



UNIVERSITE CADI AYYAD
Faculté Polydisciplinaire
Safi

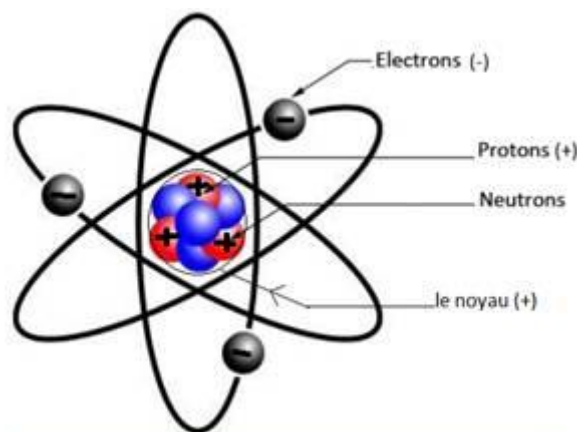


Département de Chimie

COURS DE CHIMIE GENERALE

Semestre 1

SVI



Préparé par :

Moulay Rachid LAAMARI

2017-2018

SOMMAIRE

Partie I : COURS D'ATOMISTIQUE

CHAPITRE I : STRUCTURE DE L'ATOME

- I. INTRODUCTION
- II. LES CONSTITUANTS DE L'ATOME.
- III. LES CARACTERISTIQUE DE L'ATOME.
 - 1. Représentation
 - 2. Les isotopes
 - 3. Mole et masse molaire
 - 4. L'unité de masse atomique u.m.a.

CHAPITRE II: MODELES CLASSIQUES DE L'ATOME

- I. MODELE DE RUTHERFORD
- II. MODELE DE BOHR
- III. SPECTRE D'EMISSION DE L'ATOME D'HYDROGENE.

CHAPITRE III: MODELE QUANTIQUE DE L'ATOME

- I. PROBABILITE ET DENSITE DE PROBABILITE.
- II. L'EQUATION DE SCHRODINGER.
- III. LES NOMBRES QUANTIQUES.
- III. LES ORBITALES ATOMIQUES : O.A.

CHAPITRE IV: LES ATOMES POLYELECTRONIQUES

- I. CONFIGURATIONS ELECTRONIQUE DES ATOMES.
 - 1. Principe d'exclusion de PAULI.
 - 2. Principe de stabilité. Règle de KLECHOVSKI.
 - 3. Règle de HUND.
- II. LA CLASSIFICATION PERIODIQUE DES ELEMENTS
 - 1. Les périodes.
 - 2. Les groupes (ou familles).
 - 3. Les principales familles du tableau périodique.

PARTIE II : THERMOCHIMIE

CHAPITRE I : INTRODUCTION A LA THERMODYNAMIQUE CHIMIQUE

- I. INTRODUCTION
- II. LE SYSTEME
- III. LES VARIABLES D'ETAT

VI. TRANSFORMATION THERMOMECHANIQUE

V. TRANSFORMATION CHIMIQUE

CHAPITRE II : PREMIER PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE ENERGIE INTERNE ET ENTHALPIE

- I. CONSERVATION DE L'ÉNERGIE
- II. ÉNONCÉ DU PREMIER PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE
- III. ÉCHANGES D'ÉNERGIE ENTRE LE SYSTÈME ET L'EXTÉRIEUR
- IV. ÉNERGIE INTERNE
- V. DETERMINATION DE CHALEUR DE REACTION
- VI. EFFET DE LA TEMPERATURE

PARTIE III : CHIMIE DES SOLUTIONS

Chapitre I : rappels et généralités

- 1. Définitions
 - 1.1. Solution
 - 1.2. Concentration d'une espèce en solution :
 - 1.2. La masse volumique
 - 1.3. La densité
 - 1.4. Pourcentage ou Fraction

CHAPITRE II : REACTIONS ACIDO-BASIQUES

- 1. Définitions
 - 1.1. Définition d'ARRHENIUS
 - 1.2. Définition de BRONSTED
 - 1.3. Couple acide-base conjugués
 - 1.4. Force des acides et des bases
 - 1.5. Constantes d'acidité et de basicité.
 - 1.6. Coefficient de dissociation d'un acide faible :
- 2. CALCUL DE PH DES SOLUTIONS AQUEUSES
 - 2.1. Cas d'un acide fort
 - 2.2. Cas d'un acide faible
 - 2.3. Cas d'une base forte
 - 2.4. Cas des bases faibles.
 - 2.5. Cas d'un mélange d'un acide fort et d'un acide faible.

2.6. Cas d'un mélange de deux acides faibles

3. Solutions tampon.

3.1. Définition de la ST.

3.2. Propriété de la ST.

3.3. Préparation de la ST.

3.4. Calcul du pH de ST

4. Titrages acide-base.

1.1. Titration d'un acide fort par une base forte

1.2. Titration d'un acide faible par une base forte.

CHAPITRE III : REACTIONS D'OXYDO-REDUCTION

1. Généralités.

1.1. Oxydant, réducteur, oxydation, réduction.

1.2. Réaction d'oxydo-réduction

2. Nombre d'oxydation (degré d'oxydation)

2.1. Définition.

2.2. Nombre d'oxydation de quelques éléments.

3. Potentiels d'oxydoréduction : Equation de Nernst

3.1. Potentiel normal (standard)

3.2. Equation de Nernst :

4. Réaction d'oxydo-réduction

4.1. Définition :

4.2. Écriture des réactions d'oxydoréduction

4.3. Calcul de la constante d'équilibre

4.4. Dosage d'oxydo-réduction

CHAPITRE IV : REACTIONS DE DISSOLUTION-PRECIPITATION

1. Solubilité

2. Réaction de précipitation.

3. Produit de solubilité.

4. Facteurs influençant la solubilité.

COURS D'ATOMISTIQUE

CHAPITRE I : STRUCTURE DE L'ATOME

I. INTRODUCTION

La matière peut être décrite à deux niveaux :

- ✓ macroscopique qui concerne la partie observable et mesurable à notre échelle (Ensemble de molécules, d'atomes ou d'ions).
- ✓ microscopique qui concerne les particules réelles (molécule, atome ou ion).

Il existe à l'heure actuelle 116 atomes ou éléments dont 92 sont naturels et les atomes restant sont artificiels c'est-à-dire créés par l'homme.

Chaque atome est désigné par son nom et son symbole.

Exemple : Oxygène : O Chlore : Cl

Les atomes diffèrent par leurs structures et leurs masses, et sont eux même fragmentés en petites particules : les électrons, les protons et les neutrons.

L'atome et la molécule sont donc des particules de très petites dimensions, leurs masses sont de l'ordre de 10^{-24} g à 10^{-27} g. Ces chiffres ne sont pas pratiques, on utilise la notion de mole.

Une mole correspond à la quantité de matière contenue dans $6,02 \times 10^{23}$ particules (atome ou molécule). $N = 6,02 \times 10^{23}$ est le nombre d'Avogadro qui a été déterminé expérimentalement.

II. LES CONSTITUANTS DE L'ATOME.

D'après DALTON la matière n'a pas une structure continue, elle est formée par un ensemble de particules « indivisibles ».

La matière est formée de molécules qui sont constituées des atomes. L'atome contient essentiellement des électrons, des protons, et des neutrons.

élément	charge (C)	masse (Kg)
électron	$-1,6 \cdot 10^{-19}$	$9,11 \cdot 10^{-31}$
proton	$1,6 \cdot 10^{-19}$	$1,672 \cdot 10^{-27}$
neutron	0	$1,6747 \cdot 10^{-27}$

N.B.

- La masse du proton est 1836 fois supérieure à celle de l'électron.
- Les protons et les neutrons sont appelés « les nucléons ».

L'atome est un ensemble électriquement neutre comportant un noyau (protons + neutrons), où est centrée pratiquement toute sa masse, autour duquel se trouvent des électrons.

III. LES CARACTERISTIQUES DE L'ATOME.

5. Représentation

A chaque élément chimique, on a associé un symbole. Il s'écrit toujours avec une majuscule, éventuellement suivie d'une minuscule.



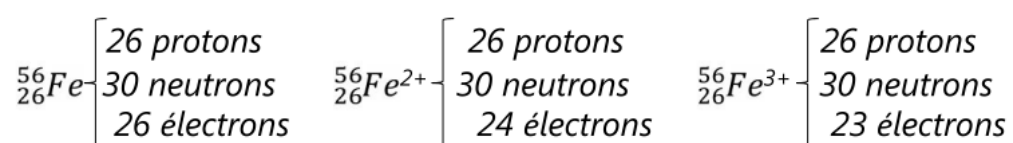
X est le symbole de l'élément.

Z est appelé numéro atomique ou nombre de charge, il désigne le nombre de protons (c'est aussi le nombre d'électrons pour un atome neutre).

A est appelé nombre de masse, il désigne le nombre de nucléons (protons + neutrons).

Si N représente le nombre de neutrons, on aura la relation: $A=Z+N$.

Exemple

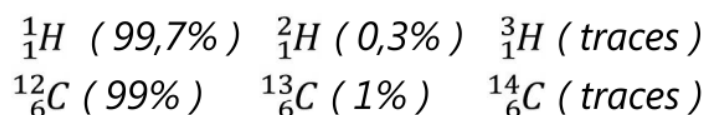


6. Les isotopes

On appelle isotopes d'un élément donné, des atomes ayant le même nombre de protons (même

Z) mais un nombre de neutrons différent (A différent). Les isotopes ne diffèrent alors que par la composition des noyaux.

Exemple



7. Mole et masse molaire

Une mole correspond à la quantité de matière contenue dans $6,02 \cdot 10^{23}$ particules élémentaires.

A l'état naturel, les éléments sont le plus souvent des mélanges d'isotopes dont les pourcentages restent constants.

La masse molaire d'un atome est la masse d'une mole d'atomes. Elle correspond à la moyenne des masses des isotopes pondérés par leurs pourcentages.

Exemple :

Le Bore existe sous forme de deux isotopes ${}^{10}\text{B}$ et ${}^{11}\text{B}$ avec les proportions respectives de 19,91 % et 80,09 %. La masse molaire donnée dans les tables est 10,83 g. Cette valeur est la moyenne des masses molaires des deux isotopes. Les masses d'une mole d'atomes de ces isotopes sont respectivement 10,0129 g et 11,0093 g.

$$M(B) = 10,129 \times \frac{19,91}{100} + 11,0093 \times \frac{80,09}{100} = 10,83 \text{ g}$$

8. L'unité de masse atomique u.m.a.

Le Kg est mal adaptée pour les dimensions de l'atome. On prend donc une unité particulière, appelée unité de masse atomique noté u.m.a.

L'u.m.a est par définition le 1/12 de la masse d'un atome de l'isotope 12 du carbone.

Par définition une masse de 12 g de carbone renferme N atomes, donc

$$1 \text{ u.m.a} = \frac{1}{12} \times \frac{12}{N} = \frac{1}{N} \text{ g.} \quad \text{Or } N = 6,02 \cdot 10^{23} \quad \text{donc} \quad 1 \text{ u.m.a} = 1,6604 \cdot 10^{-24} \text{ g.}$$

Exemple :

Masse du proton = $1,6724 \cdot 10^{-24} \text{ g} = 1,0072 \text{ u.m.a.}$

Masse du neutron = $1,6747 \cdot 10^{-24} \text{ g} = 1,0087 \text{ u.m.a.}$

CHAPITRE II: MODELES CLASSIQUES DE L'ATOME

I. MODELE DE RUTHERFORD

Ce modèle est basé sur l'existence du noyau dans lequel est pratiquement concentrée toute la masse de l'atome est autour du quel gravitent des électrons.

F_a : force d'attraction électrostatique

$$F_a = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \times \frac{e^2}{r^2}$$

F_c : force centrifuge dû à la rotation de l'électron autour du noyau.

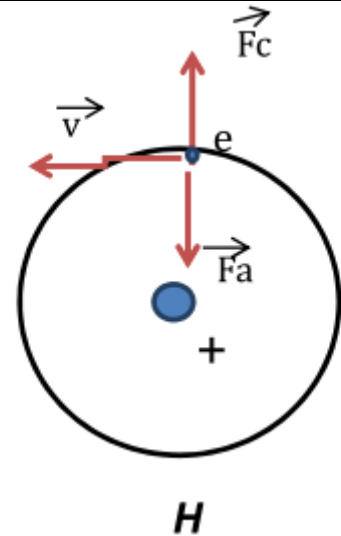
$$F_c = m \times \frac{v^2}{r} \quad (\text{mouvement circulaire})$$

L'équilibre résulte de la compensation de la force d'attraction F_a par la force centrifuge F_c due à la rotation de l'électron autour du noyau.

$$F_a = F_c \longrightarrow \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \times \frac{e^2}{r^2} = m \times \frac{v^2}{r}$$

D'où :

$$mv^2 = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \times \frac{e^2}{r}$$



L'énergie totale de l'électron est E_T = E_C + E_P

on a :

$$E_C = \frac{1}{2} m v^2 \longrightarrow E_C = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \times \frac{e^2}{r}$$

$$\begin{aligned} E_P &= q V \\ V &= \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \times \frac{e}{r} \\ q &= -e \end{aligned} \longrightarrow E_P = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \times \frac{e^2}{r}$$

D'où :

$$E_T = -\frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \times \frac{1}{r}$$

Ce modèle présente les inconvénients suivants :

* L'énergie E est fonction de r, donc elle est continue.

* D'après la théorie électromagnétique, lorsqu'une particule chargée est soumise à une accélération elle doit rayonner.

* Si la particule rayonne, son énergie doit diminuer et son rayon aussi d'après l'expression de E_T par la suite l'électron devrait tomber sur le noyau.

II. MODELE DE BOHR

1. Description (cas de l'atome d'hydrogène).

Pour lever les contradictions précédentes, Bohr propose quatre hypothèses :

- ✓ Dans l'atome, le noyau est immobile alors que l'électron de masse m se déplace autour du noyau selon une orbite circulaire de rayon r .
- ✓ L'électron ne peut se trouver que sur des orbites privilégiées sans émettre de l'énergie, on les appelle « orbites stationnaires ».
- ✓ Lorsqu'un électron passe d'un niveau à un autre il émet ou absorbe de l'énergie :

$$\Delta E = h\nu$$

- ✓ Le moment cinétique de l'électron ne peut prendre que des valeurs entières (quantification du moment cinétique).

h : constante de Planck = $6,626 \cdot 10^{-34}$ j.s n : entier naturel	$mv r = n \cdot \frac{h}{2\pi}$
--	---------------------------------

2. Aspect quantitatif de l'atome de Bohr.

Le système est stable par les deux forces F_a et F_c .

$$\text{Force d'attraction} : F_a = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \times \frac{e^2}{r^2}$$

$$\text{Force centrifuge} : F_c = m \times \frac{v^2}{r}$$

Le système est en équilibre si : $F_a = F_c$

$$\text{C'est-à-dire : } mv^2 = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \times \frac{e^2}{r} \quad (1)$$

Energie totale et rayon de l'orbite: $E_T = E_C + E_P$

$$\text{On a : } E_p = - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \times \frac{e^2}{r} \quad \text{et} \quad E_c = \frac{1}{2} m v^2$$

$$\text{Donc : } E_T = - \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \times \frac{1}{r} \quad (2)$$

$$\text{On sait que : } mv r = n \frac{h}{2\pi}$$

$$\text{D'où : } mv^2 = \frac{n^2 h^2}{4\pi^2 m r^2} \quad (3)$$

Les relations (1) et (3) donnent :

$$r = \frac{\epsilon_0 h^2}{\pi m e^2} \cdot n^2 \quad (4)$$

C'est le rayon de l'orbite ou circule l'électron, il est quantifié.

Si on remplace (4) dans (2) on obtient :

$$E_T = - \frac{m e^4}{8 \epsilon_0^2 h^2} \cdot \frac{1}{n^2} \quad (5)$$

L'énergie totale de l'électron est donc quantifiée.

* Pour $n = 1$ (l'état fondamental : l'électron occupe l'orbite de rayon r_1 et d'énergie E_1).

$$r_1 = 5,29 \cdot 10^{-11} \text{ m} = 0,529 \text{ \AA} \quad (1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m})$$

$$E_1 = -21,78 \cdot 10^{-19} \text{ J} = -13,6 \text{ eV} \quad (1 \text{ eV} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J})$$

* Pour $n = 2$ (Première état excité)

$$r_2 = 4r_1 = 2,116 \text{ \AA} \quad \text{et} \quad E_2 = \frac{E_1}{4} = -3,4 \text{ eV}$$

* Pour $n = 3$ (Deuxième état excité)

$$r_3 = 9r_1 = 4,761 \text{ \AA} \quad \text{et} \quad E_3 = \frac{E_1}{9} = -1,51 \text{ eV}$$

Définition : L'électron volt est l'énergie acquise par un électron accéléré par une d.d.p de 1 volt.

$$E = -qV = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C} \times 1 \text{ V} = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ J} = 1 \text{ eV}; \quad \text{Donc : } 1 \text{ eV} = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

3. Absorption et émission d'énergie.

Un électron ne peut absorber ou libérer de l'énergie c'est à dire rayonner qu'en passant d'un niveau (orbite) à un autre.

La quantité d'énergie absorbée ou émise est égale à la différence d'énergie entre les deux niveaux (relation de Planck) : $\Delta E = |E_f - E_i| = h\nu$

E_f : état final ; E_i : état initial ; h : Cste de Planck ; ν : fréquence de radiation.

Absorption : lorsqu'un électron passe d'un niveau n (orbite de rayon r_n) à un niveau p ($p > n$) supérieure (orbite de rayon r_p) , il absorbe une radiation de fréquence ν_{n-p} .

