*** *H+ , n’est pas uniquement hydraté par les molécules du solvant, mais il forme également avec H2O une liaison covalente pour former H3O+*

***I.1.2 – L’équilibre de dissociation***

*Les lois sur les solutions diluées, ainsi que les mesures de la résistance électrolytique permettent de prouver si la dissociation de l’électrolyte est totale ou partielle. En effet, la conductivité équivalente d’un électrolyte est proportionnelle à la concentration de ce milieu en ions.*

*On appelle conductivité équivalente d’une solution, l’inverse de la résistance d’un tube ayant 1cm de côté et contenant un équivalent d’électrolyte par litre de solution*

***Résultat de mesure :***

La dissociation ionique est un équilibre

*Il existe deux types d’électrolytes :*

* *Les électrolytes forts : Caractérisés par des conductivités élevées et des fortes dissociations.*
* *Les électrolytes faibles : caractérisés par des faibles conductivités et des faibles dissociations.*

*Les composés ioniques sont généralement totalement dissociés ex :*

NaCl Na+ + Cl- ( : négligeable dans ce sens)

*Les composés covalents sont forts ou faibles :*

*Exemples d’électrolytes forts : HCl, HNO3 , HCLO4 etc…*

*HCl* ***+*** *H2O* *H3O+ + Cl-*

*HNO3* ***+*** *H2O* *H3O+ + NO3-*

*HCLO4* ***+*** *H2O* *H3O+ + ClO4-*

*Exemples d’électrolytes faibles : HCOOH, CH3COOH , NH3 etc…*

*HCOOH* ***+*** *H2O* *H3O+ + HCOO-*

*NH3* ***+*** *H2O*  ***N****H4+ + OH-*

***N.B****: Toutes dissociation est un équilibre*

***I.1.3 – Le coefficient de dissociation α***

*Pour caractérise l’état d’un électrolyte en solution, il est commode d’introduire le coefficient de dissociation (ionisation* ***α)***

***α = nombre de moles dissocié à l’équilibre / nombre de moles initiales***

*Avec la condition :* ***0 < α < 1***

*Les mesures de la conductivité équivalente (1equivalent = 1/n moles d’ions x) nous a permis de calculer* ***α*** *pour étudier quantitativement l’état d’équilibre.*

*Le tableau suivant nous résume quelques exemples de valeurs de* ***α***

***Tableau 1 : Les valeurs du coefficient*** ***α de certains électrolytes***

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| *Electrolyte* | *L’équation d’équilibre* | *Valeur de* ***α*** |
| *HCOOH* | *HCOOH* ***+*** *H2O* *H3O+ + HCOO-* | *0.04* |
| *CH3COOH* | *CH3COOH* ***+*** *H2O* *H3O+ + CH3COO-* | *0.04* |
| *HF* | *HF* ***+*** *H2O* *H3O+ + F-* | *0.08* |
| *H2CO3* | *H2CO3* ***+*** *H2O* *H3O+ + HCO3-* | *0.002* |
| *NH3* | *NH3* ***+*** *H2O*  ***N****H4+ + OH-* | *0.04* |

***I.1. 4 – Relation entre Le coefficient de dissociation α et la constante d’équilibre Kc***

*Soit l’équilibre de dissociation d’un électrolyte quelconque faible :*

*CA C+ + A-*

*t0 c 0 0*

*teq c(1-* ***α) c α c α***

***Kc = [****C+****][****A-****] / [CA] =*** *(c α . c α) / c(1- α)*

***Kc = C. α2/ (1- α) ou Kc/ C = α2/ (1- α)***

*Le tableau suivant (tableau 2) nous résume les valeurs de Kc de certains électrolytes :*

***Tableau 2 : Les valeurs de la constante Kc de certains électrolytes***

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| *Electrolyte* | *L’équation d’équilibre* | *Valeur de* ***Kc*** |
| *HCO3-* | *HCO3-* ***+*** *H2O* *H3O+ + CO32-* | *6.10-11* |
| *CO(NH2)2* | *CO(NH2)2* ***+*** *H2O* *CO(NH2)2**H**+ + OH-* | *1.5.10-14* |
| *H3PO4* | *H3PO4* ***+*** *H2O* *H3O+ + H2PO4-* | *7.5.10-3* |
| *HCN* | *HCN* ***+*** *H2O* *H3O+ + CN-* | *5.10-10* |
| *H2CO3* | *H2CO3* ***+*** *H2O* *H3O+ + HCO3-* | *4.10-7* |
| *NH3* | *NH3* ***+*** *H2O*  ***N****H4+ + OH-* | *2.10-5* |

***I.1. 5 – Influence de la concentration initiale C0 sur le coefficient de dissociation α***

*En revenant à la relation :* ***Kc/ C = α2/ (1- α)***

*Nous constatons que le rapport* ***α2/ (1- α)*** *varie dans le même sens* ***que Kc/ C0***

*Donc nous pouvons conclure que si* ***C0*** *augmente* ***α2/ (1- α)*** *diminue et par la suite*

***α*** *diminue (****α <<1 ,*** *donc(* ***1- α) → 1)***

***Conclusion :***

***La dissociation augmente par dilution (lois de dilution d’OSWALT)***

***Remarque1 :*** *La dilution d’un électrolyte ne le transforme pas à un électrolyte fort*

***Remarque2 :*** *Nous pouvons utiliser les valeurs de* ***α*** *pour comparer les forces de deux électrolytes (à condition de prendre les mêmes concentrations initiales C0.Alors que les valeurs de* ***Kc*** *sont indépendantes de la concentration.*

***L’acide le plus fort est celui qui a la valeur de Kc la plus élevée***

***I.1. 6- L’autoionisation de l’eau et le pH***

1. ***Le produit ionique de l’eau***

*H2O* ***+*** *H2O* *H3O+ + OH-*

***Kc = [****H3O+****][*** *OH-****] / [****H2O****]2***

*A une température donnée :* ***[****H3O+****][*** *OH-****] =*** *Kc****. [****H2O****]2 = Ke(T)***

***Ke*** *est appelé le produit ionique de l’eau, et il est fonction croissante de la température T*

*Le tableau suivant (tableau3), nous donne les valeurs de Ke à des températures différentes*

***Tableau 3 : Les valeurs de la constante Ke,*** *à différentes températures*

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| *T(°C)* | *0* | *10* | *25* | *60* |
| *Valeur de Ke* | *1.10-15* | *3.10-15* | *10.10-15* | *100.10-15* |

***Remarque****: Quel que soit la nature de la solution aqueuse :* ***[****H3O+****][*** *OH-****] =*** *10-14 à 25°C*

1. ***Introduction de la notion du pH***

*Pour l’eau pure à 25°C* ***[****H3O+****]= [*** *OH-****]= =*** *10-7 mol/l , c’est une caractéristique d’un milieu* ***neutre.***

*Dans un milieu* ***neutre*** *H3O+****] =*** *10-7 mol/l*

* *Si on dissolve dans l’eau pure, une substance qui libère les ions H3O+ on provoque un déplacement de l’équilibre de l’autoionisation de l’eau vers la gauche, don il y aura diminution de la concentration des ions OH-, et dans ce cas on aura :*

***[*** *OH-****]<*** *10-7 mol/l et* ***[****H3O+****] >*** *10-7 mol/l**et le milieu devient* ***acide.***

* *Si on dissolve dans l’eau pure, une substance qui libère les ions OH- on provoque un déplacement de l’équilibre de l’autoionisation de l’eau vers la gauche, don il y aura diminution de* ***[****H3O+****]*** *et dans ce cas on aura :*

***[****H3O+****] <*** *10-7 mol/l et* ***[****OH-****] >*** *10-7 mol/l**et le milieu devient* ***basique.***

*Et on dit que la limite entre le milieu acide et le milieu basique est* ***[****H3O+****]=*** *10-7 mol/l*

1. ***Définition ion du pH***

*On caractérise chaque concentration par son cologue*

***pH = -Log [H3O+]***

***Remarque :*** *On donne aussi :* ***pOH = -Log[****OH-****]*** *mais, moins important que pH*

*A 25°C, nous avons toujours* ***[****H3O+****][*** *OH-****] =*** *10-14 et par la suite*