Emission : Lorsqu'un électron passe d'un niveau p à un niveau n ($p > n$), il émet une radiation de fréquence ν_{p-n}

III. SPECTRE D'EMISSION DE L'ATOME D'HYDROGENE.

L'énergie émise ou absorbée par un électron est :

$$\Delta E = |E_p - E_n| = h\nu \quad p > n$$

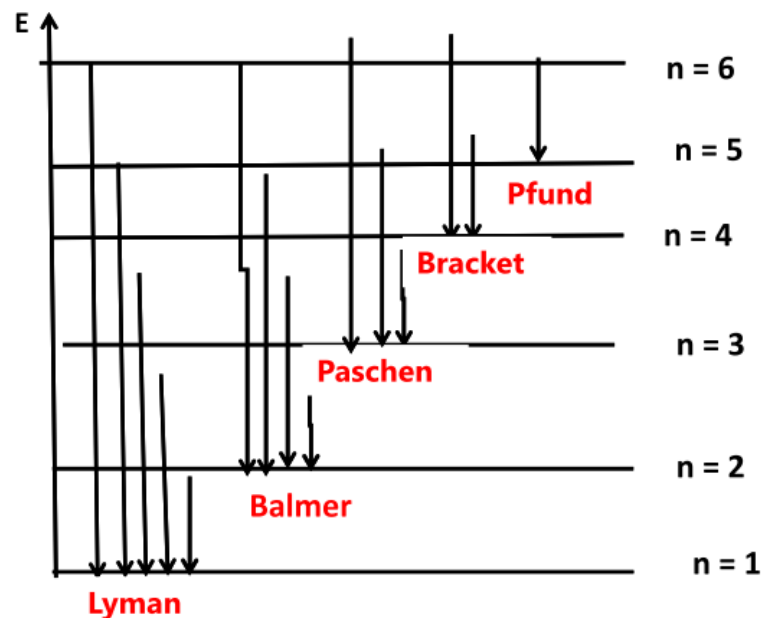
$$\Delta E = \frac{me^4}{8\varepsilon_0^2 h^2} \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{p^2} \right) \quad \text{or} \quad h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

$$\frac{1}{\lambda} = \sigma = \frac{me^4}{8\varepsilon_0^2 h^3 c} \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{p^2} \right) \longrightarrow \frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{p^2} \right)$$

avec $R_H = \frac{me^4}{8\varepsilon_0^2 h^3 c} = \text{Cste de Rydberg.}$

$R_H = 109677 \text{ cm}^{-1}$, cette valeur est en bonne accord avec l'expérience.

Cette relation permet de calculer les différentes longueurs d'onde. En général, on trouve plusieurs séries de spectre selon l'état où se trouve l'électron.



Série de Lyman $n=1$ et $p>1$

Série de Balmer $n=2$ et $p>2$

Série de Paschen $n=3$ et $p>3$

Série de Bracket $n=4$ et $p>4$

Série de Pfund $n=5$ et $p>5$

CHAPITRE III: MODELE QUANTIQUE DE L'ATOME

I. PROBABILITE ET DENSITE DE PROBABILITE.

En mécanique classique (Théorie de Bohr), l'étude du mouvement d'un électron consiste à chercher avec précision sa trajectoire. Tandis qu'en mécanique quantique on parle en terme de : Probabilité de présence de l'électron dans une certaine région de l'espace entourant le noyau.

L'électron est caractérisé par:

- son état énergétique
- sa probabilité de présence à un endroit donné.

Probabilité de présence

On définit la probabilité de présence de l'électron dans l'élément de volume dV autour du point M par :

$$dP = |\psi|^2 dV$$

La fonction d'onde Ψ doit satisfaire la condition de normalisation :

La probabilité de trouver l'électron dans tout l'espace =1

$$P = \int_{\text{espace}} |\psi|^2 dV = 1$$

On dit que la fonction d'onde est normée.

Ainsi, la notion classique de position est remplacée par la notion de : Densité de probabilité de présence.

$$\frac{dP}{dV} = |\psi|^2 : \text{densité volumique de probabilité de présence} \\ \text{ou } \textbf{densité électronique.}$$

II- L'EQUATION DE SCHRODINGER.

1- Cas général.

Cette équation représente la relation fondamentale de la mécanique quantique, elle s'écrit :

$$\hat{H}\varphi = E\varphi \quad \text{ou} \quad \hat{H}\Psi = E\Psi$$

$\hat{H}$: est appelé *opérateur Hamiltonien* du système.

φ ou Ψ : *fonction d'onde, fonction propre* du $\hat{H}$

E : *énergie totale* de l'électron, *valeur propre* de $\hat{H}$

Résoudre l'équation de Schrödinger consiste à déterminer les fonctions Ψ .

III. LES NOMBRES QUANTIQUES.

1. Le nombre quantique principal n.

n est un entiers positif ($n \geq 1$) . Il définit l'énergie de l'atome :

$$E_n = - \frac{me^4}{8\varepsilon_0^2 h^2} \frac{1}{n^2} = -13,6 \frac{1}{n^2} \text{ (ev)}$$

n donne une idée du volume de l'espace dans lequel l'électron se meut. Ce volume est d'autant plus grand que n est grand. Il définit donc la couche ou l'électron se déplace.

n	1	2	3	4	5
Niveau de couche	K	L	M	N	O

2- Le nombre quantique secondaire ou azimutal l :

l est le nombre quantique secondaire ou azimutal, il prend toutes les valeurs comprises entre 0 et n-1. $0 \leq l \leq n-1$.

l définit la notion de sous couche et détermine la géométrie des orbitales atomiques.

A chaque valeur de l, on lui fait correspondre une fonction d'onde que l'on désigne par une lettre.

l	0	1	2	3	4
Orbitale atomique	s	p	d	f	g

3- Le nombre quantique magnétique m.

m est le nombre magnétique, il définit la case quantique. m prend toutes les valeurs comprises entre -l et +l. $-l \leq m \leq l$ Il y a $2l+1$ valeurs de m, donc $2l+1$ orbitales.

Chaque orbitale atomique est donc caractérisée par une combinaison des trois nombres quantiques n, l et m.

4. Le nombre quantique de spin

Pour décrire totalement l'électron d'un atome, il faut lui attribuer un quatrième nombre quantique (noté s) lié à la rotation autour de lui-même. Ce nombre ne peut prendre que deux valeurs $\pm 1/2$.

III. LES ORBITALES ATOMIQUES : O.A.

Une fonction d'onde dépend des nombres quantiques n, l, m, elle est notée $\psi_{n,l,m}$.

La fonction $\psi_{n,l,m}$, solution de l'équation de Schrödinger, permet de calculer la probabilité de présence de l'électron dans un certain volume à la distance r du noyau.

$\Psi^2_{n,l,m}$ mesure la densité électronique dans un volume donné de l'espace. La forme de cette région de l'espace décrite par l'électron est appelée : orbitale atomique.

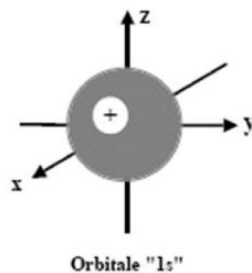
Exemple : Les expressions analytiques de quelques fonctions, dans le cas des hydrogénoïdes.

couche	n	l	m	O. A.
K	1	0	0	$1s, \psi_{100}$ ou ψ_{1s}
L	2 2 2 2	0 1 1 1	0 0 1 -1	$2s, \psi_{200}$ ou ψ_{2s} $2p_z, \psi_{210}$ ou ψ_{2pz} $2p_x, \psi_{211}$ ou ψ_{2px} $2p_y, \psi_{21-1}$ ou ψ_{2py}
M	3 3 3 3 3 3 3 3	0 1 1 1 2 2 2 2	0 0 1 -1 0 1 -1 2 -2	$3s, \psi_{300}$ ou ψ_{3s} $3p_z, \psi_{310}$ ou ψ_{3pz} $3p_x, \psi_{311}$ ou ψ_{3px} $3p_y, \psi_{31-1}$ ou ψ_{3py} $3d_{xy}$ $3d_{xz}$ $3d_{yz}$ $3d_{x^2-y^2}$ $3d_{z^2}$

1. Description de l'orbitale « s »

La condition $l=0$ implique $m=0$, Ces fonctions d'onde s'écrivent : $\psi_{n, 0, 0}$ ou ψ_{ns}

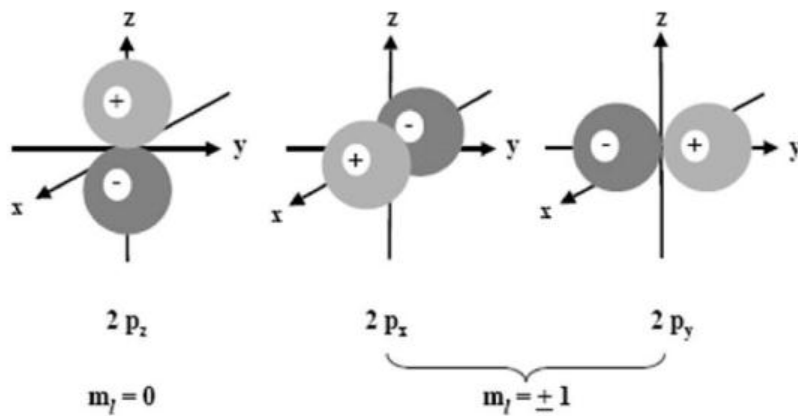
Pour les orbitales s, la densité de probabilité de présence ψ^2 de l'électron à la surface d'une sphère de rayon r est la même dans toutes les directions de l'espace, mais elle varie avec r. L'orbitale est dite de symétrie sphérique.



2. Description des orbitales « p »

Les orbitales p ($l=1$) peuvent être représentées par deux lobes à peu près sphériques, accolés, ayant pour axes de symétrie les axes x, y et z du trièdre de référence.

On les appelle donc « np_x», « np_y» et « np_z».



Remarque : le signe + ou – indiqué dans chaque lobe est le signe de ψ .

Plan nodal : Les orbitales p possèdent un "plan nodal", dans lequel la probabilité de trouver l'électron est nulle.

2. Description des orbitales « d »

$$l = 2 \rightarrow m = -2, -1, 0, 1, 2 \quad (n = 3)$$

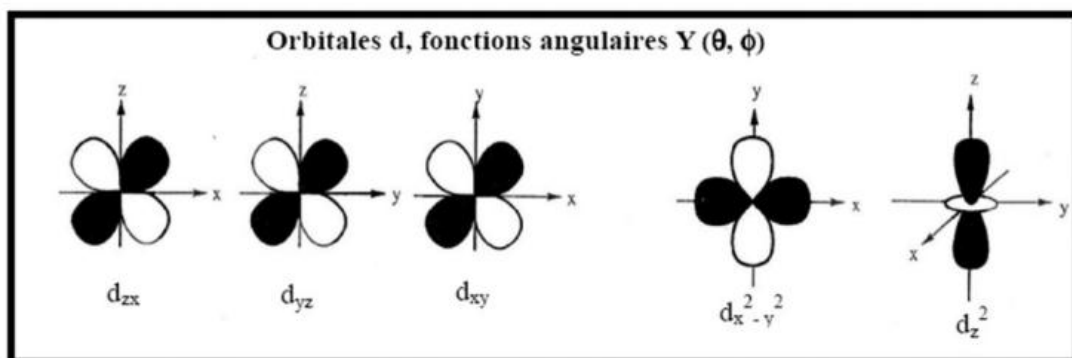


Fig. 33 : représentation des fonctions angulaires des orbitales d

CHAPITRE IV: LES ATOMES POLYELECTRONIQUES

I. CONFIGURATIONS ELECTRONIQUE DES ATOMES.

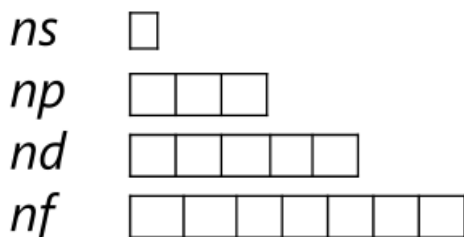
La configuration électronique d'un atome est la répartition de Z électrons de l'atome dans un état fondamental sur les orbitales atomiques. L'atome est constitué de plusieurs niveaux énergétiques définies par les nombres quantiques n, l, m . Chaque orbitale atomique est représentée par une case quantique, elle peut alors contenir :

0 électron : c'est une lacune électronique.

1 électron : c'est un électron célibataire.

2 électrons : c'est un doublet (ou paire).

Une orbitale est définie par les trois nombres n, l et m . Il est commode de représenter les orbitales à l'aide des cases quantiques.



Dans chaque sous couche définie par la valeur de l , le nombre d'orbitale est égal au nombre de valeurs possible de m .

$l = 0$, $m = 0$	→ 1 orbitale s
$l = 1$, $m = -1, 0, 1$	→ 3 orbitales p
$l = 2$, $m = -2, -1, 0, 1, 2$	→ 5 orbitales d
$l = 3$, $m = -3, -2, -1, 0, 1, 2, 3$	→ 7 orbitales f

Le remplissage des orbitales atomiques s'effectue à l'aide des quatre règles générales.

3. Principe d'exclusion de PAULI.

Dans un atome, deux électrons ne peuvent pas avoir leurs quatre nombres quantiques identiques. Si deux électrons d'un atome occupent la même orbitale (même valeur de n, l , et m), ils diffèrent forcément par le nombre quantique de spin.

Exemple :

$2s^1$ ☐↑ 1e- célibataire

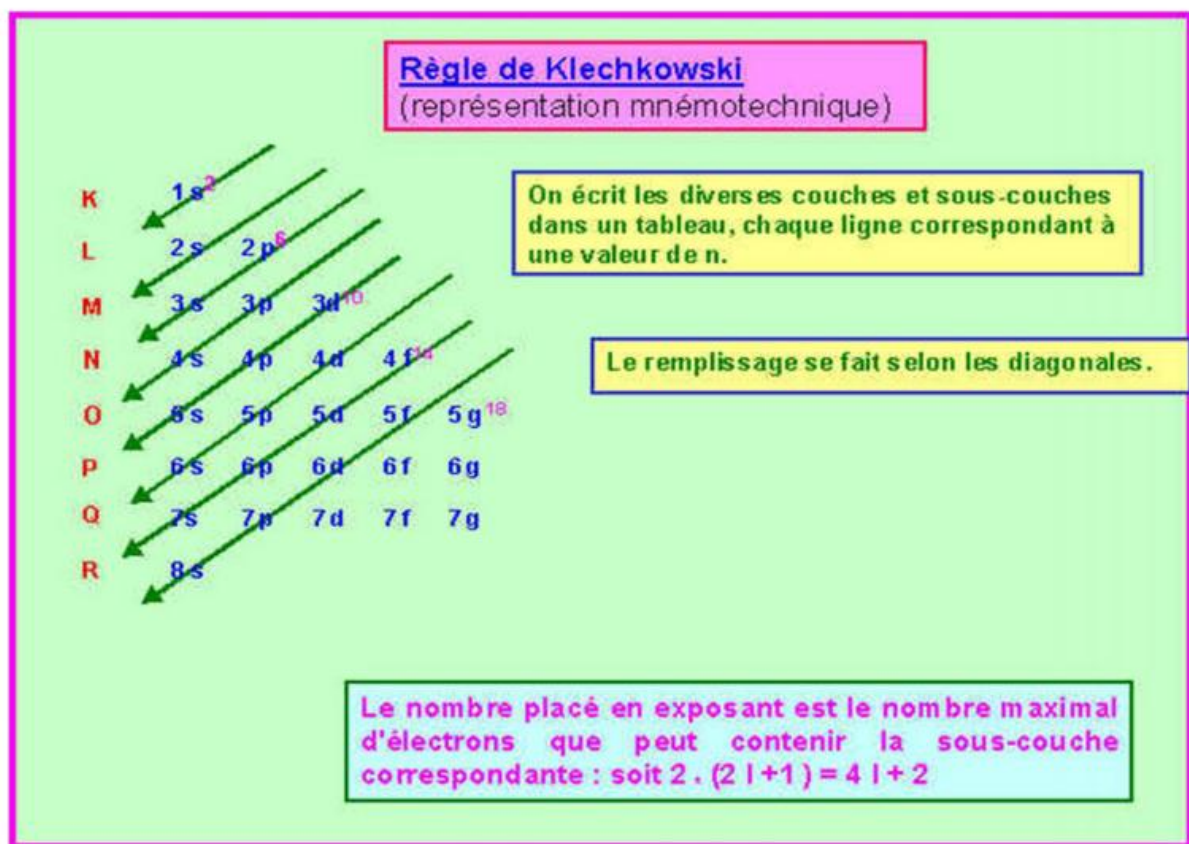
$2s^2$ ☐↑↓ 2e- appariés ($\uparrow s = \frac{1}{2}$, $\downarrow s = -\frac{1}{2}$)
(1)(2)

(1)	$n=2$	$l=0$	$m=0$	$s = \frac{1}{2}$
(2)	$n=2$	$l=0$	$m=0$	$s = -\frac{1}{2}$

Pour une couche n , le nombre de cases est n^2 et le nombre d'électrons est $2n^2$. Une case quantique ne peut contenir au maximum que deux électrons de spins opposés.

4. Principe de stabilité. Règle de KLECHOVSKI.

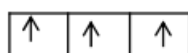
- Les électrons occupent les orbitales atomiques les plus stables c'est à dire celles de plus basse énergie.
- L'ordre des énergies croissantes est l'ordre des valeurs croissantes de la somme $(n+l)$.
- Si deux sous couches correspondent à la même valeur de $(n+l)$, la sous couche avec la plus petite valeur de n a l'énergie la plus basse.
- Les orbitales d'une même sous couche ont la même énergie.



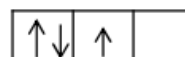
3. Règle de HUND.

Les électrons se placent d'abord à raison de un par case, et ne s'apparient en doublet que s'ils sont plus nombreux que les cases. Les électrons célibataires doivent être maximal dans une même sous couche.

Exemple : $2p^3$

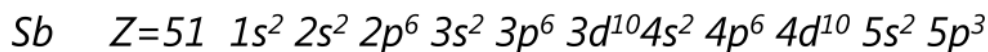
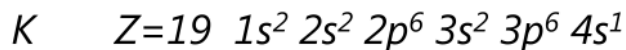
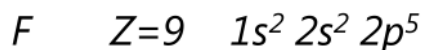
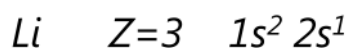


Correcte

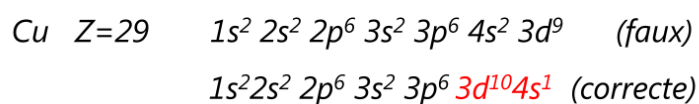
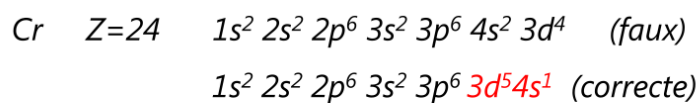


Faux

Exemples et exceptions



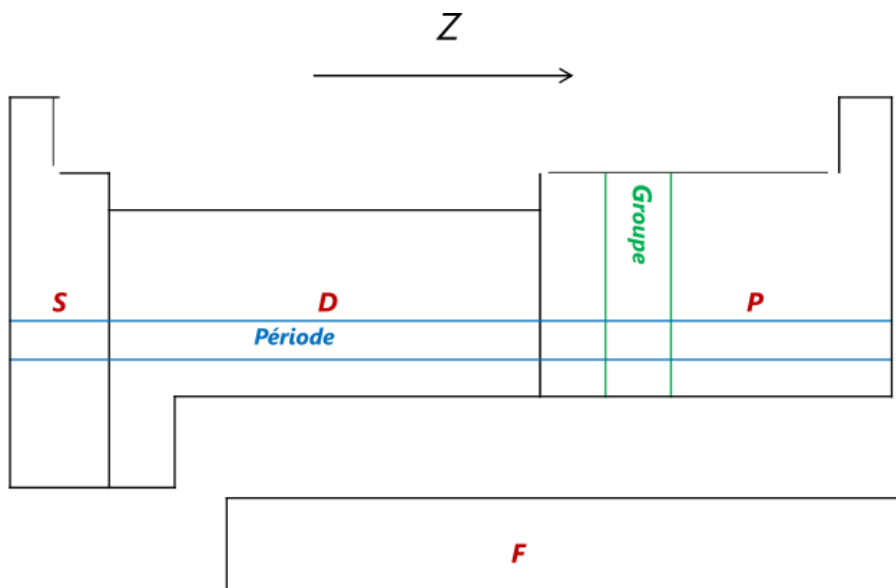
Il existe des exceptions ou ces règles ne sont pas respectées, en raison essentiellement du voisinage en énergie des niveaux 4s 3d et 5s 4d.



II. LA CLASSIFICATION PERIODIQUE DES ELEMENTS

Les éléments chimiques sont classés dans un tableau périodique (tableau de Mendeleïev), constitué de lignes et de colonnes. Ils sont rangés de gauche à droite dans le tableau par ordre croissant de leur numéro atomique Z.

- ✓ Le tableau périodique contient 116 éléments. Il est séparé en quatre blocs S, P, D et F.
- ✓ Les éléments d'une même ligne horizontale du tableau périodique constituent une période.
- ✓ Les éléments d'une même colonne ayant la même configuration électronique de la couche externe constituent une famille ou groupe.



- ✓ Les éléments chimiques ne sont pas entièrement différents les uns des autres, Il existe des analogies entre les propriétés de certains d'entre eux.
- ✓ Les propriétés physiques et chimiques d'un élément découlent de la configuration électronique de la couche externe de cet élément.

1. Les périodes.

Une période correspond à une valeur fixe du nombre quantique n.

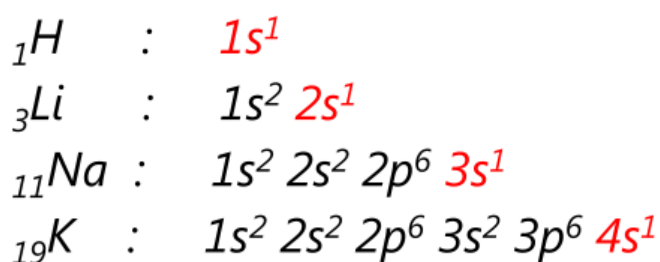
Exemple: n = 3 3^{ème} période

Na	Mg										Al	Si	P	S	Cl	Ar
↓											↓				↓	
3s ¹											3s ² 3p ²				3s ² 3p ⁶	

2. Les groupes (ou familles).

Chaque colonne du tableau périodique contient un groupe d'éléments qui possèdent des couches de valences identiques, donc même configuration électronique externe.

Exemple : Groupe I_A : H, Li, Na, K, ...



Alcalins
Alcalino-terreux
métaux de transition
Terreux
Carbonides
Azotides
Sulfurides
Halogènes
Gaz rares

Plus d'infos en cliquant sur le nom des familles

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1 H	2 He	3 Li	4 Be	5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne	11 Na	12 Mg	13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
55 Cs	56 Ba	57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu	72 Hf
73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn	87 Fr	88 Ra	89 Ac	90 Th
91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr					

3. Les principales familles du tableau périodique.

- ✓ Famille des alcalins : Groupe I A (sauf l'hydrogène).

Leurs configurations électroniques externes sont de type ns^1 .

- ✓ Famille des alcalino-terreux : Groupe II A

Leurs configurations électroniques externes sont de type ns^2 .

- ✓ Famille des halogènes : Groupe VII A

Leurs configurations électroniques externes sont de type $ns^2 np^5$.

- ✓ Famille des gaz rares : Groupe VIII A ou 0.

Leurs configurations électroniques sont de type $ns^2 np^6$.

- ✓ Famille des éléments de transitions : Bloc D.

Ce sont des éléments qui possèdent les orbitales d incomplètement remplies. Leurs configurations électroniques sont de type: $ns^2 (n-1)d^x$ avec $0 < x \leq 10$

- ✓ Éléments des triades. Ces éléments constituent le groupe VIII. On distingue trois types de triades : Triade du Fer (Fe, Co et Ni), Triade du palladium (Ru, Rh et Pd) et Triade du Platine (Os, Ir et Pt).
- ✓ Éléments des terres rares.

Ces éléments possèdent les orbitales f en cours de remplissage. Les éléments qui correspondent au remplissage de l'orbitale 4f, sont les lanthanides.

Ceux qui correspondent au remplissage de l'orbitale 5f appelés les actinides.

PARTIE II : THERMOCHIMIE

I. DÉFINITIONS, CONCEPTS ET NOTIONS DE BASE

I.1. INTRODUCTION

La thermodynamique est la science des transformations de l'énergie. Elle étudie les caractéristiques énergétiques relatives à la transformation de la matière qu'elle soit physique ou chimique. Elle s'intéresse plus particulièrement à la transformation d'un système matériel.

L'étude thermodynamique porte essentiellement sur les caractéristiques de l'état initial (EI) et l'état final (EF) du système qui évolue. Cette étude ne tient pas compte du paramètre de temps (t) ni du chemin suivi au cours d'une transformation donnée. La vitesse d'évolution, le mécanisme de transformation et les étapes intermédiaires par lesquelles passe le système pour arriver à l'état final font l'objet d'une autre branche de la chimie : la cinétique chimique.

I.2. Le Système

I.2.1. Définition générale d'un système

Le système est une portion d'espace qu'on étudie. Il est limité par une surface réelle ou fictive (arbitraire) à travers laquelle s'effectuent les échanges d'énergie et/ou de matière avec le milieu extérieur (ou environnement). L'ensemble système et milieu extérieur constitue l'univers. on distingue

Un système ouvert peut échanger, avec le milieu extérieur, de l'énergie et de la matière.

Un système fermé peut échanger de l'énergie mais pas de matière avec le milieu extérieur.

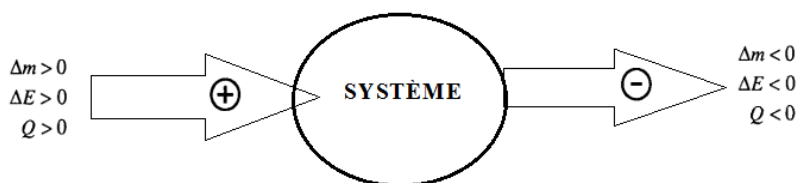
Un système adiabatique (ou thermiquement isolé) ne peut pas échanger d'énergie avec le milieu extérieur.

Un système isolé ne peut échanger ni énergie ni matière avec le milieu extérieur. Ici aussi une isolation parfaite est impossible en pratique.

I.2.2. convention de signe

Généralement, On attribue un signe algébrique à la quantité d'énergie ou de matière échangée entre le système et le milieu extérieur afin de préciser le sens de l'échange.

- l'énergie ou la matière **reçue (gagnée)** par le système est comptée **positivement**,
- l'énergie ou la matière **fournie (perdue)** par le système est comptée **négativement**.



I.3. LES VARIABLES D'ETAT

C'est l'ensemble des valeurs prises par des grandeurs thermodynamiques relatives à l'état macroscopique appelées "**variables d'état**" ou encore "**paramètres d'état**", comme la masse (m), la pression (P), le volume (V), la concentration (C), la densité (d), la température de changement d'état (T_{ce}), etc., qui permettent de définir l'état du système.

Un bon nombre de ces variables d'état sont liées entre elles :

- Soit par des **relations de définition** comme, par exemple, la relation liant la quantité de matière, le volume et la concentration :

$$C = \frac{n}{V} = \frac{m}{M} \frac{1}{V} \text{ (mol.L}^{-1}\text{)}$$

- Soit par des **formules physiques** appelées équations d'état comme, par exemple, l'équation d'état des gaz parfaits : $PV=nRT$

On peut définir complètement un système par un nombre limité de variables d'état : T, P et n, (variables de Gibbs) par exemple.

I.3.1. Variables extensives, intensives

On distingue deux types de variables d'état :

- **Les variables extensives** sont proportionnelles à la quantité de matière du système masse (m), nombre de moles (n), volume (V), charge électrique (q), etc.

Les variables extensives sont additives. Si l'on double la quantité de matière (n) du système, elles doublent aussi.

- Les variables intensives sont des grandeurs indépendantes de la quantité de matière du système : température (T), pression (P), concentration {C_i}, masse volumique (ρ), potentiel redox (E) et toutes les grandeurs molaires V_m, C_p, U_m, S_m...

Une variable intensive est un facteur de qualité. Elle possède la même valeur en n'importe quel point du système.

D'une manière générale, lorsque l'on réunit 2 systèmes S₁ et S₂ en un unique système S₃, une variable Z peut prendre deux valeurs :

$$Z_3 = Z_2 = Z_1 \implies Z \text{ est une variable intensive}$$

$$Z_3 = Z_1 + Z_2 \implies Z \text{ est une variable extensive.}$$

Exemple

Soit 1 litre d'une solution de H₂SO₄ de concentration 0,25 mol.L⁻¹ à 25°C, que l'on ajoute à 2 litres d'une solution H₂SO₄ de concentration 0,1 mol.L⁻¹ à 25°C.



$$V_1=1\text{L}$$

$$T_1= 298 \text{ K}$$

$$n_1 = C_1V_1 = 0,25 \text{ mol}$$

$$m_1 = n_1 \times M(\text{H}_2\text{SO}_4)$$

$$C_1 = 0,25 \text{ mol. L}^{-1}$$



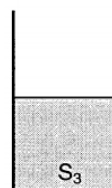
$$V_2=2\text{L}$$

$$T_2= 298 \text{ K}$$

$$n_2 = C_2V_2 = 0,2 \text{ mol}$$

$$m_2 = n_2 \times M(\text{H}_2\text{SO}_4)$$

$$C_2 = 0,1 \text{ mol. L}^{-1}$$



$$V_3=3\text{L}$$

$$T_3= 298 \text{ K}$$

$$n_3 = n_1 + n_2 = 0,45 \text{ mol}$$

$$m_3 = n_3 \times M(\text{H}_2\text{SO}_4)$$

$$C_3 = \frac{n_3}{V_3} = 0,15 \text{ mol. L}^{-1}$$

Le système S_3 est obtenu par la réunion de S_1 et S_2 . On constate que le volume V_3 est la somme des deux volumes V_1 et V_2 et que la masse m_3 , est la somme des deux masses m_1 et m_2 . Par contre la température reste invariable. Quant à la concentration C_3 , elle change mais prend une valeur différente de la somme ($C_1 + C_2$).

I.3.2. Les variables de gibbs ($t, p, \dots, n$)

Ce sont des variables (ou paramètres) physico-chimiques qui définissent l'état du système. Il s'agit d'une part des variables physiques définissant l'état thermodynamique du système étudié :

T : température thermodynamique en kelvin (K)

P : pression en pascal (Pa) ou en bar

V : volume en m^3 ou en litre (L)

et d'autre part des variables chimiques définissant la composition chimique du système étudié (on considérera un système homogène constitué de n constituants A_i).

x_i : fraction molaire du constituant A_i ; $x_i = \frac{n_i}{\sum n_i}$

n_i : nombre de moles de A_i ; $\sum x_i = 1$

P_i : pression partielle du constituant A_i ; (pression du constituant gazeux A_i seul dans le même volume que celui occupé par le mélange gazeux).

Pour un gaz parfait : $P_i V = n_i R T \Rightarrow P_i = \frac{n_i}{V} R T$

Aussi $\frac{RT}{V} = \frac{P}{n}$

$P = \frac{n_i}{n} P = x_i P$ avec P = pression totale = $\sum P_i$

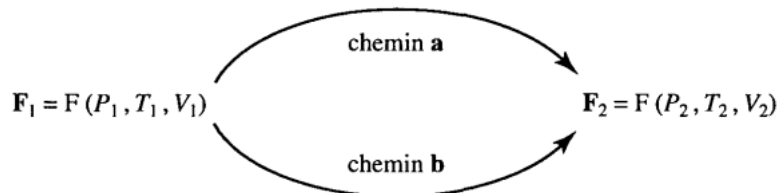
I.3.3. Fonction d'état

C'est une fonction des variables d'état ($T, P, V, \dots$) qui a une valeur définie pour chaque état du système.

La fonction $F(P, T, V)$ est une fonction d'état si sa valeur correspondant à un état du système dépend uniquement des variables d'état, mais reste indépendante des transformations précédemment subies par le système.

Propriétés d'une fonction d'état

1. Si F_2 prend la même valeur lorsque le système suit le chemin a ou b pour passer de l'état 1 à l'état 2, alors F est une fonction d'état.



2. Soit une fonction d'état $F(x,y)$ des variables x et y . La variation infinitésimale dF de cette fonction au cours d'une transformation est une différentielle totale exacte :

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial x} \right)_y dx + \left(\frac{\partial F}{\partial y} \right)_x dy$$

$\left(\frac{\partial F}{\partial x} \right)_y$ étant la dérivée partielle de F par rapport à x , y étant constant.

3. La variation de F , dF (ou ΔF pour une transformation finie) est indépendante du chemin suivi au cours d'une transformation ; elle est entièrement définie par les valeurs des variables d'état de l'état initial et de l'état final du système :

$$\Delta F = \int_{\text{état 1}}^{\text{état 2}} dF(x, y) = F[\text{état 2}(x, y)] - F[\text{état 1}(x, y)]$$

I.3.4. Etat standard d'un corps pur

Il est souvent nécessaire de comparer l'état d'un corps pur, défini par des variables d'état, avec celui d'un état standard de ce même corps.

Un état standard est un état physique arbitraire du corps considéré à la température T et sous la pression de référence : $P^\circ = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$.

L'état standard n'étant pas nécessairement l'état le plus stable du corps considéré, il faut préciser son état physique. Ainsi lorsqu'on parle d'état standard de l'eau à la température ambiante (25°C), on peut entendre :

- Soit H_2O liquide à 25°C sous $P^\circ = 1 \text{ bar}$,
- Soit H_2O gaz parfait à 25°C sous $P^\circ = 1 \text{ bar}$,

Le volume molaire d'un gaz à l'état standard et pour $T = 298,15\text{K}$ est donc :

$$V_m^0 = \frac{RT}{P^0} = \frac{8,31 (298,15)}{10^5} = 0,0248 \text{ m}^3 \text{ où } V_m^0 = 24,8 \text{ L}$$

1.4. TRANSFORMATION THERMOMÉCANIQUE

Si un système S à l'état S_1 au temps t_1 passe à l'état S_2 au temps t_2 , on dit qu'il a subi **une transformation**. Celle-ci caractérise l'instabilité de l'état initial du système concerné.

Les transformations étudiées en thermodynamique font intervenir, le plus souvent, des échanges **d'énergie thermique Q** et d'énergie **mécanique W** . On parle alors de transformations thermomécaniques. Les plus importantes sont:

- **Isotherme** $\Rightarrow$ transformation à température constante ($T = \text{cte}$)
- **Isobare** $\Rightarrow$ transformation à pression constante ($P = \text{cte}$)
- **Isochore** $\Rightarrow$ transformation à volume constant ($V = \text{cte}$)
- **Adiabatique** $\Rightarrow$ transformation sans échange de chaleur avec l'extérieur ($Q = 0$).

Une transformation thermomécanique peut être effectuée de manière réversible ou irréversible.

1.4.1. Transformation réversible

Une transformation réversible est donc une transformation au cours de laquelle le système doit toujours pouvoir revenir à l'état d'équilibre précédent par une variation infinitésimale d'une variable d'état. C'est donc une transformation réalisable dans les deux sens. Les variables d'état du système doivent, de plus, avoir des valeurs très proches de celle du milieu extérieur à tout moment : une telle transformation suppose donc l'absence de phénomènes dissipatifs (forces de frottement par exemple).

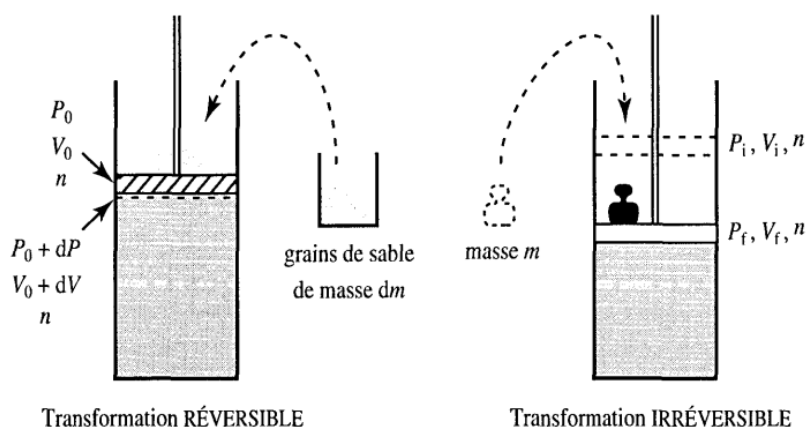
Une transformation réversible est une opération idéale, difficilement réalisable en pratique.

1.4.2. Transformation irréversible

Les transformations réelles sont **irréversibles**. Ce sont des transformations pour lesquelles le passage du système de l'état initial à l'état final se fait en **une (ou plusieurs) étape(s)**, mais **sans retour à l'état initial**. Les différences entre les valeurs prises par les variables d'état des étapes successives sont importantes.

Exemple

Soit n moles d'un gaz parfait comprimé dans un cylindre par un piston sur lequel s'exerce la pression atmosphérique à l'état initial.



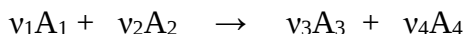
Lorsqu'on ajoute 1 grain de sable de masse dm , la variation des variables d'état est infinitésimale : $P_1 = P_0 + dP$, $V_1 = V_0 + dV$. Les valeurs des variables d'état de deux états successifs sont très proches l'une de l'autre : $P_1 \cong P_0$ et $V_1 \cong V_0$. Si l'on enlève la masse dm , le système retourne à l'état initial : le processus de compression est réversible.

Par contre si l'on met une masse m sur le piston, il se déplace brusquement d'une distance L en une seule étape. Les valeurs des variables d'état sont très différentes pour l'état initial et l'état final. La compression du système gazeux est, dans ce cas, un processus **irréversible**.