***-Log [H3O+] - Log[****OH-****] = - Log****10-14 ou*

***pH + pOH = 14***

*Dans un milieu acide :* ***pH< 7***

*Dans un milieu basique :* ***pH> 7***

*Dans un milieu neutre :* ***pH= 7***

***0 7 14 pH***

*Acide Neutre Basique*

***I.1. 7- Généralités sur les acides et les bases***

*Les acides et les bases ont des caractères complémentaires, (de même que les oxydants et les réducteurs).*

***I.1. 7. 1- Définitions des acides et des bases***

***a- Définition d’ARRHENUS (vers 1889)***

*D’après ARRHENUS : Un acide est une substance qui libère les ions* ***H +***

*Ex : HCl**H+ + Cl-*

*Une base libère les ions* ***OH -***

*Ex : NaOH* ***N****a+ + OH -*

***Défaillance :*** *Elle ne s’applique pas à tous les solvants, car H+ a une taille (100 000 fois inférieur à la taille de la molécule H2O), elle s’unit avec celle-ci et donne H3O+*

***Donc c’est une théorie qui a eu besoin d’être généralisée.***

***b- Définition de BRONSTED ( vers 1923)***

*Un acide est un donneur de protons H+*

*Une base est un capteur de protons H+*

*C’est une définition qui s’applique pour tous les solvants, en solution ou non*

*Elle ne dépend pas de la nature du solvant.*

***N.B : Il ne faut pas oublier que la tendance normale de H est de donner les ions hydrure******H-***

*Application :*

*HCl* ***+*** *NH3*  ***N****H4+Cl-*

*En solution, le caractère acide ou basique se manifeste dans l’action sur le solvant*

*En solution aqueuse, nous pouvons écrire :*

*Pour un acide HA*

*HA* ***+*** *H2O* *H3O+ + A-*

***Ex :*** *HCl* ***+*** *H2O**H3O+ + Cl-*

*Pour une base B*

*B + H2O BH+ + OH-*

***Ex :*** *NH3* ***+*** *H2O* ***N****H4+ + OH-*

*Dans une solution non aqueuse :*

*Pour un acide HA*

*HA* ***+*** *CH3COOH* ***C****H3COOH2+ + A-*

*Pour une base B*

*B* ***+*** *CH3COOH**BH+ + CH3COO-*

***Remarquer que la définition de BRONSTED, n’utilise pas les ions OH-***

1. ***Définition de LEWIS****:*

*Pour LEWIS un acide est un capteur de doublet, une base est un donneur de doublet*

*H O + H+ (acide) H3O+*

*H*

*H N (base) + H+ NH4+*

*H H*

*Application :*

*Cl H*

*H N (base) + Cl B (acide) Cl B-----N H*

*Cl Cl Cl H*

*H H*

***Critique :*** *Nous pouvons facilement constater que cette définition est plus générale, les acides et les bases n’ont pas besoin d’êtres hydrogénés*

*Ex : Ni2+(acide) + 6H2O(base) [Ni (H2O)6 ]2+ (complexe)*

***N.B : Tous cela étant connu, nous allons nous limiter pour la suite de notre cours à la définition de BRONSTED***

***I.1. 7.2- Conséquences de la définition de BRONSTED***

***a- Couple acide-base conjuguée***

*Pour un acide HA*

*HA* ***+*** *H2O* *H3O+ + A-*

1. *: Base conjuguée de l’acide HA*

*Pour une base B*

*B + H2O BH+ + OH-*

*BH+ : l’acide conjugué de la base B*

*A chaque acide sa base conjuguée et l’inverse*

***+H+***

*Acide* *Base*

***-H+***

***b- Comportement de l’eau (les substances amphotères)***

*HA* ***+*** *H2O* *H3O+ + A-*

*L’eau capte les ions* ***H+,*** *il s’est comporté comme une base*

*B + H2O BH+ + OH-*

*L’eau cède les ions* ***H+,*** *il s’est comporté comme un acide*

***L’eau est un composé amphotère ou ampholyte***

*Les couples acide/base de l’eau sont :*

*(H3O+ / H2O ) ; ( H2O / OH-* ***)***

*Acide Base Acide Base*

*Et nous pouvons généraliser par l’équation :*

*Acide1 + Base2 Acide2 + Base1*

*Ex1 : HCO3- + H2O H3O+ + CO32-*

*(HCO3- / CO32-**)*

*Ex2 : HCO3- + H2O H2CO3 + OH-*

*(H2CO3 / HCO3-**)*

*Ex3 : H2PO4- + H2O HPO42- + H3O+*

*(H2PO4- / HPO42-* *)*

*Ex4 : H2PO4- + H2O H3PO4 + OH-*

*(H3PO4/ H2PO4-* *)*

***N.B : Nous pouvons dire alors que,*** *HCO3-; H2PO4- ; HPO42-sont des amphotères*

***c- Acidité et basicité multiples, molarité et normalité***

*Il existe des polyacides et des polybases, lorsque la substance a le pouvoir de libérer ou de capter plus d’un proton par mole.*

*Ex1 :*

*H3PO4 H2PO4- + H+ HPO42- + 2H+ PO43- + 3H+*

*Ex2 :*

*CO32-* ***+*** *H2O* *HCO3- + OH-; HCO3- + H2O* *H2CO3+ OH-*

*Nous pouvons dire alors, que H3PO4 est un triacide et CO32- une dibase*

***Molarité*** *ou concentration molaire : nombre de mole de soluté par litre de solution*

*On désigne la molarité par :* ***M,*** *si la concentration molaire = 1mole/litre donc 1M ;*

*0.5 mol/l équivalent à 0.5M ou ½ M*

***Normalité****: nombre de moles de protons céder ou capter par litre de solution (en supposant une dissolution totale)*

*On désigne la normalité**par* ***N***

*Normalité = 1 équivalent à 1 N , Normalité = 0.5 équivalent à 0.5N*

*Pour un**monoacide comme* ***HCl*** *ou, une monobase comme* ***NaOH : N = M***

*Pour un**diacide comme* ***H2SO4*** *ou, une monobase comme* ***Ca(OH)2 : N=2M***

***Généralement :*** *Pour un**Polyacide**ou, une Poly base****: N = P. M***

*Avec* ***P :*** *nombre de moles de protons libérer ou capter par une mole de substance*

***I.1. 7. 3- Forces des acides et des bases***

***a- Les deux types d’acides et de bases :*** *Selon la dissociation on a deux groupes d’acides et de bases :*

***a.1- Acides et bases forts :***

*HA* ***+*** *H2O* *H3O+ + A-*

***Ex :*** *HCl* ***+*** *H2O* *H3O+ + Cl-*

*B* ***+*** *H2O* *BH+ + OH-*

***Ex :*** *NH2 - + H2O NH3 + OH-*

***a.2- Acides et bases faibles:***

*HA* ***+*** *H2O* *H3O+ + A-*

***Ex :*** *HCN* ***+*** *H2O* *H3O+ + CN-*

*B* ***+*** *H2O* *BH+ + OH-*

***Ex :*** *F - + H2O HF + OH-*

*Pour apprécier la dissociation des acides et des bases On applique la loi d’action des masses (évidement pour les électrolytes faibles) :*

*Kc = [H3O+] [ A-]/ [H2O] [HA], mais [H2O] = 55.5mol/l et fixe, donc on tire :*

*Ka = [H3O+] [ A-]/ [HA] constante d’acidité.*

*K’c = [BH+] [ OH-]/ [H2O] [B], mais [H2O] = 55.5mol/l et fixe, donc on tire :*

*Kb = [BH+] [ OH-]/ [B] constante de basiciité*

*Et on définit pKa = -LogKa et pKb = -LogKb*

***Remarque :*** *plus le Ka ou le Kb est grand (et par la suite pKa  ou pKb est petit), plus l’acide ou la base est plus fort, la tableau suivant nous illustre la règle :*

***Tableau 4 : Les valeurs de la constante pKa de*** *quelques acides faibles*

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| *Acide* | *HCl* | *HBr* | *HNO3* | *H2SO4* | *H3O+* | *HSO-4* | *H3PO4* | *H2CO3* | *H2S* | *HCN* | *HS-* |
| *Valeur de pKa* | *\** | *\** | *\** | *\* (1ere)* | *\** | *2* | *2 (1ere)* | *6.4 (1ere)* | *7*  *(1ere)* | *9.4* | *13* |