I.5. TRANSFORMATION CHIMIQUE

I.5.1. La réaction chimique

Une réaction chimique est un réarrangement d'atomes pour former de nouvelles molécules différentes de celles de départ.



Le mélange initial est stœchiométrique si: $\frac{n(A_1)}{v_1} = \frac{n(A_2)}{v_2}$

	$2H_2(g)$	+	$O_2(g)$	$\rightarrow$	$2H_2O(l)$	
$t=0$	$n^\circ_1=4\text{mol}$		$n^\circ_2=2\text{mol}$		0	mélange stœchiométrique
$t=0$	$n^\circ_1=2\text{mol}$		$n^\circ_2=2\text{mol}$		0	mélange non stœchiométrique

I.5.2. Avancement d'une réaction ξ

	$v_1 A_1$	+	$v_2 A_2$	$\rightarrow$	$v_3 A_3$	+	$v_4 A_4$
$t=0$	n°_1		n°_2		0		0
t	$n^\circ_1 - v_1 \xi$		$n^\circ_2 - v_2 \xi$		$v_3 \xi$		$v_4 \xi$

L'avancement de la réaction est désigné par ξ (ksi) et est défini par:

$$A_i \text{ réactif : } \xi = \frac{n_i - n_i^0}{-v_i} \quad A_i \text{ produit : } \xi = \frac{n_i - n_i^0}{+v_i}$$

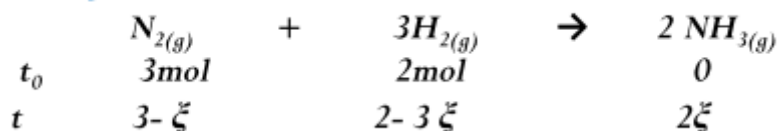
n_i^0 : nombre de moles initiales de A_i

n_i : nombre de moles de A_i à un état d'avancement considéré.

Chaque état intermédiaire est caractérisé par son avancement ξ en mol.

Pour une réaction totale, l'avancement maximal est atteint lorsqu'il y a disparition totale d'au moins un réactif (réactif limitant).

Exemple 1

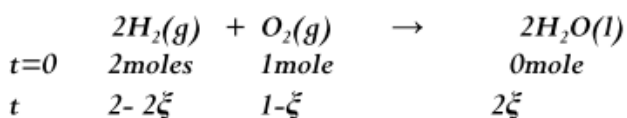


En supposant la réaction totale, calculer l'avancement maximal. En déduire le réactif limitant et en excès.

$$\begin{aligned}
 3 - \xi_1 &= 0 \rightarrow \xi_1 = 3\text{mol} \\
 2 - 3\xi_2 &= 0 \rightarrow \xi_2 = 2/3\text{mol} \\
 \xi_2 < \xi_1 &\rightarrow \xi_{\max} = \xi_2 = 2/3\text{mol} \\
 N_2 &:\text{réactif en excès}, H_2:\text{réactif limitant}
 \end{aligned}$$

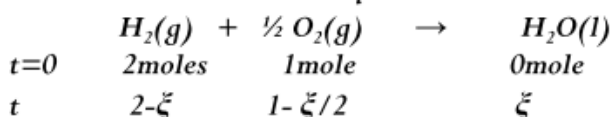
Exemple 2

On se propose de calculer l'avancement lorsque 1mole de H_2 a réagit, à partir d'une réaction écrite de deux manières différentes:



$$\text{Si 1mole de } H_2 \text{ a réagi: } 2\xi = 1 \rightarrow \underline{\xi = 1/2\text{mol}}$$

Considérons la réaction d'équation bilan:



$$\text{Si 1mole de } H_2 \text{ a réagi: } \underline{\xi = 1\text{mol}}$$

On conclue que la valeur de l'avancement de la réaction dépend de la manière d'écrire l'équation bilan.

PREMIER PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE

I. CONSERVATION DE L'ÉNERGIE

Le premier principe de la thermodynamique, encore appelé principe de conservation de l'énergie peut s'exprimer de plusieurs façons. Un premier énoncé est le suivant : L'énergie se conserve : elle ne peut être ni créée, ni détruite, elle ne peut que se transformer.

II. ÉNONCÉ DU PREMIER PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE

Si l'on considère que l'échange se fait seulement sous forme de chaleur (Q) et de travail mécanique (W), l'énergie totale échangée au cours de la transformation d'un système, d'un état initial (EI) à un état final (EF), sera égale à leur somme algébrique ($Q + W$).

L'énergie totale ($Q+W$) échangée par un système au cours de son passage d'un état initial à un état final est indépendante de la manière dont la transformation est effectuée.

A cette énergie ($Q+W$) est associée la variation d'une FONCTION D'ETAT.

III. ÉCHANGES D'ÉNERGIE ENTRE LE SYSTÈME ET L'EXTÉRIEUR

III.1. Énergie thermique ou chaleur, Q

Lorsqu'on met en contact deux corps S_1 et S_2 de masses m_1 et m_2 aux températures respectives T_1 et T_2 ($T_2 > T_1$), leurs températures tendent à s'égaliser jusqu'à une valeur finale commune dite température d'équilibre T_g . Les corps S_1 et S_2 sont alors en équilibre thermique.

La quantité élémentaire de chaleur δQ échangée par chaque corps lorsque la température varie de dT est proportionnelle à sa masse et à la variation élémentaire dT .

La quantité de chaleur δQ_1 gagnée par S_1 vaut : $\delta Q_1 = C_1 m_1 dT_1$

et la quantité de chaleur δQ_2 perdue par S_2 vaut : $\delta Q_2 = C_2 m_2 dT_2$ avec $\delta Q_1 = -\delta Q_2$

C_1 et C_2 sont par définition les chaleurs massiques, la chaleur nécessaire pour élever de 1 degré la température d'une masse de 1 kg du corps considéré. Elle s'exprime en $J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$. On distinguera :

C_p : chaleur massique à pression constante

C_v : chaleur massique à volume constant

La quantité totale de chaleur Q_1 gagnée par S_1 au cours de la transformation s'écrit donc :

$$\delta Q_1 = \int_{T_1}^{T_e} C_1 m_1 dT$$

Et la quantité totale de chaleur Q_2 perdue par S_2 vaut :

$$\delta Q_2 = \int_{T_2}^{T_e} C_2 m_2 dT$$

Chaleur de changement d'état

Pour certaines transformations, le transfert d'une quantité de chaleur à un corps pur ne provoque pas d'élévation de température. Par exemple, le glace à 0°C passe à l'état d'eau liquide tout en restant à 0°C.

La chaleur mise en jeu par mole du corps pur considéré lors d'un changement d'état physique est, par définition, la chaleur latente notée L. Elle exprime la quantité de chaleur échangée avec le milieu extérieur pour transformer, à pression et température constantes, l'état physique d'une mole du corps pur considéré.

L_{fus} : chaleur latente de fusion (en J. mol⁻¹)

L_{vap} : chaleur latente de vaporisation (en J. mol⁻¹)

L_{sub} : chaleur latente de sublimation (en J. mol⁻¹)

La quantité de chaleur échangée à T et P constantes pour une quantité quelconque de matière s'écrit :

$$Q = n_i L_i$$

avec n_i nombre de moles du corps A_i et L_i , chaleur latente du corps A_i .

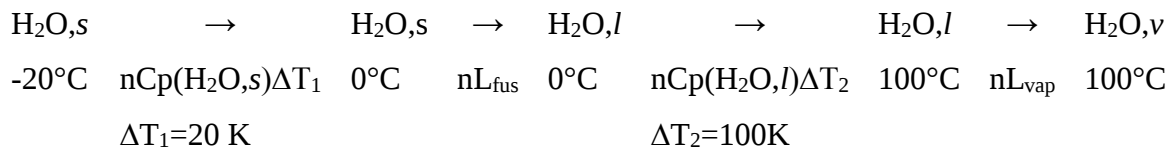
Exemple :

Calculer la chaleur nécessaire pour convertir 100 g de glace à -20°C en vapeur d'eau à 100°C.

On donne : $L_{\text{fus}}=6,02 \text{ KJ.mol}^{-1}$ à 0 °C; $L_{\text{vap}}=40,7 \text{ KJ.mol}^{-1}$ à 100°C ;

$C_p(\text{H}_2\text{O},l)=75,3 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$, $C_p(\text{H}_2\text{O},s)=37,63 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$.

Corrigé



$$Q = nC_p(\text{H}_2\text{O},s)\Delta T_1 + nL_{\text{fus}} + nC_p(\text{H}_2\text{O},l)\Delta T_2 + nL_{\text{vap}}$$

III.2. ÉNERGIE MÉCANIQUE OU TRAVAIL, W

III.2.1. Définition

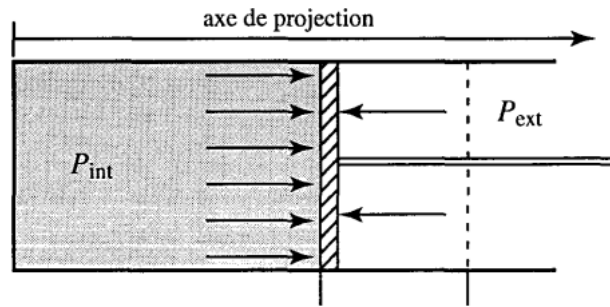
Le travail est, par définition, le produit scalaire du vecteur force par le vecteur déplacement.

Le travail élémentaire échangé correspondant à un déplacement élémentaire δl sera noté δW et non dW , de façon à bien indiquer que δW n'est pas égal à la variation élémentaire d'une fonction d'état: **$\delta W = F \cdot \delta l$**

La force F s'exerçant sur le piston de surface S peut s'exprimer par :

$$F = -P_{\text{ext}} S \quad \text{donc} \quad \delta W = -P_{\text{ext}} S \delta l \quad \Rightarrow \quad \delta W = -P_{\text{ext}} dV$$

Considérons un piston infiniment léger de surface S , se déplaçant sans frottements dans un cylindre contenant n moles d'un gaz parfait.



On suppose que le piston subit un petit déplacement dl . (par exemple au cours d'une réaction chimique se produisant avec une variation du nombre de moles gazeuses). Le travail élémentaire échangé s'écrit alors : $\delta W = -P_{ext}dV$

Si $dl > 0$, il y a expansion du gaz et $dV > 0$,

alors $\delta W < 0$: le système fournit du travail contre P_{ext}

Si $dl < 0$, il y a compression du gaz et $dV < 0$

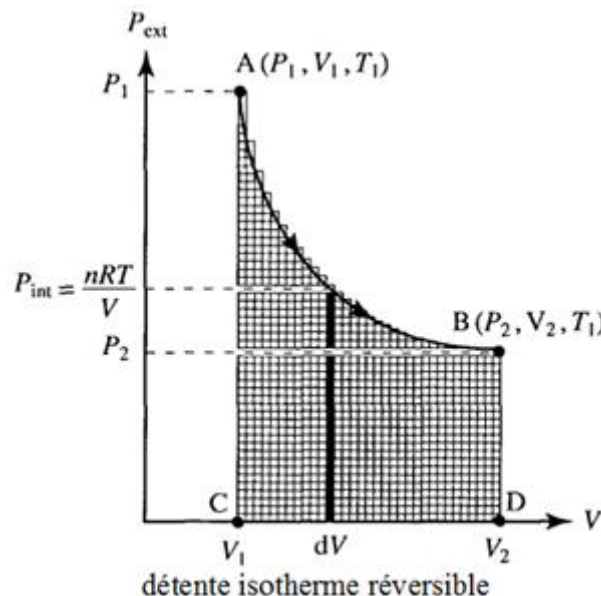
alors $\delta W > 0$: le système reçoit du travail du milieu extérieur

Si $dl = 0$: le piston est à l'équilibre, alors $\delta W = 0$.

III.2.2.. Calcul du travail pour une transformation isotherme

Soit n moles d'un gaz parfait enfermé dans un cylindre à l'état initial P_1, V_1, T_1 . Considérons le passage isotherme de ce système à un état final défini par P_2, V_2, T_2 . Cette transformation peut être effectuée de façon réversible ou irréversible.

a. Expansion (détente) isotherme réversible



La transformation s'effectue à travers une succession d'étapes. La variation des variables P et V entre deux étapes successives est infinitésimale :

$$\delta W_{\text{rév}} = -P_{\text{ext}} dV = -P_{\text{int}} dV \quad (\text{état d'équilibre à tout instant } P_{\text{ext}} = -P_{\text{int}})$$

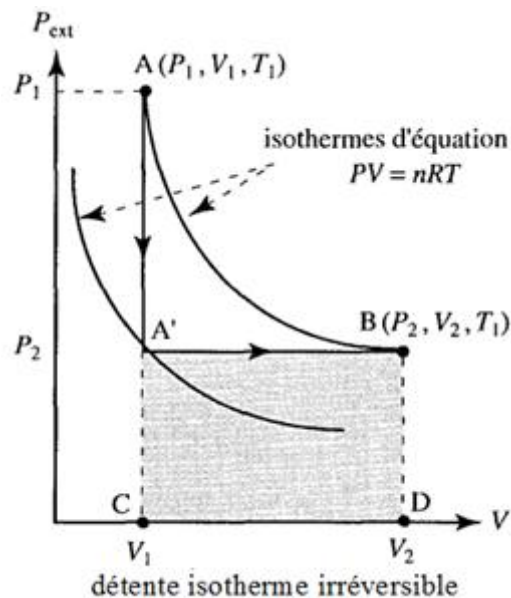
$$W_{\text{rév}} = \int_{V_1}^{V_2} -P_{\text{int}} dV \quad \text{avec} \quad P_{\text{int}} = \frac{nRT}{V}$$

$$\text{soit} \quad W_{\text{rév}} = -nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V}$$

$$W_{\text{rév}} = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = nRT \ln \frac{P_2}{P_1} < 0$$

b. Expansion (détente) isotherme irréversible

La transformation s'effectue en deux temps. La pression extérieure passe de P_1 à P_2 puis l'expansion du gaz s'effectue de façon irréversible (en une seule étape) contre la pression P_2 constante. Le travail effectué par le système est égal à l'aire définie par le rectangle A'CDB.

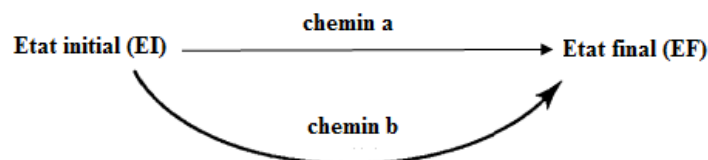


$$\delta W_{\text{irrév}} = -P_{\text{ext}} dV = -P_2 dV$$

$$\text{D'où:} \quad W_{\text{irrév}} = -P_2 \int_{V_1}^{V_2} dV = -P_2 (V_2 - V_1)$$

IV. ÉNERGIE INTERNE

Considérons la transformation d'un système fermé d'un état initial (EI) à un état final (EF) en suivant deux chemins différents a et b :



D'après le premier principe, qui affirme que la variation de la quantité d'énergie totale ($Q + W$) est la même quel que soit le chemin suivi, nous pouvons écrire :

$$(Q_a + W_a) = (Q_b + W_b) = Cte$$

A la somme ($Q + W$) correspond la variation d'une fonction d'état appelée **énergie interne** et notée U . C'est une fonction extensive. Pour une transformation finie, on écrit donc :

$$\Delta U = U_{EF} - U_{EI} = |Q + W|_{EI}^{EF}$$

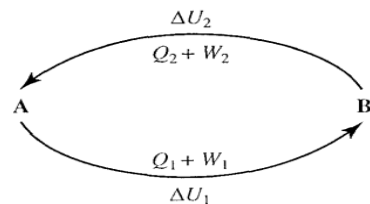
Cette définition de l'énergie interne nous permet de reformuler le premier principe d'une façon générale :

Il existe une fonction d'état appelée énergie interne, U . La variation ΔU de cette énergie au cours d'une transformation est égale à la somme du travail et de la chaleur échangés avec le milieu extérieur.

IV.1. Transformation cyclique

Au cours d'une transformation cyclique, le système revient à l'état initial.

$$\Delta U = U_A - U_A = 0$$



IV.2. Transformation adiabatique

Au cours d'une transformation adiabatique, un système ne peut pas échanger de chaleur avec le milieu extérieur ($\delta Q = 0$) :

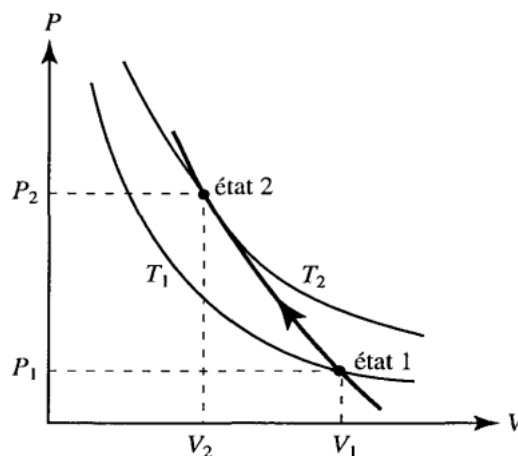
$$dU = \delta Q + \delta W = \delta W = -P_{\text{ext}} dV$$

or $\delta W_{\text{ad}} = nC_v dT$ avec n , nombre total de moles

$$W_{\text{ad}} = nC_v \Delta T = nC_v (T_2 - T_1) \quad \text{si } C_v \text{ conserve une valeur constante dans l'intervalle } \Delta T.$$

Pour une mole d'un gaz parfait

$$W_{\text{ad}} = C_v (T_2 - T_1) = \frac{C_v}{R} (P_2 V_2 - P_1 V_1)$$



Transformation adiabatique d'un gaz

Dans le cas d'une transformation réversible, nous pouvons écrire :

$$dU = \delta W = -PdV$$

soit

$$C_v dT = -\frac{RT}{V} dV$$

$$\frac{dT}{T} = -\frac{R}{C_v} \frac{dV}{V}$$

et après intégration

$$\ln T = -\frac{R}{C_v} \ln V + \text{cte}$$

$$\ln \frac{T_1}{T_2} = -\frac{R}{C_v} \ln \frac{V_1}{V_2}$$

$$\frac{T_1}{T_2} = \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\frac{R}{C_v}}$$

et finalement

$$TV^{\left(\frac{R}{C_v}\right)} = \text{cte}$$

Posons $T = \frac{PV}{R}$ on obtient $\left(\frac{PV}{R}\right)V^{\frac{R}{C_v}} = \text{cste}$

Et par suite $PV^{\left(\frac{C_v+R}{C_v}\right)} = R\text{cste} = \text{cte}$

$C_v + R = C_p$ relation de Mayer

donc $PV^{\left(\frac{C_p}{C_v}\right)} = \text{cte}$

ainsi $PV^\gamma = \text{cte}$ avec $\gamma = \frac{C_p}{C_v}$

Attention, cette relation n'est valable que pour la **transformation adiabatique réversible d'un gaz parfait**.