***b- Relation entre Ka et Kb:***

*Dans l’eau, nous avons les équilibres :*

*HA* ***+*** *H2O* *H3O+ + A-*

*Et donc Ka = [H3O+] [ A-]/ [HA*

*A-* ***+*** *H2O* *HA* *+ OH-*

*Et donc Kb = [HA] [ OH-]/ [A-]*

*Ka  . Kb = [H3O+][ OH-] = 10-14 ou pKa + pKb = 14*

***Nous ajoutons les règles générales :***

*Un acide fort a une base conjuguée très faible (pKb élevée).*

*Un acide moyennement faible a une base conjuguée moyenne.*

*Un acide très faible a une base conjuguée forte (pKb petite)*

***Exemples :*** *HCl est un acide fort, Cl- est sa base conjuguée très faible*

*H3PO4 sa première acidité est faible, H2PO-4 est sa base conjuguée faible*

*HCN est un acide très faible, CN- est sa base conjuguée forte.*

***Autre remarque :***

*Tout acide plus fort que H3O+ a, dans l’eau l’effet de H3O+*

*Toute base plus forte qu’OH- a, dans l’eau l’effet de OH-*

***I.1. 7.4- Le pH des acides et des bases***

*Le but de cette partie du court est la détermination (par le calcul) du pH d’un acide ou d’une base, acide fort ou faible, base forte ou faible, en appliquant des formules, qui nous donnent des résultats plus ou moins approximatives.*

***a -- Calcul du pH d’une solution d’acide fort***

*HA + H2O H3O+ + A-*

*t0 Ca 0 0*

*teq 0 Ca Ca*

*à* teq *[H3O+] =* Ca donc ***pH = -Log Ca***

***Exemple :*** *une solution 10-2M de HCl a un pH = -Log 10-2 = 2*

***b-- Calcul du pH d’une solution de base forte***

*B* ***+*** *H2O* *BH+ + OH-*

*t0 Cb 0 0*

*teq 0 Cb Cb*

*à* teq *[OH-] =* Cb donc *[H3O+] = 10-14****/*** Cb*, donc*  ***pH = 14+Log Cb***

***Exemple :*** *une solution 10-3M de NaOH a un pH = -Log 14+ Log10-3 = 11*

***Remarques :***

* *Nous avons supposé que les concentrations des ions H3O+ et OH- provenant de l’eau sont négligeables*
* *L’acide conjugué BH+ de la base B et la base conjuguée* A- *de l’acide fort HA sont sans effet sur l’eau*

***c-- Calcul du pH d’une solution d’acide faible***

*HA* ***+*** *H2O* *H3O+ + A-*

*Ka = [H3O+] [ A-]/ [HA]*

* *La neutralité électrique de la solution aqueuse exige que :*

*[H3O+] = [A-] + [OH-]=0*

* *Les lois de la conservation de la matière exigent que :*

*Ca =* *[HA] + [ A-]*

*Nous pouvons négliger [ A-] devant [HA] (acide faible) donc :*

*On peut supposer que : [H3O+] = [A-] et [HA] = Ca et par la suite :*

*Ka = [H3O+]2 / Ca , donc [H3O+]2 = Ka . Ca et en suite* ***[H3O+] = (Ka . Ca) 1/2***

*Et enfin :****pH = ½( pKa -Log Ca)***

***Exemple****: Une solution d’acide acétique HCOOH de Ka = 2. 10-4 et de Ca = 0.1M a un pH = 2.35*

***d-- Calcul du pH d’une solution de base faible***

*B* ***+*** *H2O* *BH+ + OH-*

*Kb = [BH+] [ OH-]/ [B]*

*[H3O+]=0 + [ BH+] = [OH-]*

*Cb =* *[B] + [ BH+]*

*[BH+] est négligeable devant [B] donc Cb =* *[B] donc*

*Kb = [OH-]2/ Cb , et par la suite [ OH-] = ( Kb . Cb )1/2 et en tenant compte du fait que :*

*pKa + pKb = 14, pH + pOH = 14, Nous pouvons arriver à l’expression :*

***pH = 7 + ½( pKa +Log Cb)***

***Exemple****: Une solution d’ammoniaque NH3 de Kb = 2. 10-5 et de Cb = 0.1M a un*

*pH de = 11.15*

***N.B****: Dans les calculs du pH plus rigoureuses (sans approximations), les formules sont plus compliquées (inutile à notre niveau)*

***I.2. Les équilibres d’oxydo-réduction***

***I.2.1- Définitions et notions de couples Réd-Ox ou Ox-Red***

* *L’oxydation est une perte d’électrons*

*Ex :* ***Fe +2é***  *ou*  ***+ é***

* *La réduction est un gain d’électrons*

*Ex :* ***Ag+ + é Ag ou Cu2+ + 2é Cu***

* *L’oxydant est une espèce qui tend à gagner (capter) les électrons :*

*Ex : O2, Cl2, ClO-, MnO4- ,* ***Cr2O7 2-*** *...*

* *Le réducteur est une espèce qui tend à donner (capter) les électrons :*

*Ex : Fe, Na, Ca,* ***S2O3 2-*** *(sulfites), S2- (sulfures) ...*

***I.2.2- Notions de couples Red-Ox ou Ox-Red***

*En général, on représente une équation de demi-réaction d’oxydo réduction de la façon suivante :* ***Ox + né Red***

*{ Ox : forme oxydée du couple, Red : forme réduite}*

*On dit que ces 2 formes, forment un couple Ox-Red ou Red-Ox*

***Remarque : Dans ce cours, nous avons adopté la notation :Red / Ox***

*Donc la forme réduite* ***Red*** *à gauche et la forme oxydée* ***Ox*** *à droite*

*Exemples : Ag/ Ag+, Cu / Cu2+, Fe / ,*

*Cl - / Cl2, Mn2+ / MnO4-, Cr3+  / Cr2O7 2-*

*Parfois on requiert à la participation d’autres entités (substances) pour assurer le déclenchement de la réaction d’oxydoréduction.*

*Exemples :*

*MnO4- + 5é + 8H3O+ Mn2+ + 12H2O équation de demi réaction*

*CH3CHO + 3OH- CH3COO- +2é + 2H2O équation de demi-réaction*

*D’une manière générale la notation est la suivante :*

***Red1 Ox 1 + né ,***

***Ox2 + né Red2***

*La somme des deux demi-réactions donne la réaction complète :*

***Red1*** *+* ***Ox2 Ox 1 + Red2***

***I.2.3- Etat d’oxydation, nombre d’oxydation***

*Au lieu d’une perte ou d’un gain définitive d’électrons, l’atome peut faire des liaisons covalentes (voir cours de chimie 1) avec un autre atome plus ou moins électronégatif. Dans ce cas, chaque atome doit avoir un nombre d’oxydation****, qui représente le nombre de liaisons que cet atome faire pour former un composé plus ou moins stable.***

***Exemples :***

*Dans le CO2 le nombre d’oxydation du C est +4*

*Dans le SO3 le nombre d’oxydation du S est +6*

*Dans les CO2 et SO3 le nombre d’oxydation du O est -2*

*Dans le MnO4-, le nombre d’oxydation du Mn est +7*

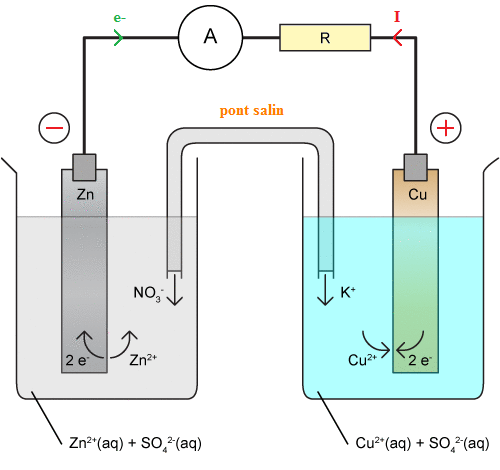
*Dans le S 2-, le nombre d’oxydation du S est -2*

***Remarque importante****: Le nombre d’oxydation (No) des éléments dans les corps simples est nul (égal =0)*

*Exemples : Fe, Cl2, O2 , O3 , N2*

***I.2.4- Les piles électrochimiques, potentiel d’électrodes***

***Principe du pile Daniel***



***On marque une DDP = 1.1 V , (3.34-(-0.76))***

***I.2.5- La loi de NERNST***

*La figure ci-dessus représente le processus le schéma réactionnel suivant :*

*Zn + Cu2+ Zn+2 + Cu*

***∆GR*** *= -n.F.E avec (n : nombre d’électrons mis en jeu, F : constante de Faraday = 96500c, E : force électromotrice de la pile )*

*∆GR = + RT Ln([Zn2+][Cu]) / ([Zn][Cu2+]) et puisque*

*[Cu] = [Zn] = 1 (solide pur) on aura :*

*∆GR = + RT Ln ( [Zn2+] / [Cu2+]* ***)***

***Et aussi on a :***  *= -n.F.E° avec E° : force électromotrice standard de la pile ( Si [Zn2+] = [Cu2+ ] = 1mol/litre)*

*(RT /n F) Ln = Log E = E° - Log ( [Zn2+] / [Cu2+]* ***) ou***

*E = E° + Log ([Cu2+]**/ [Zn2+]* ***)*** *et puisque n =2 on aura :*

*E = E° + 0.03 Log ([Cu2+]**/ [Zn2+]* ***),*** *et nous pouvons par la suite généraliser la loi de NERNST ainsi :*

***E = E° + Log ( [Ox] / [Red])***

***I.2.6- Potentiel de référence ou électrode de référence***

*Pour mesurer le potentiel d’un couple Red-Ox, il nous faut une électrode de référence dont le potentiel est stable et connu,*

*Le plus simple est l’électrode standard d’hydrogène ( ESH)*

*Ce couple est représenté par l’équation suivante :*

*H2 2H+ + 2é son potentiel de NERNST est*

*E = E° + 0.03Log ( [H+]2 / [PH2]) = 0 ( [H+] = 1mol/l et PH2 = 1atm)*

*Les potentiels standards sont mesurés par rapport à cette électrode en formant une pile entre l’électrode de référence (ESH) et le couple étudié*

***Remarque1 :*** *Il faut s’assurer que les concentrations des ions soient =1mol/l et*

*Et s’il y a des gaz P(gaz) = 1atm*

*Et on applique****: ∆E0 = E0 Ox - E0 Red***

***Remarque2 :*** *Pour s’assurer que* ***∆E0*** *soit positive il faut savoir que toujours :*

***E0 Ox > E0 Red ,***

*Le potentiel standard du couple oxydant est toujours supérieur au potentiel standard du couple réducteur*

*Les électrons passent du couple Réducteur vers le couple oxydant*

*Le courant électrique passe du couple oxydant vers le couple réducteur*

*Dans la pile Daniel : E0 (Cu/Cu2+) = +0.34 V, E0 (Zn/Zn2+) = -0.76 V*

*Donc les électrons passent du couple (Zn/Zn2+) vers le couple (Cu/Cu2+)*

*Et le courant électrique suit le sens contraire.*

*Et voici les potentiels standards des couples les plus rencontrés ( voir tableau ci –après)*

***I.2.7- Utilisation des potentiels standards pour le classement des couples Red-Ox***

*La force oxydante d’un couple augmente avec son potentiel standard*

*La force réductrice d’un couple augmente avec la diminution de son potentiel standard*

*Ex1 : Le couple (Na/Na+ ) E0 = -2.71V est plus réducteur que le couple (Mg/Mg2+)*

*E0 = -2.37V*

*Ex2 : Le couple (Mn2+ / MnO4-), E0 = +1.51V est plus oxydant que le couple Cl - / Cl2, E0 = +1.36V et plus oxydant que le couple Cu/Cu2+ (E0 = +0.34V )*

***I.3. Les Equilibres de Précipitation***

***I.3.1- Solubilité, Produit et constante de solubilité***

*Certains électrolytes sont peu solubles dans l’eau*

*Ex1 : Ba SO4 , Ag Cl , Pb Cl2 (sels de métaux lourds)*

*Ex2: Ca(OH)2, Al(OH)3, Ag OH (hydroxydes des métaux)*

***\* Définitions****: On appelle solubilité «****S****» le nombre maximal de moles pouvant être dissouts dans 1 litre d’eau, son unité est : « moles/litre »*

*\*L’équation de dissociation de chaque substance est un système en équilibre*

*Ex : Ag Cl (solide) Ag+aq + Cl-aq*

*1-2 :La constante de cet équilibre s’écrit :*

***KS*** *= [Ag+] [Cl-] / [Ag Cl] solide = [Ag+] [Cl-] car [Ag Cl] solide* = 1

***KS****: est appelée constante d’équilibre ou « produit de solubilité »*

*Pour Ag Cl à T=298. KS=1,77.10-10*

*D’autres exemple KS(AgOH) = 1,95.10-8, KS(AgI)=8,5 .10-17 , KS(CuS)=6 .10-33*

*\*La relation entre le produit de solubilité «Ks» et la solubilité « S » est la suivante :.*

***Ex****: pour AgCl ; Ag Cl Ag++ Cl-*

*t0 S 0 0 KS = S2 S = √Ks*

*teq  0S S*

***I.3.2- Effet de l’addition d’un ion sur la solubilité***

*Prenant le même exemple de AgCl cité au-dessus, si on ajoute un certain volume de la solution (Na+, Cl-) de concentration* ***c*** *à une solution saturée de (Ag++ Cl-), ceci va déplacer l’équilibre vers la gauche, donc diminution de la solubilité.*

*Calculant cette nouvelle solubilité* ***S’****:*

*Ag Cl Ag++ Cl-*

à teq ***S’  ( S’ + c)*** *mais*  ***S’˂˂ c KS*** *= [Ag+] [Cl-] = (* ***S’ . (S’ + c ))*** *Finalement :* ***KS*** *=* ***S’ . c S’  = Ks / c***

***Donc la solubilité va diminuer très significativement***

***I.3.3- Effet de la solubilité des hydroxydes sur le pH des solutions***

*Prenant l’exemple : Mg(OH)2 Mg2+ + 2OH-*

***KS*** *= [Mg2+] [OH-]2 = 1.52.10-11 , et* ***Ke*** *= [H3O+] [OH-] avec pH = -Log [H3O+]*

*Toute variation du pH entraine la variation de la solubilité*

***Confirmation:*** *Mg(OH)2 Mg2+ + 2OH-*

teq ***S  2S***

***KS*** *= [Mg2+] [OH-]2 =*  ***S  . (2S )2 = 4S3 S = = 1.6.10-4mol/l***

*[OH-] = 2S = Ke / [H3O+] [H3O+] = Ke / 2S et puisque : pH = -Log [H3O+]*

*-Log [H3O+] = Log* ***pH = Log*** ***= Log 2S+ 14***

***Conclusion****:* ***Le pH augmente avec la solubilité de l’hydroxyde***

1. ***La cinétique chimique***

***II.1- Définition et détermination des vitesses***

*Soit une réaction de type : Réactif(s) Produit(s)*

* *Cas simple : A B*

*Par définition : vA = - d[A] /dt*

*vB = d[B] /dt*

*Dans ce cas : - d[A] = d[B] vA = vB*

*Nous pouvons illustrer les vitesses dans la figure suivante :*

*Concentration*

*[A]0 [B]*

*vB*

*vA [A]*

*Evolution de [A] ou de [B]*

*Figure 1 : Représentation des vitesses de réactions chimiques*

* *Si la réaction est du type : A + B C*

*-d[A] /dt = - d[B] /dt = d[C] /dt*

*vA = vB = vC*

*Alors que pour une réaction du type : : A + B 2 C*

*Nous aurons : vC = 2 vA = 2  ou : vA = vB = ½ vC*

*En générale : aA + b B cC + d D*

***vA/a  = vB /b = vC /c = vD /d***

***II.2 - Mécanisme réactionnel***

*Il y a des réactions simples ou élémentaires :*

*Ex1 : N2O5 NO2 + NO3*

*C’est une réaction à une seule étape, et fait intervenir 1 mole de N2O5.*

*Donc : Une réaction monomoléculaire.*

*Ex2 : C2H5Br + OH- C2H5OH + Br-*

*Une seule étape, mais fait intervenir 2 moles (C2H5Br et OH-)*

*Donc un processus biomoléculaire.*

*Il y a des réactions complexes : plus d’une étape sont nécessaires (suite d’étapes), pour réaliser une réaction, comme :*

* *1- (CH3)3CBr (CH3)3C+ + Br- (étape monomoléculaire)*
* *2- (CH3)3C+ + H2O (CH3)3COH2+ (étape biomoléculaire)*
* *3- (CH3)3COH2+ (CH3)3COH+ H+ (étape monomoléculaire)*