IV.3. Transformation à volume constant

D'après le premier principe, une variation élémentaire dU de U s'écrit :

$$dU = \delta W + \delta Q$$

$$\delta W = -P_{ext}dV = 0 \quad \text{car (car } V=\text{cte)}$$

La variation d'énergie interne se réduit donc à la quantité de chaleur échangée :

$$dU = \delta Q$$

$$\Delta U = Q = nC_v dT$$

Dans ce cas, l'énergie thermique Q échangée à volume constant ne dépend que de l'état final et l'état initial du système étudié parce que sa variation est déterminée par celle d'une fonction d'état U.

IV.4. Transformation à pression constante : l'enthalpie, fonction d'état

La plupart des transformations sont effectuées à pression constante et le plus souvent sous la pression atmosphérique. Le système peut alors échanger de la chaleur et du travail avec le milieu extérieur.

Pour une transformation élémentaire : $dU = \delta Q + \delta W$

avec : δQ = chaleur échangée à P constante

$$\delta W = -P_{ext}dV = -PdV \quad \text{Puisque } P_{ext} = P$$

$$dU = \delta Q - PdV$$

Pour une évolution entre deux états 1 et 2 :

$$\Delta U = Q - P\Delta V$$

$$U_2 - U_1 = Q - PV_2 + PV_1 \Rightarrow Q = (U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1)$$

$$(EF) \qquad (EI)$$

$$Q = \Delta(U + PV)$$

La quantité de chaleur échangée sous pression constante est donc égale à la variation d'une nouvelle fonction, définie par : $H = U + PV$

Cette nouvelle fonction, appelée **enthalpie**, est une **fonction d'état** puisqu'elle est définie par des variables qui ne dépendent que de l'état du système (U, P et V).

$$\delta Q = dH = dU + d(PV) = dU + PdV \quad \text{car } P=\text{cte}$$

Et pour une transformation finie : $Q = \Delta H = \Delta U + P\Delta V$

Cette relation est générale et peut donc être appliquée aux transformations réversibles comme aux transformations irréversibles.

IV.5. APPLICATION AUX RÉACTIONS CHIMIQUES

IV.5.1 Chaleur de réaction

Soit la réaction chimique :



On supposera le système fermé et la transformation monotherme ($T_{EI} = T_{EF} = T_{ext}$) pour un avancement ξ .

Soit Q la quantité de chaleur échangée avec le milieu extérieur (à pression constante ou à volume constant) lors du passage du système chimique de l'état initial à l'état final. On appelle chaleur de réaction la quantité de chaleur élémentaire échangée (consommée ou libérée) par le système chimique considéré, à la température T et pour un avancement élémentaire $d\xi$ de la réaction :

$$Q_{réact} = \left(\frac{\delta Q}{\delta \xi}\right)_T$$

Les réactions chimiques s'effectuent généralement à volume constant ou à pression constante pour une température T donnée.

IV.5.2. Chaleur de réaction à pression constante Q_p

Considérons le système chimique précédent en évolution. Le premier principe nous permet d'écrire, pour un avancement élémentaire $d\xi$:

$$\begin{aligned}
dH &= d(U+PV) = dU+d(PV) \\
&= \delta Q + \delta W + PdV + VdP \\
&= \delta Q - PdV + PdV + VdP
\end{aligned}$$

Comme $P = P_{\text{ext}} = \text{constante}$, $V dP = 0$.

Alors : **$dH = \delta Q_p$**

Nous pouvons exprimer une variation élémentaire de la fonction enthalpie $H(T,P,\xi)$ comme :

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{P,\xi} dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_{T,\xi} dP + \left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_{T,P} d\xi$$

A T et P constantes : $dH = \left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_{T,P} d\xi = \delta Q_p$

soit :

$$Q_p = \sum_i \nu_i H_{m,i} = \Delta_r H$$

avec $H_{m,i}$ enthalpie molaire du constituant A_i ; et ν_i ; coefficient stœchiométrique algébrique.

Le terme $\Delta_r H$, **enthalpie de réaction**, représente la quantité de chaleur échangée par le système chimique dans les conditions monotherme et isobare pour un avancement ξ , de la réaction ramené à une mol.

La chaleur échangée par un système réactionnel pour un état d'avancement donné est :

$$\Delta H_T = Q_p = \xi \cdot \Delta_r H_T$$

$\Delta_r H_T$ est l'enthalpie de réaction à la température T par unité d'avancement (pour $\xi = 1 \text{ mol}$).

IV.5.3. Chaleur de réaction à volume constant Q_v

Considérant toujours la réaction précédente, nous pouvons écrire, d'une part :

$$dU = \delta Q + \delta W$$

avec $\delta W = -PdV = 0$ ($V = \text{cte}$)

$$\mathbf{dU = \delta Q_v}$$

et d'autre part, la différentielle de la fonction

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V,\xi} dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T,\xi} dV + \left(\frac{\partial U}{\partial \xi}\right)_{T,V} d\xi$$

soit à T et V constants: **$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial \xi}\right)_{T,V} d\xi = \delta Q_p$**

$$Q_v = \sum_i \nu_i U_{m,i} = \Delta_r U$$

Le terme $\Delta_r U$, **énergie interne de réaction**, représente la quantité de chaleur échangée par le système chimique dans les conditions monotherme et isochore pour un avancement ξ , de la réaction ramené à une mol.

La chaleur échangée par un système réactionnel pour un état d'avancement donné est :

$$\Delta U_T = Q_v = \xi \cdot \Delta_r U_T$$

$\Delta_r U_T$ est l'énergie interne de la réaction à la température T par unité d'avancement (pour $\xi = 1\text{mol}$).

Chaleur de réaction à P constante: $Q_p = \xi \cdot \Delta_r H_T$

Chaleur de réaction à V constant: $Q_v = \xi \cdot \Delta_r U_T$

$\Delta_r H_T > 0$ (ou $\Delta_r U_T > 0$) : **réaction endothermique** (la réaction consomme de la chaleur)

$\Delta_r H_T < 0$ (ou $\Delta_r U_T < 0$) : **réaction exothermique** (la réaction libère de la chaleur)

$\Delta_r H_T = 0 = \Delta_r U_T$: **réaction athermique** (pas d'échange de chaleur).

L'expression $Q_p = Q_v + \Delta(n_g RT)$ s'écrit dans le cas d'une réaction faisant intervenir des gaz:

$$\Delta_r H_T = \Delta_r U_T + (\Delta v_g)RT \quad \text{avec : } \Delta v_g = [\sum \nu_j (\text{produit(g)}) - \sum \nu_i (\text{réactif(g)})]$$

Dans le cas d'un système hétérogène, la variation du volume des phases condensées (solide ou liquide) est très faible devant celui des gaz. Seuls les constituants gazeux interviennent, donc, dans le calcul de Δv_g .

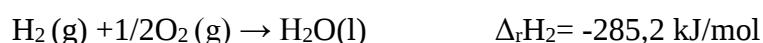
Réactions en phases condensées : Dans le cas où tous les constituants du système sont à l'état solide ou liquide on a : $Q_p = Q_v$

Exemples

$\text{CH}_4(\text{g}) + 2 \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	$\Delta v_g = 1 - (2+1) = -2$	$\Delta_r H_T = \Delta_r U_T - 2RT$
$2\text{Na}(\text{s}) + \text{C}(\text{gr}) + 3/2 \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3(\text{s})$	$\Delta v_g = 0 - (3/2) = -3/2$	$\Delta_r H_T = \Delta_r U_T - 3/2 RT$
$\text{C}(\text{gr}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g})$	$\Delta v_g = 1 - 1 = 0$	$\Delta_r H_T = \Delta_r U_T$

Exercice1

Calculer la chaleur échangée à P cte lorsqu'on fait réagir 4moles de H_2 et 2moles de O_2 gazeux pour donner $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ en utilisant l'une ou l'autre des deux façons d'écrire l'équation de la réaction.



Corrigé

on calcul d'abord les avancements des deux réactions :

Réaction 1: $\xi_{\max 1} = 2\text{mol}$

Réaction 2: $\xi_{\max 2} = 4\text{mol}$

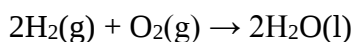
La quantité de chaleur dégagée est:

Réaction 1: $Q_p = \xi_1 \cdot \Delta_r H_1 = (2) \cdot (-570,4) = -1140,8\text{kJ}$

Réaction 2: $Q_p = \xi_2 \cdot \Delta_r H_2 = (4) \cdot (-285,2) = -1140,8\text{kJ}$.

Exercice 2

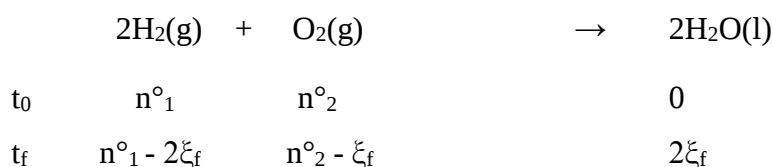
Calculer la chaleur libérée lors de la formation de 1,5kg d'eau liquide à $T = 298\text{K}$ et $P = 1\text{bar}$, selon la réaction:



Calculer la variation de l'énergie interne standard de la réaction $\Delta_r U^\circ_{298\text{K}}$.

On donne: Enthalpie standard de la réaction $\Delta_r H^\circ_{298\text{K}} = -570,4 \text{ kJ.mol}^{-1}$; $M_{\text{H}_2\text{O}} = 18\text{g.mol}^{-1}$

Corrigé



$$2\xi_f = m/M = 1500/18 \rightarrow \xi_f = 41,66 \text{ mol.}$$

La quantité de Chaleur libérée à pression constante est:

$$Q_p = \xi_f \Delta_r H^\circ_{298\text{K}} = - 23766,7 \text{ kJ}$$

$$\Delta_r U^\circ_{298\text{K}} = \Delta_r H^\circ_{298\text{K}} - (\Delta v_g)RT \quad \text{avec} \quad \Delta v_g = 0-3 = -3$$

$$\Delta_r U^\circ_{298\text{K}} = [- 570,4] - [(-3) \cdot 8,31 \cdot 10^{-3} \cdot 298]$$

$$\Delta_r U^\circ_{298\text{K}} = -563 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

IV.5.4. Etat standard

L'étude de l'évolution d'un système réel se fait par comparaison avec un système fictif associé appelé système standard

- Pour un gaz ou un mélange gazeux, l'état standard est celui du gaz parfait « $PV=nRT$ » à la pression $P = 1\text{bar}$ et à la température T .
- Pour un constituant en phase condensée (liquide ou solide), l'état standard est celui du corps pur dans le même état physique à la température T et à $P = 1\text{bar}$.
- L'état standard de référence d'un élément chimique est l'état standard du corps pur simple le plus stable, dans son état physique le plus stable à la température T et $P = 1\text{bar}$. $1\text{bar} = 10^5 \text{ Pa}$ (1N/m^2) et $1\text{atm} = 1.013\text{bar}$.

Exemples

Etat standard de référence de quelques éléments à $T = 25^{\circ}\text{C}$:

Gaz: $\text{O}_2(\text{g}), \text{Cl}_2(\text{g}), \text{H}_2(\text{g}) \dots$

Liquides: $\text{Br}_2(\text{l}), \text{Hg}(\text{l}) \dots$

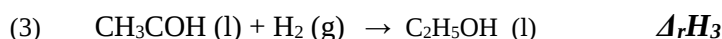
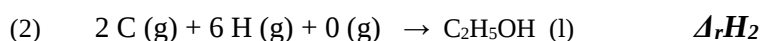
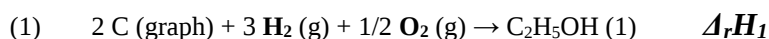
Solides: $\text{C}(\text{graphite}), \text{S}(\text{s}), \text{Fe}(\text{s}), \text{Cu}(\text{s}) \dots$

IV.5.5. Enthalpies de formation $\Delta_f H_f$

L'enthalpie de formation d'un composé chimique est par définition la variation d'enthalpie associée à la réaction de formation d'une mole de ce composé à pression constante, à partir de ses corps purs simples constitutifs pris dans leur état physique le plus stable dans les conditions de la réaction. Son symbole est: $\Delta_f H_T (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$.

Exemple

Chacune des trois réactions suivantes conduit à la formation d'éthanol liquide :

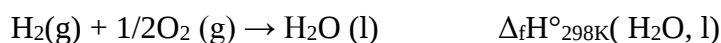
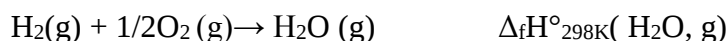


(4) mais seule la réaction (1) satisfait à la définition de l'enthalpie de formation de l'éthanol : $\Delta_r H_1 = \Delta_f H_T(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}, \text{l}) = -277,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (sous $P = 1 \text{ bar}$ à 298 K)

IV.5.6. Enthalpie standard de formation $\Delta_f H^\circ_T$

C'est l'enthalpie de formation d'une mole d'une substance chimique dans un état standard à partir des corps purs simples pris dans leur état standard de référence.

Exemples (à 298 K et $P = 1 \text{ bar}$)



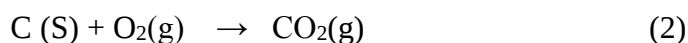
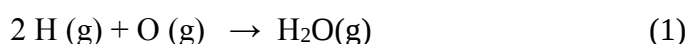
L'enthalpie de formation des corps simples dans leur état standard de référence à une température T , est égale à zéro.

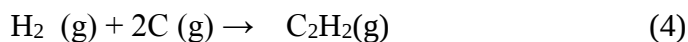
Exemple

$\Delta_f H^\circ_T(\text{O}_2, \text{g}) = 0$ quelque soit T .

Exercice 3

Les réactions suivantes sont-elles des réactions standard de formation à 25°C ?





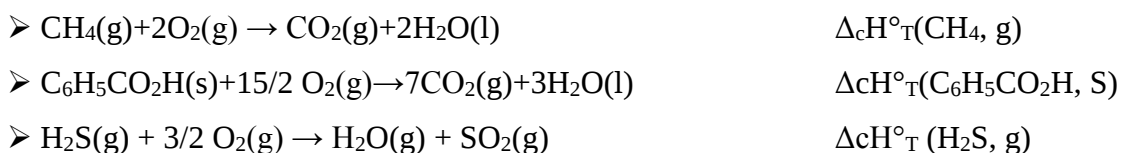
Corrigé

- (1) non, car H (g) et O (g) ne sont pas les états stables pour les éléments hydrogène et oxygène à P=1bar et T = 298K.
- (2) oui, en précisant le carbone à l'état graphite qui est la variété la plus stable à P=1bar et T = 298K.
- (3) non, car CO n'est pas un corps simple, c'est un corps composé.
- (4) non, car l'état atomique et gazeux du carbone n'est pas l'état le plus stable à P=1bar et T = 298K.

IV.5.7. Réaction standard de combustion:

La combustion est une réaction d'oxydation exothermique ($Q < 0$) d'un combustible par un comburant (dioxygène O_2 pur ou air), (Déclenchée par une étincelle donnant l'énergie d'activation).

Exemple de réactions



Exercice 4

Que représentent les enthalpies standard des réactions suivantes?

- (1) $2\text{C}_2\text{H}_2 (\text{g}) + 5\text{O}_2 (\text{g}) \rightarrow 4\text{CO}_2 (\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O} (\text{l})$
- (2) $\text{C}(\text{S}) + \text{O}_2 (\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g})$
- (3) $\text{H}_2(\text{g}) + 1/2\text{O}_2 (\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l})$
- (4) $\text{S} (\text{S}) + \text{O}_2 (\text{g}) \rightarrow \text{SO}_2 (\text{g})$

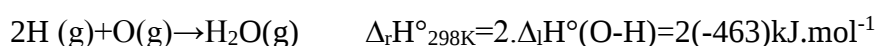
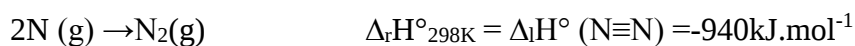
Corrigé

- (1) $\Delta_r H^\circ_T = 2\Delta_c H^\circ_T (\text{C}_2\text{H}_2, \text{g})$
- (2) $\Delta_c H^\circ_T (\text{C}, \text{s})$ où $\Delta_f H^\circ_T (\text{CO}_2, \text{g})$
- (3) $\Delta_c H^\circ_T (\text{H}_2, \text{g})$ où $\Delta_f H^\circ_T (\text{H}_2\text{O}, \text{l})$
- (4) $\Delta_c H^\circ_T (\text{S}, \text{s})$ où $\Delta_f H^\circ_T (\text{SO}_2, \text{g})$

IV.5.8. Enthalpie standard de liaison ou Energie de Liaison

C'est la variation d'enthalpie accompagnant la formation d'une mole de liaisons à partir des atomes isolés à l'état gazeux, sous une pression de 1bar à la température T.

Exemples



$\Delta_l H^\circ$ est négative car la formation d'une liaison est toujours exothermique.