***II.3 - Cinétiques des réactions simples (élémentaires)***

*Ordres des réactions simples :*

*Soit la réaction simple :*

*A B*

*vA = - d[A] /dt = d[B] /dt*

*Le nombre de molécules B qui apparait est proportionnel à nA*

*dnB = K . nA.dt, ou d[B] /dt = K. [A] ou d[A] /dt = - K. [A]*

*Et on dit alors que cette réaction est d’ordre 1 par rapport à [A]*

*Si la réaction est du type : A + B C*

*Nous aurons : d[C] /dt = K. [A]. [B] = - d[A] /dt = - d[B] /dt*

*L’ordre partiel par rapport à* ***A*** *est* ***(1),*** *l’ordre partiel par rapport à* ***B*** *est* ***(1),*** *donc :*

*La réaction est d’ordre global* ***(2).***

*Si la réaction est du type : 2A C*

*d[C] /dt = K. [A]2 = - ½.d[A] /dt , et on dit que la réaction est d’ordre* ***(2),*** *par rapport à A et d’ordre global égale à* ***(2).***

***II. 4- Etude de quelques réactions simples (élémentaires)***

1. ***Réaction d’ordre 1***

*La réaction est du type :*

*A B d[A] /dt = - K. [A] d[A] /[A] = K. dt*

*= Ln = -K.t ou Ln = K. t*

*[A] = [A]0 . , et l’allure de la courbe [A] = f(t) est illustrée dans la figure suivante (figure2a)*

*[A]0*

*[A] = [A]0 . ,*

*[A]0/2*

*[A]*

*t1/2 2 t1/2 3 t1/2 t*

***Figure (2a) : Courbe représentant la fonction [A] = f(t) pour une réaction d’ordre 1***

*Nous pouvons représenter la courbe Ln [A] = f(t), L’allure est donnée par la figure 2b*

Ln[A]

Ln[A]0

Pente = -K

Ln ([A]0/2)

t1/2 t

***Figure (2b) : Courbe représentant la fonction Ln[A] = f(t) pour une réaction d’ordre 1***

*L’allure de la courbe (figure 2b) représente en fait l’équation : Ln [A] = Ln [A]0 – K.t*

*Donc On peut déduire la concentration initiale (point d’intersection de la droite avec l’axe vertical)*

*La constante de vitesse K est déduite d’après la valeur de la pente de la droite (- pente).*

*Et nous pouvons aussi calculer la constante à demi-réaction, (de la façon suivante) :*

*[A] = [A]0/2 à l’instant t = t1/2 , Ln = K. t1/2*

***Ln2 = K. t1/2*** *ou* ***K = Ln2/ t1/2*** *ou* ***t1/2*** *=* ***Ln2 / K***

*Et nous pouvons aussi écrire : [B] = [A]0 - [A]*

***[B] = [A]0 - [A]0 . ou [B] = [A]0 . (1- )***

1. ***Réaction d’ordre 2***

*La réaction est du type : A + B C à condition que : [A]0 = [B]0*

*d[A] /dt = - K. [A]. [B] = - K. [A]2*

*d[A] /[A]2 = - K. dt 1/[A] - 1/[A]0 = K. t , et finalement :*

***[A] = 1/ (K. t +1/[A]0)***

*Les allures des courbes sont données par les deux figures (fig 3a et fig3b) :*

*[A]*

*[A]0 [A] = 1/ (K. t +1/[A]0)*

*[A]0/2*

*t1/2 t*

***Figure (3a) : Courbe représentant la fonction [A] = f(t) pour une réaction d’ordre 2***

*1/[A]*

*1/ [A] = K. t +1/[A]0*

*2/[A]0 Pente = K*

*1/[A]0*

*t1/2 t*

*Le temps de demi-réaction : t1/2 = 1/ K. [A]0 donc*

***K = 1/ (t1/2 . [A]0)***

***Figure (3b) : Courbe représentant la fonction 1/[A] = f(t) pour une réaction d’ordre 2***

1. ***Réaction d’ordre 0 (nul)***

*Cette La réaction est du type :*

*A B avec d[B] /dt = -d[A] /dt = K*

*d[A] = -K .dt [A] - [A]0 = -K.t ou [A]0 - [A] = K. t ou :*

***[A] = [A]0 - K.t***

*La courbe représentant la fonction : [A] = f(t) est donnée par la figure (fig4) :*

*[A]*

*[A]0*

*Pente = -K*

*([A]0/2)*

*t1/2 t*

*Nous pouvons tirer le temps de demi-réaction : t1/2 = [A]0**/2.K ou :*

***K = [A]0 /2. t1/2***

***Figure 4 : représentant la courbe de la fonction [A] = f(t) pour une réaction d’ordre nul***

***III-Thermodynamique***

***III .1- Généralités, définitions et conventions***

* ***Notions de système et de milieu extérieur****: On appelle système thermodynamique Le système est la région de l’espace à laquelle on s’intéresse, le reste de l’univers s’appel milieu extérieur.*

***Ex1****: le réacteur chimique « bombe hermétique » est un système fermé ;*

***Ex2****: Un organisme vivant, une cellule : sont des systèmes ouverts.*

*On distingue : système isolé d’un système thermiquement isolé, le premier in n’échange ni chaleur ni matière ni énergie, alors que le deuxième, il n’échange pas de chaleur.*

***Différentes formes d’énergie****: L’énergie est une grandeur physique qui se manifeste sous des formes en apparence diverses : énergie chimique, magnétique, électrique, nucléaire…etc., toutes convertibles en chaleur, donc avec la même unité : joule (j) ou calorie (1 cal = 4.18 j).*

* ***Convention de signe****: La chaleur et l’énergie échangées entre un système et son milieu extérieur s’expriment « par convention » par :*

*Un nombre algébrique positif (+) en cas de gain.*

*Un nombre algébrique négatif (-) en cas de perte*

* *Expression de la chaleur échangée : Si une mole du système voit sa température augmenter de* ***dT*** *à une pression constante, alors la chaleur reçue est donnée par :* ***dQ = CpdT*** *, si elle reçoit cette chaleur «****dQ****» à volume constant on aura :* ***dQ = CvdT****, avec Cp : capacité calorifique à pression constante et* ***Cv****: capacité calorifique à volume constant, elles sont exprimées en j. mol-1 .k-1*
* *Travail des forces de pression : le travail des forces de pression est une forme d’énergie fréquemment intervenant lors des réactions chimiques (voir fig 1)*

Pext

Piston

dV dx

Section(S) Cylindre

V F

***Fig 1: Principe des forces de pression sur un cylindre à piston***

*S : surface du piston , V : volume du gaz (système) , on augmente le volume du système de dV (dV > 0) par déplacement du piston de dX**> 0 , ça nécessite un travail fourni par le système contre la force extérieur F, cette force est donnée par :*

*F = P.S ; le travail est dW = F.dX = P.S.dX et puisque S.dX = dV on aura :* ***dW = - P.dV***

***Remarque****:* ***Nous avons mis le signe(–) car le travail est fourni par le système***

*Donc le système doit fournir une énergie dW < 0 pour pouvoir augmenter son volume de dV > 0*

* ***Variables d’état****: On appelle variables d’état les paramètres permettant de définir l’état d’un système sans ambigüité, leur donnée permet de reconstruire le système identique. Pour les systèmes chimiques les variables d’état sont : La température T, la pression P, le volume V et la composition du système ; ni, Ci et Pi  (pression partielle), ces variables sont reliées une équation d’état, pour les gaz parfaits cette équation est :*

***P.V = n.R.T***

* ***Etat d’équilibre****: Un système est dit en équilibre si ses variables d’état sont constantes au cours du temps et dans tous l’espace du système, Ce sont des équilibres dynamiques et macroscopiques, ex : équilibres chimiques*
* ***Transformations réversibles et irréversibles :*** *La transformation s’oppose toujours à l’équilibre donc il y a modification d’au moin l’une des variables d’état. Si elle s’effectue très lentement pour être considérée comme une succession d’états d’équilibre, elle est dite «****réversible****» le cas contraire « rapide » on dit qu’elle est «****irréversible****»*

***Ex1 :*** *Dégonfler lentement un ballon : réversible*

***Ex2:*** *Crever le ballon : irréversible*

* ***Fonction d’état :***

*C’est la fonction F des variables d’état : P, V, T telle que sa valeur F1 ou F2 ne dépend que de la valeur des variables P1, V1 et T1 au moment « t1 » et de ces valeurs : P2, V2 et T2 à l’instant « t2 », cela se traduit par :*

***ΔF = F2 - F1 = F (P2, V2, T2) – F (P1, V1, T1)***

*Cela veut dire que la variation de F (ΔF) est indépendante de la manière dont la transformation est effectuée (****réversible ou irréversible****)*

*Si la transformation est cyclique on aura : ΔF = F2 - F1, avec F2 = F1 donc ΔF = 0*

*Donc pour une transformation cyclique la variation de la fonction d’état est nulle (voir fig 2)*

● *(2)*

A

B 1●

(1)●

***Fig. 2: Schéma illustrant la variation d’une fonction d’état***

*Exemple1 : Soit la fonction F = P.V, le produit P.V est une fonction d état ca sa valeur ne dépend que de l’état initiale et de l’état finale :*

***P2.V2 = P1 V1 = P3.V3 = …= PnVn***

*Exemple2 :W n’est pas une fonction d’état car ΔW dépend du caractère réversible ou irréversible de la transformation.*

*Dans le cas du travail des forces extérieures de pression :*

* ***Transformation réversible****: On ôte le poids en exerçant avec le doigt une pression constante égale à celle qu’il exerçait puis on laisse remonter le piston très lentement alors p passe de P1 à P2 et le volume varie de V1 à V2*

*Donc le gaz fournit contre Pext le travail dW = P dV réversible on aura :*

*ΔWr  = =*

***Donc ΔWr = -RT ln = RT ln avec V2 > V1***

* ***Transformation irréversible :*** *Si le poids est retiré brusquement, donc des l’instant initiale la pression extérieur est P2 et pendant toute la transformation, le gaz travaille contre cette pression extérieur, on aura alors :*

***ΔWirr  = -P2 = -P2 (V2-V1),*** *donc nous pouvons dire :*

***ΔWr  ≠ ΔWirr*** *et par la suite W n’est pas une fonction d’état (voir fig 3)*

P

P1 P = RT/V

Réversible

P2

V1 irréversible V2 V

***Fig. 3: Schéma illustrant la différence entre le travail des forces de pressionlors d’une transformation réversible ou irréversible***

***III. 2- Premier principe de la thermodynamique***

***III. 2.1- Enoncés du principe et conséquences :*** *On**appel énergie interne U d’un système la somme de toutes les énergies de ce système :*

***U = W + Q ;*** *dont* ***Q****: énergie calorifique ;* ***W****: travail des forces de pression*

* ***Enoncé1 :*** *La fonction énergie interne U est une fonction d’état*

***Si un système évolue de l’état 1 à l’état 2, sa variation d’énergie interne ΔU = U2-U1 donc ΔQA selon le chemin A et ΔQB selon le chemin B et aussi ΔWA selon A et ΔWB selon B et puisque la variation ne dépend pas du chemin on peut écrire : ΔQA  + ΔWA = ΔQB + ΔWB***

*Remarque : puisque* ***ΔU ne dépend pas du caractère réversible ou irréversible***

***ΔUA = ΔUB mais ça ne veut pas dire que ΔQA=ΔQB ou non plus ΔWA=ΔWB***

***Si la transformation ramène le système à son état initial on aura : ΔU =0 et par la suite ΔW + ΔQ = 0 et on peut alors dire :***

***Si le système reçoit de l’énergie il doit perdre de la chaleur***

***L’univers est un système isolé***

***Enoncé2 : L’énergie interne de l’univers est constante***

***Conclusion :*** *L’énergie ne se perd pas mais se transforme, elle est*

*Indestructible*

*U : est une fonction d’état, W et Q ne le sont pas*

* ***Chaleur échangée au cours de transformation à volume constant ou à pression constante (l’enthalpie : H)***

1. ***Chaleur échangée à volume constant****: dU = dQ + dW, donc dU = dQ –PdV et (puisque V est constant) ce qui donne :dU = dQ, pour une transformation finie ΔU = ΔQV , c’est le cas des calorimètres indéformables hermétiquement fermées*
2. ***Chaleur échangée à pression constante (notion d’enthalpie : H)****: C’est le cas des réactions chimiques se déroulant à l’air libre ou sou la pression atmosphérique : dU = dQ –PdV. Donc de l’état 1 à l’état 2 on aura :*

*ΔU = U2 – U1 = donc : ΔU = ΔQp  - P et encor :*

*U2 – U1  = ΔU = ΔQp – P(V2-V1) et on peut écrire alors :*

***ΔQp = (U2 + P2V2) - (U1 + P1V2)*** *parce que P est constante donc on peut poser : P = P1 et P = P2*

*L’enthalpie H est définit par l’expression :* ***H = P.V et ΔQp = H2-H1***

***La chaleur échangée lors d’une transformation à pression P constante est égale à la variation de l’enthalpie du système***

***III. 2. 2- Chaleur de réaction :*** Soitla réaction de type : aA + bB cC + dD

*Généralement on suppose que la température du système est constante ( ex : 37°C pour le corps humain), alors que la réaction peut être exothermique ΔQ < 0, ou endothermique ΔQ >0 donc les produits doivent etre ramenés à la température initiale .*

*A volume constant nous avons : ΔQV* ***=*** *ΔU*

*A pression constante nous avons : ΔQp* ***=*** *ΔH*

*Et puisque H = P.V donc ΔH = ΔU + Δ(PV), le gaz est parfait donc : Δ(PV) = Δ(nRT)*

*Alors à T constante Δ(PV) = R T.Δn et aussi ΔH = ΔU + R T.Δn et enfin on aura*

***ΔQp =*** *ΔU + R T.Δn = ΔQV + R T.Δn donc finalement :*

***ΔQp - ΔQV = R T.Δn***

*Sachant que Δn : est la variation du nombre de mole de gaz au cours de la réaction*

*Exemple : Calculer l’enthalpie ΔH soit la réaction suivante :*

*C(graphite) + ½ O2 CO(gaz) ; ΔH = ?*

*Nous avons les données suivantes :*

*CO + ½ O2  CO2; ΔH1 = -282kj/mol*

*C(graphite) + O2 CO2  ; ΔH2 = -392.9kj/mol*

*Réponse : Donc il y a deux réactions et la variation de l’enthalpie H est indépendante de la manière et du chemin suivi donc : ΔH2 = ΔH + ΔH1 donc :*

***ΔH = ΔH2  - ΔH1 = -393.9 – ( -282) = -110.9kj/mol (****voir fig. 4)*

C(graphite) + O2 **ΔH2** CO2

**ΔH** **ΔH1**

CO + ½ O2

* ***Conditions et état standard*** *: puisque l’enthalpie dépend des conditions de réactions, on doit définir les conditions de transformation :*

*Pression standard :* ***P = 105 Pa = Patm (Patm  = 1.013.105 Pa)***

*Température standard :* ***T = 298k (25°C*** *labo confortable)*

*L’état standard : C’est l’état physique dans lequel le composé chimique est plus* ***stable*** *à* ***P = 105 Pa*** *ou* ***1ba****r et sous* ***T = 298k***

*Exemples : Eau (stand) : liquide ; CO2  (gaz) ; le fer Fe (solide)*

* ***Enthalpie standard, enthalpie de formation standard****:*

*On désigne par l’enthalpie standard d’une transformation chimique par : ou ΔHT (à 298k) .*

*Remarque : est une grandeur extensive dépendant du nombre de mol transformés.*

*Ex : H2  + ½ O2 H2O, ΔH1*

*2H2 + O2 2H2O, ΔH2 = 2ΔH1*

***L’enthalpie de formation standard est l’enthalpie de transformation donnant une mole d’un composé à partir des éléments qui le constituent* à l’état standard et sous les conditions standards, on le désigne par :**

*Ex : L’enthalpie standard de formation de l’éthanol est celle de la transformation :*

*2 C(graphite) + 3 H2 (gaz) + ½ O2 (gaz) C2H5OH(liq)*

***Remarque1****: Toute transformation donnant une mole de C2H5OH à partir d’autres substances chimiques ne correspond pas à*