On définit **l'énergie de dissociation** d'une liaison chimique comme étant l'énergie qu'il faut fournir pour casser cette liaison : $\Delta_{\text{diss}} H^\circ = - \Delta_l H^\circ$ Unité: $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

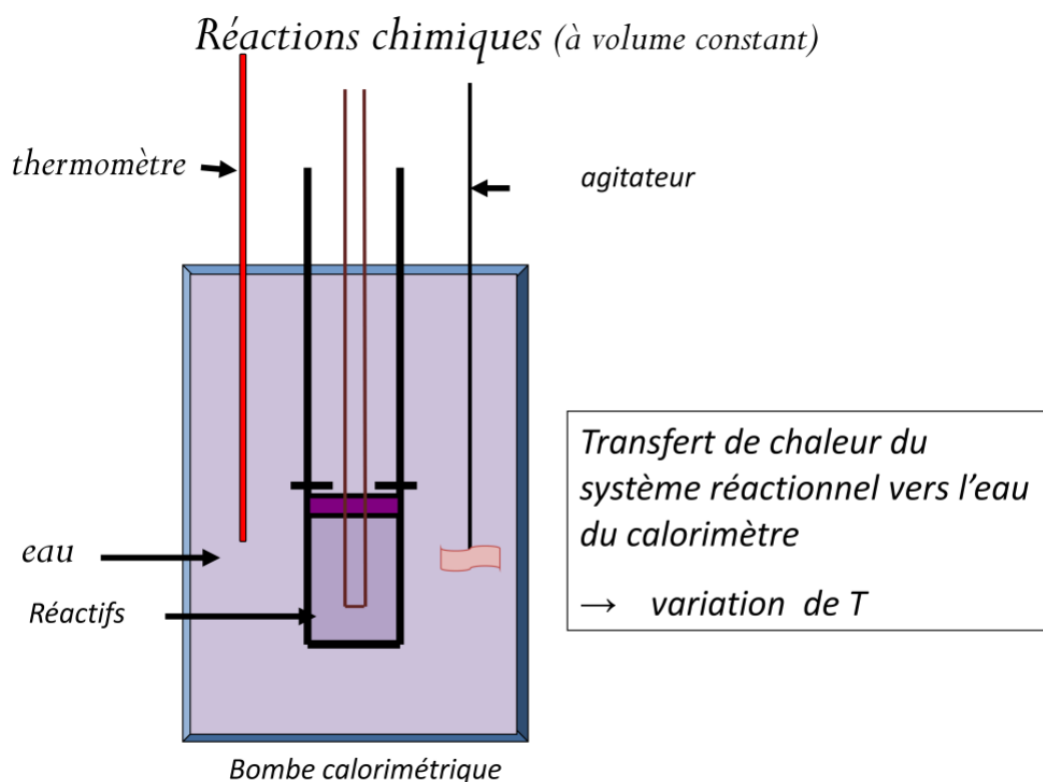
V. Détermination de chaleur de réaction

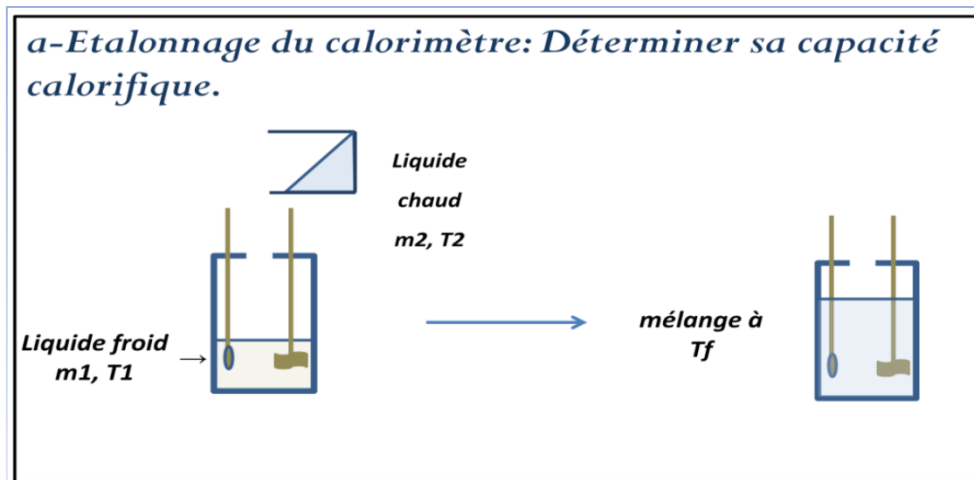
V. 1. Méthode expérimentale: Calorimétrie

Les chaleurs de réactions sont souvent déterminées expérimentalement par des mesures calorimétriques à P constante ou à V constant (à V = cte on a une bombe calorimétrique)

Calorimètre : C' est un récipient thermiquement isolé de l'extérieur. La chaleur produite par la réaction sert à élever la température du système.

La mesure de chaleur de réaction par calorimétrie s'applique aux réactions rapides, totales, uniques et exothermiques.

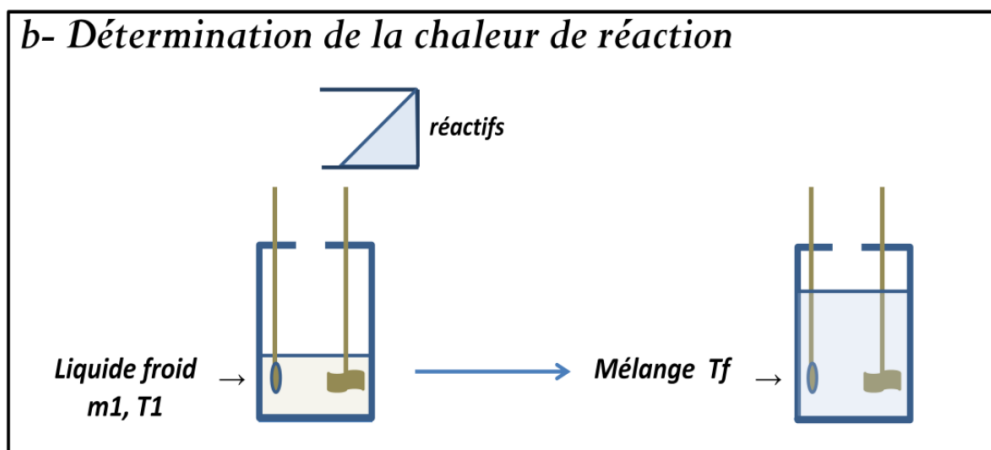




Paroi adiabatique $\rightarrow \Sigma Q_i = 0$ (pertes de chaleur négligeables)

$$m_1 c_1 (T_f - T_1) + m_2 c_2 (T_f - T_2) + (C_{cal})(T_f - T_1) = 0$$

C_{cal} : Capacité calorifique du calorimètre



Paroi adiabatique $\rightarrow \Sigma Q_i = 0$

Si la quantité de chaleur absorbée par les produits de réaction est négligeable, on a:

$$Q_{\text{Syst.réact}} + m_1 c_1 (T_f - T_1) + (C_{cal})(T_f - T_1) = 0$$

$Q_{\text{Syst.réact}}$: quantité de chaleur dégagée par le système réactionnel.

Réaction à P cte: $Q_{\text{Syst.réact}} = \Delta H = \xi \Delta_r H$

Réaction à V cte: $Q_{\text{Syst.réact}} = \Delta U = \xi \Delta_r U$.

V.2. Méthodes indirectes utilisant la loi de Hess

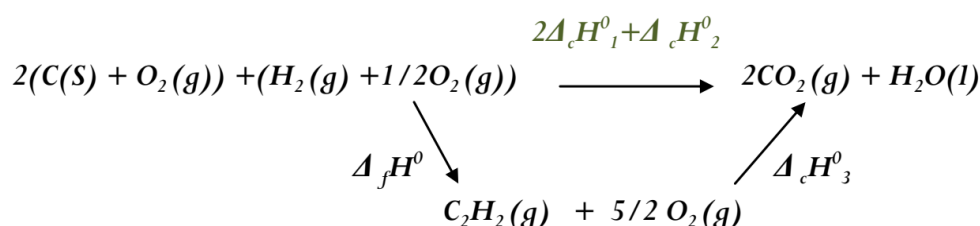
V.2.1. Cycle de transformations (Diagramme de Hess)

Loi de Hess : La chaleur d'une réaction ne dépend que de l'état initial et de l'état final du système chimique. Elle est indépendante du nombre et de la nature des réactions intermédiaires.

L'enthalpie standard d'une réaction est la combinaison linéaire des enthalpies standards des réactions qui la constituent.

Exemple

Déterminer de l'enthalpie standard de formation de l'acétylène gazeux en utilisant les chaleurs de combustions de C(s) , H₂ (g) et de C₂H₂(g):



On a alors: $2 \Delta_c H^\circ_1 + \Delta_c H^\circ_2 = \Delta_f H^\circ + \Delta_c H^\circ_3$.

D'où : $\Delta_f H^\circ = 2 \Delta_c H^\circ_1 + \Delta_c H^\circ_2 - \Delta_c H^\circ_3$

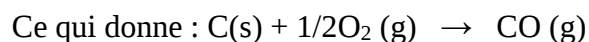
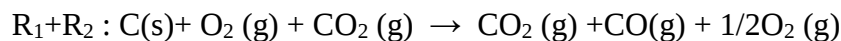
V.2.2. Combinaison de réactions

Exemple

Trouver l'enthalpie standard de la réaction suivante:



en utilisant les réactions suivantes:

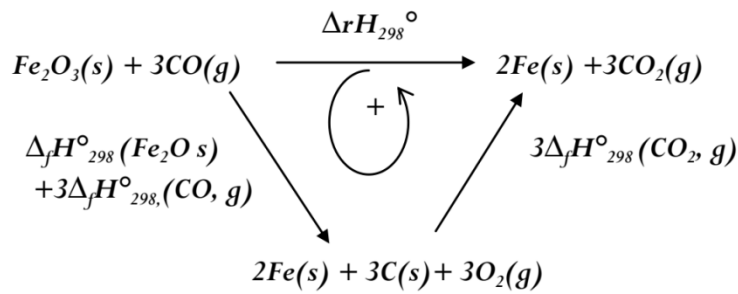


Alors :

$$\Delta_r H^\circ = \Delta_r H^\circ_1 + \Delta_r H^\circ_2 = - 393,5 + 283 = - 110,5 \text{ kJ}$$

V.2.3. Utilisation des enthalpies standards de formation

On peut déterminer les enthalpies de réaction en utilisant les enthalpies standards de formation.



$$\Delta_f H_{298}^\circ(\text{Fe}_2\text{O}_3(s)) + 3\Delta_f H_{298}^\circ(\text{CO}, g) + \Delta_r H_{298}^\circ - 3\Delta_f H_{298}^\circ(\text{CO}_2, g) - 2\Delta_f H_{298}^\circ(\text{Fe}, s) = 0$$

$$\Delta_r H_{298}^\circ = 3\Delta_f H_{298}^\circ(\text{CO}_2(g)) + 2\Delta_f H_{298}^\circ(\text{Fe}(s)) - \Delta_f H_{298}^\circ(\text{Fe}_2\text{O}_3(s)) - 3\Delta_f H_{298}^\circ(\text{CO}(g))$$

On déduit que :

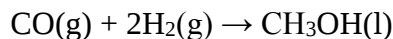
$$\Delta_r H^\circ = \sum v_i \Delta_f H^\circ(\text{produits}) - \sum v_j \Delta_f H^\circ(\text{réactifs})$$

Cette expression peut être utilisée sans faire le cycle de transformations.

V.2.4. Utilisation des enthalpies standard de combustion

$$\Delta_r H^\circ = \sum v_i \Delta_c H^\circ(\text{réactifs}) - \sum v_j \Delta_c H^\circ(\text{produits})$$

Exemple:

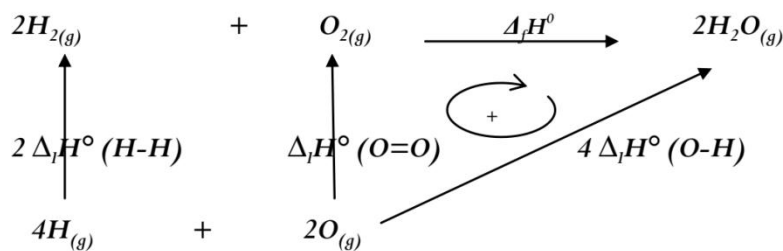


$$\Delta_r H^\circ = \Delta_c H^\circ(\text{CO}, g) + 2 \Delta_c H^\circ(\text{H}_2, g) - \Delta_c H^\circ(\text{CH}_3\text{OH}, l)$$

V.2.5. Utilisation des énergies de liaison

- a- Dans le cas d'une réaction ne faisant intervenir que des corps à l'état gazeux, l'enthalpie de réaction est donnée par l'expression:

$$\Delta_r H^\circ = \sum \Delta_l H^\circ(\text{formées}) - \sum \Delta_l H^\circ(\text{rompues}) \text{ (produits et réactifs gazeux)}$$

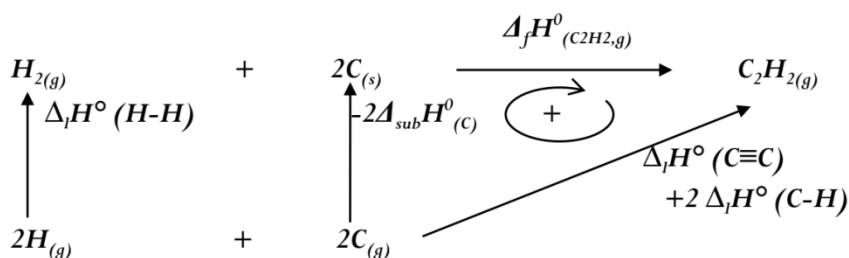


En appliquant la loi de Hess:

$$2\Delta_l H^\circ(\text{H-H}) + \Delta_l H^\circ(\text{O=O}) + \Delta_r H^\circ - 4 \Delta_l H^\circ(\text{O-H}) = 0$$

$$\Delta_r H^\circ = 4\Delta_l H^\circ(\text{O-H}) - 2\Delta_l H^\circ(\text{H-H}) - \Delta_l H^\circ(\text{O=O})$$

- b-Si l'un des constituants se présente à l'état solide ou liquide, il faut tenir compte de sa transformation en gaz.



$$-2\Delta_{\text{sub}}H^\circ(\text{C}) + \Delta_l H^\circ(\text{H-H}) + \Delta_f H^\circ(\text{C}_2\text{H}_2, \text{g}) - \Delta_l H^\circ(\text{C}\equiv\text{C}) - 2\Delta_l H^\circ(\text{C-H}) = 0$$

$$\Delta_f H^\circ(\text{C}_2\text{H}_2, \text{g}) = \Delta_l H^\circ(\text{C}\equiv\text{C}) + 2\Delta_l H^\circ(\text{C-H}) - \Delta_l H^\circ(\text{H-H}) + 2\Delta_{\text{sub}}H^\circ(\text{C})$$

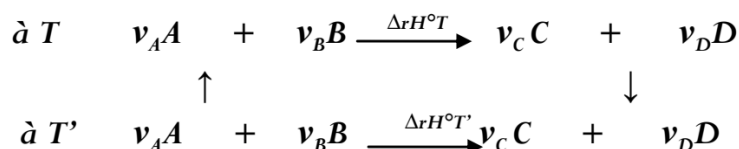
L'énergie d'une liaison dépend de son environnement dans la molécule, et varie légèrement d'une molécule à l'autre.

Les valeurs des enthalpies de liaison, données par les tables thermodynamiques, sont des valeurs moyennes sur plusieurs molécules. Par conséquent, le calcul des enthalpies de réactions $\Delta_r H^\circ$ à partir des énergies de liaisons donnent des résultats moins précis que ceux déterminés à partir des enthalpies de formation ou de combustions. Celles-ci sont, souvent, déterminées expérimentalement et pour une substance donnée.

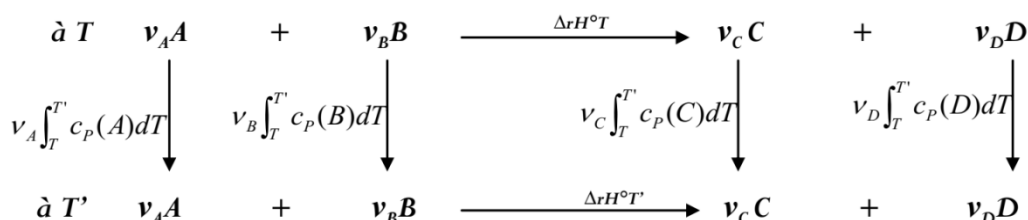
VI. Effet de la température

L'enthalpie d'une réaction est définie pour une température donnée T. On peut déterminer la valeur de l'enthalpie de cette réaction à une autre température T' par la construction d'un **diagramme de Hess**.

Soit les réactions aux températures T et T' :



On suppose que $C_p(A)$, $C_p(B)$, $C_p(C)$ et $C_p(D)$ sont les chaleurs molaires à pression constante des constituants.



Si les chaleurs molaires sont indépendantes de la température, l'expression de $\Delta_r H^\circ T$ sera:

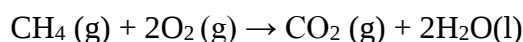
$$\Delta_r H^\circ T = \Delta_r H^\circ T' + [[\nu_C C_p(C) + \nu_D C_p(D)] - [\nu_A C_p(A) + \nu_B C_p(B)]](T - T')$$

$$\sum \nu_j c_p(\text{produit}_j) \quad \sum \nu_i c_p(\text{réactif}_i)$$

$$\Delta_r H^\circ T = \Delta_r H^\circ T' + \Delta_r C_p \Delta T$$

C'est la loi de KIRCHHOFF (sans changement d'état physique des constituants).

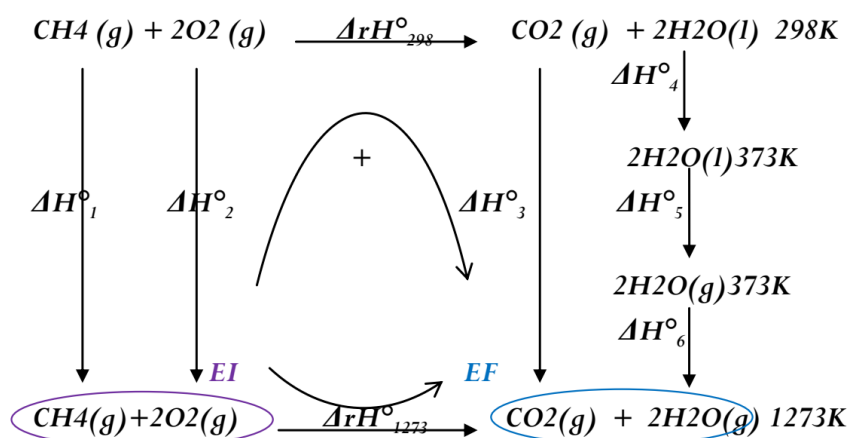
L'enthalpie molaire de combustion de méthane à 25°C et P = 1bar est égale à -212,8 kcal. Calculer l'enthalpie molaire de combustion du méthane à P = 1bar et à T= 1273 K.



On donne les chaleurs molaires (supposées constantes entre 298 et 1273K) des corps suivants:

élément	CH ₄ , g	O ₂ , g	CO ₂ , g	H ₂ O,g	H ₂ O, l
Cp (cal mol ⁻¹ K ⁻¹)	13,2	7,6	11,2	9,2	18,0

$$\Delta_v H^\circ_{373}(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = 9,7 \text{ kcal.mol}^{-1}.$$



$$\Delta_r H^\circ_{1273} = -(\Delta H^\circ_1 + \Delta H^\circ_2) + \Delta_r H^\circ_{298} + (\Delta H^\circ_3 + \Delta H^\circ_4 + \Delta H^\circ_5 + \Delta H^\circ_6)$$

$$\Delta H^\circ_1 = \int_{298}^{1273} C_{p(\text{CH}_4(\text{g}))} dT \quad \Delta H^\circ_2 = 2 \int_{298}^{1273} C_{p(\text{O}_2(\text{g}))} dT \quad \Delta H^\circ_3 = \int_{298}^{1273} C_{p(\text{CO}_2(\text{g}))} dT$$

$$\Delta H^\circ_4 = 2 \int_{298}^{373} C_{p(\text{H}_2\text{O}(\text{l}))} dT \quad \Delta H^\circ_5 = 2 \Delta_{\text{vap}} H^\circ_{373}(\text{H}_2\text{O}) \quad \Delta H^\circ_6 = 2 \int_{373}^{1273} C_{p(\text{H}_2\text{O}(\text{g}))} dT$$

PARTIE III : CHIMIE DES SOLUTIONS

Chapitre I : rappels et généralités

1. Définitions

1.1. Solution

Une solution peut être définie comme un mélange homogène dont les constituants sont divisés et dispersés l'un dans l'autre au niveau moléculaire. Une solution est toujours constituée :

- ✓ d'un solvant (constituant majoritaire),
- ✓ d'un ou plusieurs solutés.

Les solutions liquides (dites aqueuses lorsque le solvant est l'eau).

Les solutés peuvent être :

- un gaz (CO₂ dans les boissons gazeuses, O₂, HCl,...),
- un liquide : éthanol, ...
- un solide : sel.

1.2. Concentration d'une espèce en solution :

on distingue :

1.4.1. La concentration molaire

La concentration molaire d'une espèce chimique en solution C_A est la quantité de matière de cette espèce présente dans un litre de solution.

$$C_A = \frac{n_A}{V} \quad (\text{unité mol/L})$$

Avec : n_A la quantité de matière de A en solution et V le volume de la solution.

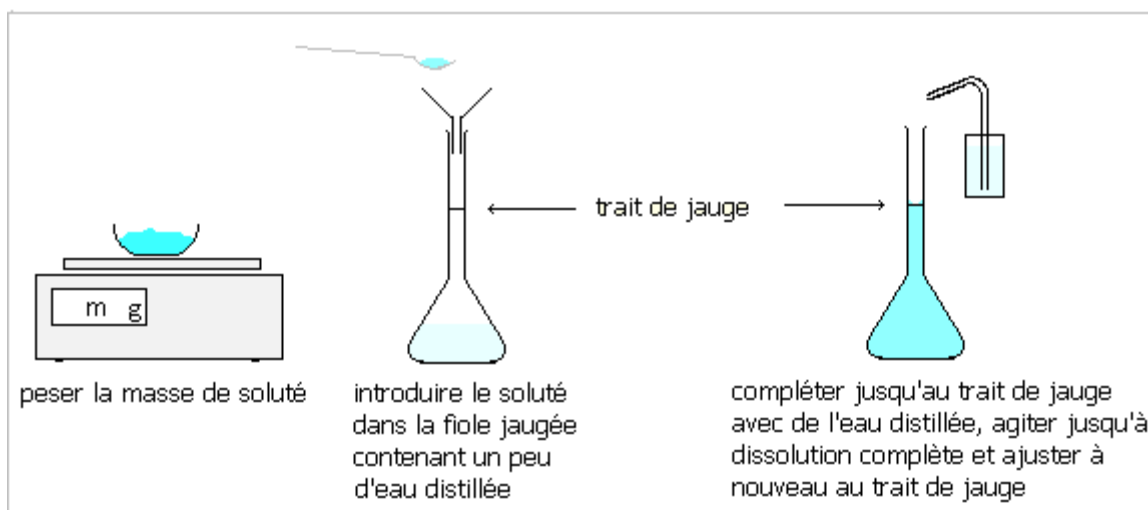
- Préparation des solutions aqueuses

a. Par mise en solution d'un solide

Détermination de la masse de soluté à peser

Soit à préparer un volume V d'une solution contenant l'espèce X, de masse molaire $M(X)$, à la concentration $[X] = C_X$. Il faut, en général, déterminer la masse de l'espèce X à peser. Soit $m(X)$ cette masse.

$$n(X) = \frac{m(X)}{M(X)}$$
$$C_X = \frac{n(X)}{V} = \frac{m(X)}{M(X) \times V}$$



Exemple :

Calculer la masse de soude NaOH nécessaire pour préparer 50 mL d'une solution 0,01M.

On donne $M(\text{NaOH}) = 40 \text{ g/mol}$.

Solution :

On a :

$$C(\text{NaOH}) = \frac{n(\text{NaOH})}{V} = \frac{m(\text{NaOH})}{M(\text{NaOH}) \times V}$$

$$m(\text{NaOH}) = M(\text{NaOH}) \times V \times C(\text{NaOH})$$

$$m(\text{NaOH}) = 40 \times 50 \times 10^{-3} \times 0,01$$

$$\mathbf{m(\text{NaOH}) = 2 \times 10^{-2} \text{ g} = 20 \text{ mg}}$$

b. Par dissolution d'un gaz

Soit $V(\text{G})$ le volume de gaz à dissoudre, V le volume de la solution, V_m le volume molaire des gaz dans les conditions de l'expérience, $n(\text{G})$ la quantité de matière de gaz et $[\text{G}]$ la concentration molaire du gaz dans la solution. On a :

On a :

$$n(\text{G}) = \frac{V(\text{G})}{V_m}$$

donc :

$$[\text{G}] = \frac{n(\text{G})}{V} = \frac{V(\text{G})}{V \times V_m}$$

Exemple :

On fait dissoudre un volume de 20 cm^3 de NH_3 gaz dans 500 ml d'eau. Calculer la concentration de NH_3 .

Solution

D'après l'expression précédente on peut écrire :

$$[\text{NH}_3] = \frac{n(\text{NH}_3)}{V} = \frac{V(\text{NH}_3)}{V \times V_m}$$

$$[\text{NH}_3] = \frac{20 \times 10^{-3}}{500 \times 10^{-3} \times 22,4}$$

$$[\text{NH}_3] = 1,78 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

c. Par dilution d'une solution (la solution fournie est en général appelée solution mère)

On prélève un volume V_0 de la solution mère de concentration C_0 que l'on dilue avec de l'eau distillée pour obtenir une solution diluée de volume V_1 et de concentration désirée C_1 .

Détermination du volume V_0 à prélever

La quantité de matière de soluté dans le volume V_0 est: $n(\text{X}) = C_0 \cdot V_0$

Cette quantité de matière se retrouve dans la solution après dilution. Cela traduit la conservation de la matière, donc: $n(\text{X}) = C_1 \cdot V_1$

On en déduit la relation suivante (qu'on appellera par la suite formule de dilution ou équation de conservation de la matière):

$$C_0 \times V_0 = C_1 \times V_1$$

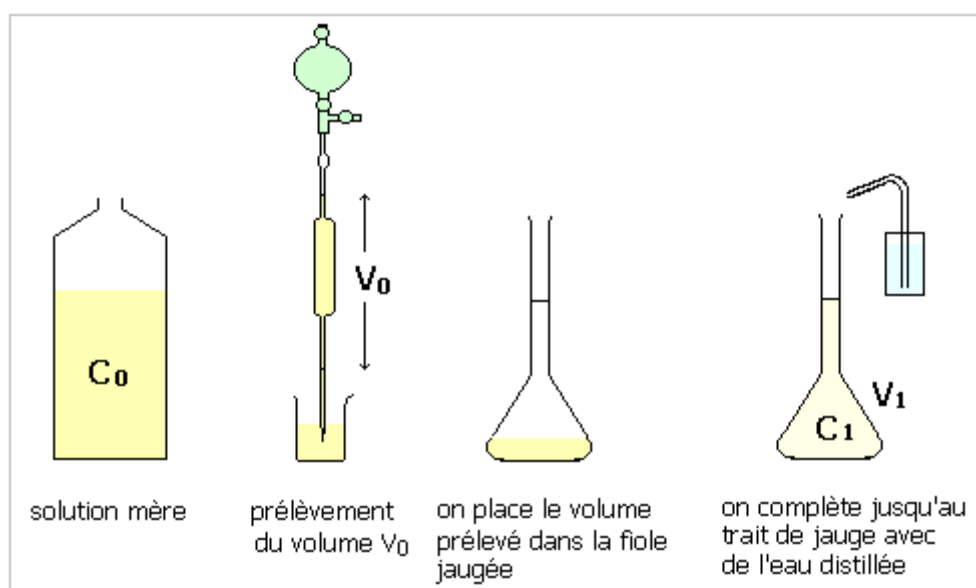
Le volume à prélever est donc:

$$V_0 = \frac{C_1 \times V_1}{C_0}$$

Lors d'une dilution le facteur de dilution est le rapport de la concentration de la solution mère sur celle de la solution fille :

$$f = \frac{C_0}{C_1}$$

Opérations à effectuer



Exemple :

On prélève un volume $V_0 = 20 \text{ mL}$ d'une solution aqueuse de sulfate de cuivre II de concentration $C_0 = 5 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

Ce volume est introduit dans une fiole jaugée de 500 mL, on complète avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge, puis on homogénéise.

- Comment prélève-t-on le volume V_0 de la solution mère.
- Quelle est la concentration de la solution fille ?
- Calculer le facteur de dilution F effectué.

Solution

- Pour prélever le volume V_0 de solution mère on utilise une pipette jaugée car le prélèvement est plus précis.
- Concentration de la solution fille

On sait que la concentration de la solution fille C_1 et celle de la solution mère C_0 sont reliées par la relation de dilution

$$C_0 \times V_0 = C_1 \times V_1$$

où V_0 et V_1 désignent respectivement le volume de solution mère prélevé et le volume final de la solution fille.

$$C_1 = \frac{C_0 \times V_0}{V_1}$$

$$C_1 = 2 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

- Calcul du facteur de dilution F

On rappelle que

$$f = \frac{C_0}{C_1}$$

$$f = \frac{5 \times 10^{-2}}{2 \times 10^{-3}}$$

$$f = 25$$

1.4.2. La concentration massique C_m

C'est le rapport de la masse de composé X contenu dans un certain volume de solution divisée par ce volume de solution. La masse est exprimée en kg ou en g et le volume souvent exprimé en L et parfois en m³.

$$C_m(X) = \frac{m(X)}{V} \quad (\text{Unité g/L})$$

Exemple

On dissout 5 g de sulfate de cuivre (CuSO₄) dans 400 mL d'eau. Quelle est alors la concentration massique du sulfate de cuivre ?

On a :

$$m(\text{CuSO}_4) = 5\text{g}, V = 400 \text{ mL}$$

et
$$c_m(\text{CuSO}_4) = \frac{m(\text{CuSO}_4)}{V}$$

$$c_m(\text{CuSO}_4) = \frac{5}{400 \times 10^{-3}}$$

$$c_m(\text{CuSO}_4) = 12,5 \text{ g/L}$$

1.4.3. La molalité

Elle correspond à la quantité de matière de X pour 1 kg de solvant. Cette unité de concentration n'est que très rarement utilisée. Pour les solutions aqueuse la molalité est la concentration molaire sont les mêmes.

1.4.4. La normalité

Cette unité de concentration qui a été largement utilisée, on définit la normalité d'une solution acide dans l'eau comme le nombre de mol d'ion H₃O⁺ susceptible d'être libérés par un litre de solution. De même, la normalité oxydo-réductrice d'une solution correspond au nombre de mol d'électrons susceptibles d'être libérés par un litre de solution. La normalité est liée à la molarité par l'équation :

$$N = P \times M$$

N : Normalité ;

P : nombre d'équivalent ;

M : molarité.

Exemple :

Composé	HCl	H ₂ SO ₄	H ₃ PO ₄	NaOH
nombre d'équivalent P	P=1	P=2	P=3	P=1

1.5. **La masse volumique**

La masse volumique d'une solution est définie par le rapport de la masse de solution (m_{sol}) au volume total qu'elle occupe (V_{sol}).

$$\rho_{sol} = \frac{m_{sol}}{V_{sol}} \quad (\text{unité : g/L, kg/L, kg/m}^3 \dots)$$

1.6. **La densité**

La densité est le rapport de la masse volumique de la solution à la masse volumique de l'eau.

$$d_{sol} = \frac{\rho_{sol}}{\rho_{eau}} \quad (\text{C'est un nombre sans})$$

1.7. **Pourcentage ou Fraction**

1.7.1. **Pourcentage ou Fraction massique**

Le pourcentage massique ou fraction massique d'un soluté $p(X)$ ou $w(X)$ en solution est le quotient de la masse de ce soluté $m(X)$ dissoute dans un litre de solution par la masse d'un litre de solution m_{sol} .

$$w(X) = p(X) = \frac{m(X)}{m_{sol}}$$

Exemple :

Une solution ammoniacale de densité 0,910 et de concentration $C=12,8$ mol/L en NH_3 .

Calculer la fraction massique en eau et NH_3 .

On a la densité de la solution est 0,910

$$d = \frac{\rho_{solution}}{\rho_{eau}}$$

Donc

$$\rho_{solution} = d \times \rho_{eau}$$

$$\rho_{solution} = 910 \text{ g/L}$$

Si on considère un litre de solution il pèse 910 g.

En de plus 1L de solution comprend : $n(NH_3)=12,8$ mol de NH_3

$$\Rightarrow m(NH_3) = n(NH_3) \times M(NH_3) = 12,8 \times 17 = 217,6 \text{ g}$$

$$\Rightarrow \text{Alors } m(H_2O) = 910 - m(NH_3) = 692,4 \text{ g}$$

Donc

$$w(NH_3) = \frac{m(NH_3)}{910} \quad \text{et} \quad w(H_2O) = \frac{m(H_2O)}{910}$$

$$w(\text{NH}_3) = \frac{217,6}{910} = 0,24 \quad \text{et} \quad w(\text{H}_2\text{O}) = \frac{692,4}{910} = 0,76$$

1.7.2. Pourcentage ou Fraction La fraction molaire (X) :

La fraction molaire du soluté est le rapport du nombre de moles de soluté par le nombre de moles de la solution n_{sol} avec ($n_{\text{sol}} = n(\text{solvant}) + n(\text{soluté})$).

$$x(\text{X}) = \frac{n(\text{X})}{n_{\text{sol}}}$$

Exemple :

Calculer la fraction molaire de la glycine dans une solution aqueuse de molalité 14 mol/kg.

D'après l'expression de la molalité on peut dire qu'un kilogramme d'eau contient 14 mol de glycine.

On calcul d'abord la quantité de matière d'eau contenue dans un kilogramme :

$$n(\text{H}_2\text{O}) = \frac{m(\text{H}_2\text{O})}{M(\text{H}_2\text{O})} = \frac{1000}{18}$$

$$n(\text{H}_2\text{O}) = 55,55 \text{ mol}$$

Donc :

$$x(\text{H}_2\text{O}) = \frac{n(\text{H}_2\text{O})}{n(\text{H}_2\text{O}) + n(\text{glycine})}$$

$$x(\text{H}_2\text{O}) = \frac{55,55}{55,55 + 14} = 0,8$$

$$x(\text{glycine}) = \frac{n(\text{glycine})}{n(\text{H}_2\text{O}) + n(\text{glycine})}$$

$$x(\text{glycine}) = \frac{14}{69,55} = 0,2$$

La fraction molaire de la glycine est : $x(\text{glycine}) = 0,2$

CHAPITRE II : REACTIONS ACIDO-BASIQUES

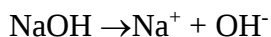
1. Définitions

1.1. Définition d'ARRHENIUS

- ✓ Un acide est une substance pouvant libérer des ions H^+ :



- ✓ Une base est une substance pouvant libérer des ions OH^- :



Cette théorie ne permet pas d'expliquer pourquoi NH_3 dans l'eau est basique alors qu'elle ne contient pas de groupe OH. Elle est donc généralisée par BRONSTED.

1.2. Définition de BRONSTED

Parmi les différentes théories des acides et des bases, la théorie proposée par BRONSTED en 1923 est encore actuellement la plus utilisée.

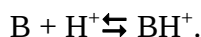
- ✓ **Un acide** : est une espèce chimique, ion ou molécule, susceptible de libérer (céder) un proton H^+ . Un acide contient donc nécessairement l'élément hydrogène, mais tout composé hydrogéné n'est pas pour autant un acide :



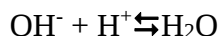
- ✓ **Une base** : est une espèce chimique, ion ou molécule, susceptible d'accepter (fixer) un proton H^+ . Une base possède nécessairement un doublet d'électrons non-liant sur lequel l'ion H^+ vient se lier :



ou encore



Il est à noter que les composés tels que NaOH, KOH, ... , dans l'eau se dissocient en donnant des ions OH^- qui sont des bases puisqu'ils peuvent fixer un proton :



1.3. Couple acide-base conjugués

Soit la réaction



L'espèce A^- et le proton formés peuvent se recombiner pour donner AH; donc A^- est une base.

L'ensemble des deux espèces associées dans le même équilibre constitue un **couple acide/base**.

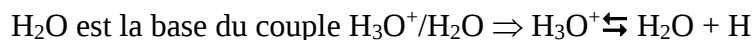
L'acide et la base d'un même couple sont dit **conjugués**.

On note le **couple acide-base conjugués** : HA/A^- .

Certains composés possèdent à la fois un H libérable sous la forme H^+ et un ou plusieurs doublets non liants. Ils peuvent ainsi participer à deux couples, en étant l'acide de l'un et la

base de l'autre. Ils sont **amphotères** ou **ampholytes**. Donc, selon le partenaire auquel il est opposé, un composé amphotère se comporte comme un acide ou comme une base.

Exemple : H₂O



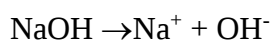
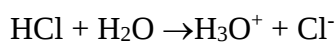
Une réaction acide-base fait intervenir 2 couples acide/base. Cette réaction consiste en un transfert d'ion H⁺ entre l'acide d'un couple et la base de l'autre couple. $\text{A}_1 + \text{B}_2 \rightleftharpoons \text{B}_1 + \text{A}_2$.

1.4. Force des acides et des bases

Il existe deux types des acides et des bases selon leur dissociation :

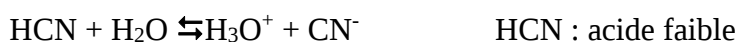
a. Acides forts et bases fortes

Ce sont des électrolytes forts : La réaction de dissociation est totale :



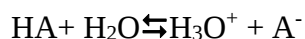
b. Acides faibles et bases faibles

Ce sont des électrolytes faibles. On a un équilibre de dissociation qui est nettement en faveur de la réaction inverse.