*Ex1 : CH2  CH2  + H2O C2H5OH, ≠*

*Ex2: CH3CHO + H2 C2H5OH, ≠*

***Remarque2 :*** *L’enthalpie standard de formation d’un corps simple est nulle*

*Ex : O2(g) O2(g), = 0*

***Remarque 3 :*** *Parfois correspond à une réaction impossible donc on doit la calculer par une méthode indirecte (non mesurable).*

* **Utilisation de l’enthalpie standard de formation :** Les valeurs d’enthalpie *de formation standard sont collectées dans les tableaux permettant la comparaison de stabilité des composés, ainsi on a :*

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| ***Composé*** | *C2H6* | *C2H4* | *C2H2* |
|  | ***-103.6*** | *52.6* | *226.6* |

*On peut donc conclure que l’éthane : C2H6 est plus stable que l’éthylène : C2H4et l’acétylène C2H2*

*On peut se baser sur les enthalpies de formation standard pour calculer les enthalpies standards des transformations :*

*Soit la réaction de type : a A + b B cC + dD*

*( aA +bB ) ΔH1  (éléments constituant aA + bB état standard ΔH2 (cC +dD état standard)*

*(Etat Standard)*

**ΔH° = [c (C) + d (D)] - [ a + b**

Nous pouvons donc généraliser la loi en écrivant la loi de **Hess**:

**ΔH° = *(produits)* -**

***III. 2. 3 - Energie de liaison et son utilisation pour le calcul des enthalpies de réaction***:

***Pour les molécules diatomiques****, l’énergie de liaison d’une molécule A------B, E(AB) est définit comme la variation d’enthalpie standard de transformation ΔH° dans laquelle une mole de A----B à l’état gazeux est formée à partir des atomes A et B à l’état gazeux (pas standard)*

*A(g) + B(g) AB(g), ΔH° = E(AB)*

*Si E(AB) >0 la molécule n’existe pas*

***Pour les molécules plyatomiques****: L’enthalpie de la transformation est égale à la somme des énergies des liaisons présentes dans le composé*

*Ex : 2C(g) + 6H(g) + O(g) CH3  CH2 OH (g)*

*Alors: ΔH = E(C—C) + 5 E(C—H) + E(O---H)*

*Pour déterminer les énergies de liaison d’une façon directe* on suit l’exemple suivant :

*Calculer l’énergie de la liaison E(H—Cl) sachant que E(H—H) = -434.7kj/mol et E(Cl—Cl) = -242.4kj/mol et (HCl) = -92kj/mol*

*On procède de la manière suivante :*

*H(g) + Cl(g) E(HCl) HCl(g)*

*ΔH1 ΔH2*

*½ H2 + ½ O2*

*Avec ΔH1 = ½ E(H—H) + ½ E(Cl—Cl) et ΔH2 = (HCl)*

*On peut facilement déduire que E(H—Cl) = ΔH1 + ΔH2 ou tout simplement*

*E(H—Cl) = ΔH1 + (HCl) = ½ [(-434.7)+(-242.4)]+ (-92), donc :*

*E(H—Cl) = -430.6kj/mol*

* ***Calcul d’une enthalpie de réaction à partir de des énergies de liaisons***

H H

*Ex : H—C C---H + 2 H----H ΔH H----C-----------C-----H*

*H H*

*Il ya deux étapes : C2H2 + 2H2 ΔH1 2C +6H ΔH2 CH3 -------CH3*

*Donc on peut écrire : ΔH1 = -[ E(C C) +2 E(C—H) + 2 E(H—H)] rupture des liaisons et ΔH2  = E(C—C) + 6E(C—H) formation de nouvelles liaisons*

*Et par la suite : ΔH = ΔH1 + ΔH2 = E(C—C) + 6E(C—H) – E(C C) -*

*2 E (C—H)-2 E (H---H)*

*Ou bien ΔH = E(C—C)+ 4E(C—H) - [ E( C C)+ 2E (H—H) ] dou la loi générale :*

***ΔH = ∑ E(formées) - ∑ E(détruites)***

***III. 3- Deuxième principe de la thermodynamique***

***III. 3.1- Notion d’entropie « S »***

* ***Sens des transformations réversible et irréversible***

*Les fonctions H et U ne permettent pas de prévoir si une réaction se produit ou non dans des conditions données, est ce qu’elle est totale ou conduit à un équilibre, dans quel sens se produit.*

*Exemple : malgré que si ΔH<0 à P constante, on confirme que la réaction est possible, normalement si ΔH> 0 la réaction devrait être impossible ??? Mais non il y a un contre exemple :*

*KI(s) + eau (H2O) KI(aq) , ΔH> 0 , cette réaction est spontanée .*

* *Le premier principe n’explique pas les phénomènes observés dans des systèmes isolés donc d’énergie constante.*

***Ex1****: Diffusion des gaz des pressions élevées vers P plus faible pour avoir un*

*mélange homogène (irréversible) mais aucun transfert d’énergie ΔH= 0*

***Ex2 :*** *Mélange de deux liquides à T différentes (irréversible) à un mélange à*

*T moyenne.*

***III. 3. 2- Deuxième principe et la fonction entropie « S »***

* ***Les axiomes qui définissent l’entropie »S »***

1. *Il existe une fonction d’état appelée entropie et symbolisée « S »*
2. *Lors d’une transformation infinitésimale (très lente), la variation de l’entropie est : dS = dSi + dSe, avec dSi : variation interne et dSe : variation externe (due aux échanges avec l’extérieur)*
3. *Si T est constante on aura : dSe =*

*Si la transformation est irréversible dSi = 0, si elle est réversible dSi >0*

***Conséquences directe****s : Si le système est isolé : dQ = 0 et dS = dSi*

*Si la transformation est réversible : dS = dSi =0*

*Si la transformation est irréversible : dS = dSi >0*

***Généralement les transformations sont irréversibles, donc dS >0, et l’univers est un système isolé dont S augmente toujours***

***Si***  *le système est ouvert(non isolé) et Qr est la chaleur échangé avec l’extérieur réversiblement (transformation réversible), nous aurons :*

*dSi = 0 et dS = dSe =*

*Si la transformation est irréversible et le système est ouvert on aura :*

*dS = dSi + dSe = dSi + et puisque dSi >0 donc automatiquement :*

*dS >*

*Si on suppose deux transformations l’une réversible l’autre irréversible amenant le système de l’état (1) à l’état (2) on aura :*

*Réversible : dS =*

*Irréversible : dS = + dSi*

*Donc : = + dSi et on peut déduire que : dQr > dQi, et pour des transformations finies on aura finalement :*

***ΔQr > ΔQi***

***La variation de chaleur est minimale lors d’une transformation irréversible***

***III. 3. 3 – Calcul de l’entropie, entropie absolue et entropie standard***

* ***3ème principe****:* ***L’entropie absolue***

*A 0K ( -273°C), S =0 pour tous système c’est une origine d’entropie, ça ne correspond pas à l’état standard car à 0K : O2, H2 et H2O sont tous à l’état solide.*

* ***Calcul de l’entropie :***

*Pour en faire on ne doit pas oublier que « S » est une fonction d’état, donc la variation est indépendante de la transformation amenant le système de 0K aux conditions finales : ainsi pour une transformation réversible :*

*dS = , et si on considère que entre (T1 et T2) ΔT est faible pour que Cp reste constante on peut alors écrire :*

*. = Cp = Cp.ln () alors :*

***S= Cp.ln ()*** *avec S est donnée en (j. k-1.mol) et on peut noter que l’entropie est une grandeur extensive proportionnelle au nombre de moles (voir fig 5)*

T

Liquide T

Tf (fusion)

Solide

0 S

**S=0 + Cp (solde) + + Cp (liq)**

***Fig.4 : Calcul de l’entropie pendant des transformations physiques d’un corps***

* ***L’entropie standard et l’entropie standard de réaction***

***Par définition****: l’entropie standard d’un composé à température T est l’entropie absolue de ce composé dans les conditions standards, ainsi pour la réaction de type :*

*aA + bB cC + dD, on aura :* ***ΔS° = S° (produits) – S° (réactifs)***

*Donc pour cette réaction :* ***ΔS°(T****) = [****cS°(C) + d S°(D)] - [aS° (A)+ bS°(B)]***

***III. 3. 4 – Fonction enthalpie libre « G », et la thermochimie***

* *L’entropie s’occupe des systèmes isolés, mais dans la réalité il y a toujours un échange de chaleur avec le milieu extérieur (comme le corps humain). Les systèmes cherchent toujours le niveau énergétique le plus bas possible.*

***C’est la fonction enthalpie libre « G » qui fournit le critère convenable.***

***Définition****: Un système qui évolue spontanément à T constante donc subit une transformation irréversible :* ***ΔS >*** *donc :* ***ΔQi – T ΔS < 0***

*À pression constante* ***ΔQi = ΔH*** *donc on peut écrire****:***

***ΔH – T ΔS < 0,*** *et en prenant* ***ΔG = ΔH – T ΔS*** *on peut écrire*

***G = H – T S (avec******G*** *une fonction d’état appelée enthalpie libre)*

***Un système non isolé à T constante évolue tout le temps dans le sens ou son enthalpie libre diminue ΔG <0***

***1er cas : ΔH <0 et ΔS >0, donc*** *réaction toujours possible*

*Ex : C3H8 + 5/2 O2 3CO2 + 4H2O*

***2ème cas****:* ***ΔH <0 et ΔS < 0,*** *On peut avoir* ***ΔG <0*** *si* ***ΔH > T ΔS et*** *le contrôle est dite enthalpique donc* ***ΔH<0*** *et la réaction est fortement exothermique.*

*Ex : 3H2 + N2 2NH3, ΔH = -92kj/mol ; ΔS = 0.2kjmol-1 k-1*

*Cette réaction est possible à T = 298K (ambiante) car:* ***ΔG= -32.4kj/mol.***

***3ème cas : ΔH >0 et ΔS > 0,*** *cette réaction ne peut être possible qu’à très haute température, on dit qu’elle sous contrôle entropique.*

*Ex : 2H2O2 (liq) 2H2O(g) + O2(g)*

***4ème cas : ΔH >0 et ΔS < 0,*** *on a tout le temps* ***ΔG>0,*** *correspond à un phénomène ou une réaction impossible.*

***III. 3. 5 -Enthalpie libre standard et enthalpie libre standard de formation***

* *: est la variation d’enthalpie libre de cette transformation dans laquelle les réactifs et les produits sont à l’état standard.*
* *: est l’enthalpie libre d’une transformation donnant une mole du composé chimique à l’état standard partant des éléments qui le constituent à l’état standard, nous pouvons écrire :*

*= - T ; et aussi : = -*

*Cela se traduit par :* ***ΔG° = [c] - []***

1. **La cinétique chimique**
2. **Définition et détermination des vitesses**

Soit une réaction de type : Réactif(s) Produit(s)

* Cas simple : A B

Par définition : vA = - d[A] /dt

vB = d[B] /dt

Dans ce cas : - d[A] = d[B] vA = vB

Nous pouvons illustrer les vitesses dans la figure suivante :

Concentration

[A]0 [B]

vB

vA [A]

Evolution de [A] ou de [B]

Figure 1 : Représentation des vitesses de réactions chimiques

* Si la réaction est du type : A + B C

-d[A] /dt = - d[B] /dt = d[C] /dt

vA = vB = vC

Alors que pour une réaction du type : : A + B 2 C

Nous aurons : vC = 2 vA = 2  ou : vA = vB = ½ vC

En générale : aA + b B cC + d D

**vA/a  = vB /b = vC /c = vD /d**

1. **Mécanisme réactionnel**

Il y a des réactions simples ou élémentaires :

Ex1 : N2O5 NO2 + NO3

C’est une réaction à une seule étape, et fait intervenir 1 mole de N2O5.

Donc : Une réaction monomoléculaire.

Ex2 : C2H5Br + OH- C2H5OH + Br-

Une seule étape, mais fait intervenir 2 moles (C2H5Br et OH-)

Donc un processus biomoléculaire.

Il y a des réactions complexes : plus d’une étape sont nécessaires (suite d’étapes), pour réaliser une réaction, comme :

* 1- (CH3)3CBr (CH3)3C+ + Br- (étape monomoléculaire)
* 2- (CH3)3C+ + H2O (CH3)3COH2+ (étape biomoléculaire)
* 3- (CH3)3COH2+ (CH3)3COH+ H+ (étape monomoléculaire)

1. **Cinétiques des réactions simples (élémentaires)**

Ordres des réactions simples :

Soit la réaction simple :

A B

vA = - d[A] /dt = d[B] /dt

Le nombre de molécules B qui apparait est proportionnel à nA

dnB = K . nA.dt, ou d[B] /dt = K. [A] ou d[A] /dt = - K. [A]

Et on dit alors que cette réaction est d’ordre 1 par rapport à [A]

Si la réaction est du type : A + B C

Nous aurons : d[C] /dt = K. [A]. [B] = - d[A] /dt = - d[B] /dt

L’ordre partiel par rapport à **A** est **(1),** l’ordre partiel par rapport à **B** est **(1),** donc :

La réaction est d’ordre global **(2).**

Si la réaction est du type : 2A C

d[C] /dt = K. [A]2 = - ½.d[A] /dt , et on dit que la réaction est d’ordre **(2),** par rapport à A et d’ordre global égale à **(2).**

1. **Etude de quelques réactions simples (élémentaires)**
2. **Réaction d’ordre 1**

La réaction est du type :

A B d[A] /dt = - K. [A] d[A] /[A] = K. dt

= Ln = -K.t ou Ln = K. t

[A] = [A]0 . , et l’allure de la courbe [A] = f(t) est illustrée dans la figure suivante (figure2a)

[A]0

[A] = [A]0 . ,

[A]0/2

[A]

t1/2 2 t1/2 3 t1/2 t

**Figure (2a) : Courbe représentant la fonction [A] = f(t) pour une réaction d’ordre 1**

Nous pouvons représenter la courbe Ln [A] = f(t), L’allure est donnée par la figure 2b

Ln[A]

Ln[A]0

Pente = -K

Ln ([A]0/2)

t1/2 t

**Figure (2b) : Courbe représentant la fonction Ln[A] = f(t) pour une réaction d’ordre 1**

L’allure de la courbe (figure 2b) représente en fait l’équation : Ln [A] = Ln [A]0 – K.t

Donc On peut déduire la concentration initiale (point d’intersection de la droite avec l’axe vertical)

La constante de vitesse K est déduite d’après la valeur de la pente de la droite (- pente).

Et nous pouvons aussi calculer la constante à demi-réaction, (de la façon suivante) :

[A] = [A]0/2 à l’instant t = t1/2 , Ln = K. t1/2

**Ln2 = K. t1/2** ou **K = Ln2/ t1/2** ou **t1/2** = **Ln2 / K**

Et nous pouvons aussi écrire : [B] = [A]0 - [A]

**[B] = [A]0 - [A]0 . ou [B] = [A]0 . (1- )**

1. **Réaction d’ordre 2**

La réaction est du type : A + B C à condition que : [A]0 = [B]0

d[A] /dt = - K. [A]. [B] = - K. [A]2

d[A] /[A]2 = - K. dt 1/[A] - 1/[A]0 = K. t , et finalement :

**[A] = 1/ (K. t +1/[A]0)**

Les allures des courbes sont données par les deux figures (fig 3a et fig3b) :

[A]

[A]0 [A] = 1/ (K. t +1/[A]0)

[A]0/2

t1/2 t

**Figure (3a) : Courbe représentant la fonction [A] = f(t) pour une réaction d’ordre 2**

1/[A]

1/ [A] = K. t +1/[A]0

2/[A]0 Pente = K

1/[A]0

t1/2 t

Le temps de demi-réaction : t1/2 = 1/ K. [A]0 donc

**K = 1/ (t1/2 . [A]0)**

**Figure (3b) : Courbe représentant la fonction 1/[A] = f(t) pour une réaction d’ordre 2**

1. **Réaction d’ordre 0 (nul)**

Cette La réaction est du type :

A B avec d[B] /dt = -d[A] /dt = K

d[A] = -K .dt [A] - [A]0 = -K.t ou [A]0 - [A] = K. t ou :

**[A] = [A]0 - K.t**

La courbe représentant la fonction : [A] = f(t) est donnée par la figure (fig4) :

[A]

[A]0

Pente = -K

([A]0/2)

t1/2 t

Nous pouvons tirer le temps de demi-réaction : t1/2 = [A]0/2.K ou :

**K = [A]0 /2. t1/2**

**Figure 4 : représentant la courbe de la fonction [A] = f(t) pour une réaction d’ordre nul**