1.5. Constantes d'acidité et de basicité.

Soit HA un acide faible :



La loi d'action de masse nous permet d'écrire :

$$K_c = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}][\text{H}_2\text{O}]}$$

D'où
$$K_c \times [\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

On pose

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{Base}]}{[\text{Acide}]}$$

K_a : constante d'acidité de HA

Les constantes K_a varient, selon les acides, par commodité, dans les calculs, on remplace K_a par pK_a avec pK_a = - logK_a.

Un acide est d'autant plus fort que son K_a est grand et que son pK_a est plus petit.

Remarque : les acides forts sont totalement dissociés en solution, donc ne possèdent pas de K_a .

De manière analogue on pourrait définir la force des bases à partir de l'équilibre qui s'établit dans les solutions aqueuses. La constante d'équilibre correspondante serait une constante de basicité K_b . Par exemple pour le couple AH/A^- :

$$A^- + H_2O \rightleftharpoons HA + OH^-$$
$$K_b = \frac{[OH^-][HA]}{[A^-]} = \frac{[OH^-][Acide]}{[Base]}$$

Mais on peut constater que, pour un acide et une base conjugués, K_a et K_b sont liées :

$$K_a \times K_b = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]} \times \frac{[OH^-][HA]}{[A^-]} = [H_3O^+][OH^-]$$

Ce produit est appelé ***produit ionique de l'eau K_e*** , sa valeur ne dépend que de la température.

$$K_e = [H_3O^+][OH^-] = 10^{-14} \text{ à } 25^\circ\text{C}$$

Cette relation est générale, elle s'applique à toute solution aqueuse, quelle que soit l'origine des ions H_3O^+ et OH^- et quelles que soient les autres espèces présentes en solution. En toute circonstance, on a :

$$K_a \times K_b = 10^{-14}$$

et

$$pK_a + pK_b = 14.$$

Il n'est donc pas nécessaire, pour les bases d'établir une échelle de basicité. Il suffit de connaître les K_a des acides conjugués.

Exemple :

Soient deux couples acide/base :

HF/F^- ($pK_{a1} = 3,2$) et CH_3COOH/CH_3COO^- ($pK_{a2} = 4,8$).

$$pK_{b1} = 14 - 3,2 = 10,8 \text{ et } pK_{b2} = 14 - 4,8 = 9,2$$

- $pK_{a1} < pK_{a2}$ donc l'acide HF est plus fort que CH_3COOH

- $pK_{b2} < pK_{b1}$ donc la base CH_3COO^- est plus forte que F^-

Plus l'acide est fort, plus sa base conjuguée est faible.

Constantes d'acidité et pK_a des couples acide/base usuels, en solution aqueuse, à 25°C

Acide	HF	HNO ₂	HCOOH	CH ₃ OOH	H ₂ S	HCIO	HCN	CH ₃ NH ₃ ⁺
Base conjuguée	F ⁻	NO ₂ ⁻	HCOO ⁻	CH ₃ OO ⁻	HS ⁻	ClO ⁻	CN ⁻	CH ₃ NH ₂
pKa	3,2	3,2	3,8	4,7	7	7,5	9,2	10,6

Remarque :

Force d'une base ou d'un acide en connaissant la force de son acide ou sa base conjuguée :

$HCl + H_2O \rightarrow H_3O^+ + Cl^-$	La base conjuguée Cl ⁻ d'un acide fort HCl est une base infiniment faible ; on dit que c'est une espèce indifférente
$NaOH \rightarrow Na^+ + OH^-$	L'acide conjugué Na ⁺ d'une base forte NaOH est un acide infiniment faible ; on dit que c'est une espèce indifférente
$CH_3COOH + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + CH_3COO^-$	La base conjuguée CH ₃ COO ⁻ d'un acide faible CH ₃ COOH est une base faible
$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$	L'acide conjugué NH ₄ ⁺ d'une base faible NH ₃ est un acide faible.

Exemples d'application :

Quelle est la nature acido-basique des solutions suivantes :

- ✓ Solution NH₄Cl.
- ✓ Solution NaF
- ✓ Solution NaCl

Solution :

2. $NH_4Cl \rightarrow NH_4^+ + Cl^-$	NH₄⁺ : acide conjugué de NH₃ (base faible) donc NH₄⁺ est un acide faible ; Cl⁻ : base conjuguée de HCl (acide fort) donc Cl⁻ est une base infiniment faible. Donc la solution acide : $NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_3 + H_3O^+$
---------------------------------------	---

3. $\text{NaF} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{F}^-$	Na^+ : acide infiniment faible (acide conjugué de NaOH (base forte)) ; F^- : base faible (base conjuguée de HF (acide faible)). Donc la solution est basique : $\text{F}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HF} + \text{OH}^-$
4. $\text{NaCl} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$	Na^+ : acide infiniment faible ; Cl^- : base infiniment faible. Donc la solution est neutre : $2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$ La réaction d'auto-ionisation de l'eau : $K_e = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}$; $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7}$ M ; pH=7

1.6. Coefficient de dissociation d'un acide faible :

On considère l'équilibre d'ionisation de l'acide AH. La composition du système est exprimée en fonction du coefficient d'ionisation α (ou taux de dissociation ou fraction dissociée ou ionisée) de cet acide, en négligeant l'équilibre de dissociation de l'eau :

$$\alpha = \frac{\text{Nombre de moles dissociées à l'équilibre}}{\text{Nombre de moles dissoutes initialement}}$$

$$0 < \alpha < 1$$

- Pour un électrolyte fort, α est voisin de 1.
- Pour un électrolyte faible, α est inférieur à 1.

Soit un acide faible HA $[\text{HA}]_i = C$, nous avons l'équilibre :

	HA	$\rightleftharpoons$	A^-	H^+
t_i	C		0	0
t_{eq}	$C(1-\alpha)$		αC	αC

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = \frac{(\alpha C)^2}{C(1-\alpha)} = C \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)}$$

$$\frac{K_a}{C} = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)}$$

$$\text{➤ Si } C \nearrow \Rightarrow \frac{K_a}{C} \searrow \Rightarrow \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)} \searrow \Rightarrow \alpha \searrow$$

$$\text{➤ Si } C \searrow \Rightarrow \frac{K_a}{C} \nearrow \Rightarrow \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)} \nearrow \Rightarrow \alpha \nearrow$$

La dilution augmente la dissociation de l'électrolyte. A dilution infinie ($C_0 \rightarrow 0$), le coefficient d'ionisation augmente et tend vers une valeur limite α_{limite} . C'est la loi d'OSTWALD ou la loi de dilution.

2. CALCUL DE PH DES SOLUTIONS AQUEUSES

La mesure du pH d'une solution aqueuse permet de la classer comme solution acide ou basique.

Par définition :

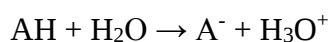
$$pH = -\log[H_3O^+]$$

- ✓ Solution neutre $[H_3O^+] = [OH^-] \rightarrow [H_3O^+]^2 = 10^{-14}$, $[H_3O^+] = 10^{-7} \text{ mol/L}$ et $pH=7$
- ✓ Solution acide $[H_3O^+] > [OH^-] \Rightarrow pH < 7$
- ✓ Solution basique $[H_3O^+] < [OH^-] \Rightarrow pH > 7$

2.1. Cas d'un acide fort

Cas d'une solution aqueuse d'un acide fort, totalement ionisé, de concentration molaire C_a .

➤ **Réactions chimiques qui ont lieu:**



➤ **Espèces chimiques présentes en solution :**

H_2O ; A^- ; H_3O^+ ; OH^- (Il n'y a plus de AH qui est totalement ionisé)

➤ **Relations entre les concentrations :**

Loi d'action de masse : $K_e = [H_3O^+] [OH^-]$

Conservation de la matière: $[A^-] = C$

Neutralité électrique : $[OH^-] + [A^-] = [H_3O^+]$

On obtient l'équation :

$$[H_3O^+]^2 - C[H_3O^+] - K_e = 0$$

Dans certains cas (solutions de concentrations moyennes)), une approximation peut être adoptée pour obtenir une expression simple du pH de la solution.

➤ **Approximation :**

Cas de solution pas très diluée $C > 10^{-6.5} \text{ M}$: la quantité d'ions H_3O^+ libérés par l'acide est importante par rapport à celle provenant de la dissociation de l'eau. Cette dernière étant égale à la concentration en ions OH^- ,

On a donc : $[OH^-] \ll [H_3O^+]$

On dit que la solution est suffisamment acide et on néglige l'équilibre de dissociation de l'eau.

➤ **Calculs**

$$[A^-] = [H_3O^+] = C \Rightarrow pH = -\log C$$

Cas de solution très diluée : $C < 10^{-6.5} M$: La quantité d'ions H_3O^+ libérés par l'eau n'est pas négligeable devant celle provenant de l'ionisation de l'acide AH. On ne fait pas d'approximation.

Il faut donc résoudre l'équation du 2^{ème} degré :

$$[H_3O^+]^2 - C[H_3O^+] - K_e = 0$$

$$[H_3O^+] = \frac{C + \sqrt{C^2 + 4K_e}}{2}$$

$$pH = -\log[H_3O^+] = -\log\left(\frac{C + \sqrt{C^2 + 4K_e}}{2}\right)$$

Exemple

1. Calculer, à 25°C le pH d'une solution décimolaire d'acide nitrique.

2. Calculer, à 25°C, le pH d'une solution d'acide nitrique de concentration $10^{-8} M$.

1. on a $C = 0,1 M$ alors $C > 10^{-6.5} M$ donc $pH = -\log C \Rightarrow pH=1$

2. On a $C=10^{-8} M$ donc $C < 10^{-6.5} M$ donc on ne peut pas négliger l'auto ionisation de l'eau, car la quantité d'ions H_3O^+ fournit par cette réaction n'est plus négligeable.

L'expression de la concentration des ions H_3O^+ est :

$$[H_3O^+] = \frac{C + \sqrt{C^2 + 4K_e}}{2}$$

Et le pH est:

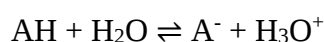
$$pH = -\log[H_3O^+] = -\log\left(\frac{C + \sqrt{C^2 + 4K_e}}{2}\right)$$

$$pH = 6,68$$

2.2. Cas d'un acide faible

On considère un acide faible de concentration Ca

➤ **Réactions chimiques qui ont lieu:**



➤ **Espèces chimiques présentes en solution :**

AH ; A^- ; H_2O ; H_3O^+ ; OH^-

➤ **Relations entre les concentrations :**

Loi d'action de masse : $K_e = [H_3O^+][OH^-]$

$$K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]}$$

Conservation de la matière : $[AH] + [A^-] = C$

Neutralité électrique : $[OH^-] + [A^-] = [H_3O^+]$

$$[A^-] = [H_3O^+] - [OH^-] \quad \Rightarrow \quad [A^-] = [H_3O^+] - \frac{K_e}{[OH^-]}$$

$$[AH] = C_a - [A^-]$$

$$K_a = \frac{[H_3O^+]^2 - K_e}{C_a - [H_3O^+] + \frac{K_e}{[H_3O^+]}}$$

$$[H_3O^+]^3 + K_a \times [H_3O^+]^2 - (K_a \times C_a + K_e) \times [H_3O^+] - K_a K_e = 0$$

On obtient une équation dont la résolution n'est pas facile à faire, d'où la nécessité de faire des approximations.

➤ Approximations:

Approximation 1

Le milieu peut être suffisamment acide et on pourra négliger l'autoprotolyse de l'eau on pourra donc avoir :

$$[OH^-] \ll [H_3O^+]$$

Approximation 2

Cas où l'acide est faiblement ionisée : $[A^-] \ll [AH]$, pour pouvoir faire cette approximation, il faut vérifier que:

$$\frac{K_a}{C_a} \leq 10^{-2} M^{-1}$$

Donc si on applique ces approximations on aura :

$$[A^-] = [H_3O^+] - [OH^-] \quad \Rightarrow \quad [A^-] \approx [H_3O^+]$$

$$[AH] = C_a - [A^-] \quad \Rightarrow \quad [AH] \approx C_a$$

Alors si on remplace dans l'expression de la constante d'acidité on va avoir :

$$K_a = \frac{[H_3O^+]^2}{C_a}$$

Donc

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_a \times C_a}$$

Et par suite :

$$\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_a - \log C_a)$$

Cas où l'acide n'est pas faiblement ionisé c'est -à-dire si

$$\frac{K_a}{C_a} > 10^{-2} \text{ M}^{-1}$$

L'approximation 2 n'est plus légitime. Et on a:

$[\text{A}^-] \approx [\text{H}_3\text{O}^+]$ est toujours valable comme le milieu est supposé suffisamment acide

$$[\text{AH}] = C_a - [\text{A}^-] \quad \Rightarrow \quad [\text{AH}] = C_a - [\text{H}_3\text{O}^+]$$

Alors:

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{C_a - [\text{H}_3\text{O}^+]}$$

soit:
$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 + K_a[\text{H}_3\text{O}^+] - K_a C_a = 0$$

La résolution de cette équation nous donne l'expression de la concentration des ions $[\text{H}_3\text{O}^+]$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{-K_a + \sqrt{K_a^2 + 4K_a C_a}}{2} \quad \text{si} \quad \frac{K_a}{C_a} > 10^{-2} \text{ M}^{-1}$$

$$\text{pH} = -\log\left(\frac{-K_a + \sqrt{K_a^2 + 4K_a C_a}}{2}\right)$$

Exemple :

Calculer le pH d'une solution aqueuse d'acide fluorhydrique de concentration

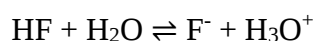
1. $C_1 = 10^{-1} \text{ M}$
2. $C_2 = 10^{-3} \text{ M}$.

On donne à 25°C, $\text{p}K_a(\text{HF}/\text{F}^-) = 3,18$, $\text{p}K_e = 14$.

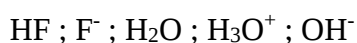
solution

1. $C_1 = 10^{-1} \text{ M}$

➤ **Réactions chimiques qui ont lieu:**



➤ **Espèces chimiques présentes en solution :**



➤ **Relations entre les concentrations :**

Loi d'action de masse : $K_e = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{HO}^-]$

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{F}^-]}{[\text{HF}]}$$

Conservation de la matière : $[\text{HF}] + [\text{A}^-] = C$

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

Approximation 1 : milieu suffisamment acide donc : $[\text{A}^-] \cong [\text{H}_3\text{O}^+]$

Approximation 2 :

On calcule le rapport : $\frac{K_a}{C}$

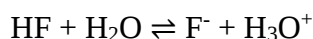
$$\frac{K_a}{C} = \frac{10^{-3,2}}{10^{-1}} = 10^{-2,2} = 6,3 \times 10^{-3} \text{ M}^{-1} \leq 10^{-2} \text{ M}^{-1}$$

Donc l'expression du pH est :

$$\text{pH} = \frac{1}{2}(pK_a - \log C_a)$$
$$\text{pH} = 2,1$$

2. $C_2 = 10^{-3} \text{ M}$

➤ **Réactions chimiques qui ont lieu :**



➤ **Espèces chimiques présentes en solution :**

HF ; F^- ; H_2O ; H_3O^+ ; OH^-

➤ **Relations entre les concentrations :**

Loi d'action de masse : $K_e = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{HO}^-]$

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{F}^-]}{[\text{HF}]}$$

Conservation de la matière : $[\text{HF}] + [\text{A}^-] = C$

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

Approximation 1 : milieu suffisamment acide donc : $[\text{A}^-] \cong [\text{H}_3\text{O}^+]$

Approximation 2 :

On calcule le rapport : $\frac{K_a}{C}$

$$\frac{K_a}{C} = \frac{10^{-3,2}}{10^{-3}} = 10^{-0,2} = 6,3 \times 10^{-1} \text{ M}^{-1} > 10^{-2} \text{ M}^{-1}$$

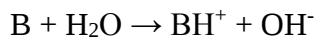
Donc l'expression du pH est :

$$pH = -\log\left(\frac{-K_a + \sqrt{K_a^2 + 4K_a C}}{2}\right)$$

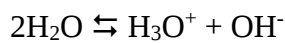
Exercice

On considère une solution d'acide faible de concentration initiale C_0 , et de constante d'acidité K_a . Sans faire aucune approximation établir l'équation en $[H_3O^+]$ dont la résolution permettrait d'exprimer le pH de la solution en fonction de C_0 , K_a et K_e .

2.3. Cas d'une base forte



$$[B]_0 = C$$



$$L.A.M : K_e = [H_3O^+] [OH^-]$$

Electroneutralité :

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

Conservation de masse :

$$C = [BH^+]$$

$$K_e + C[OH^-] = [OH^-]^2$$

$$[OH^-]^2 - C[OH^-] - K_e = 0$$

Là aussi on néglige l'auto ionisation de l'eau si la concentration de la base n'est pas très faible ($C > 10^{-6.5} M$)

E.N :

$$[BH^+] = [OH^-] = C$$

$$pOH = -\log [OH^-] = -\log C$$

$$pH = 14 + \log C$$

$$pH + pOH = 14 : pH = 14 - pOH$$

Si la concentration de la base est très faible ($C < 10^{-6.5} M$), il faut tenir compte de l'auto ionisation de l'eau : il faut résoudre l'équation du 2^{ème} degré:

$$[OH^-]^2 - C[OH^-] - K_e = 0$$

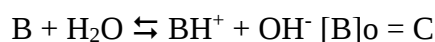
$$[OH^-] = \frac{C + \sqrt{C^2 + 4K_e}}{2}$$

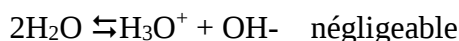
$$pH = 14 - pOH = 14 + \log\left(\frac{C + \sqrt{C^2 + 4K_e}}{2}\right)$$

Exemple : soit la solution de NaOH de concentration $C = 10^{-8} \text{ mol.l}^{-1}$, la concentration des ions OH^- est $1,051 \times 10^{-7} M$ le pH de la solution est $pH = 14 - pOH = 7,02$ au lieu de $pH=6$.

2.4. Cas des bases faibles.

➤ Soit B la base faible de concentration initiale $[HA]_0 = C$.





➤ Loi d'action de masse :

$$K_b = \frac{[\text{OH}^-][\text{BH}^+]}{[\text{B}]}$$

➤ Electroneutralité : $[\text{BH}^+] = [\text{OH}^-]$ milieu basique on néglige les ions H_3O^+ provenant de l'eau.

➤ Conservation de masse : $C = [\text{BH}^+] + [\text{B}]$; si la base est fortement dissociée ($\frac{K_b}{C} > 10^{-2}$) on ne peut pas négliger la concentration de $[\text{BH}^+]$ devant $[\text{B}]$.

Donc

$$[\text{B}] = C - [\text{BH}^+] = C - [\text{OH}^-]$$

$$K_b = \frac{[\text{OH}^-]^2}{C - [\text{OH}^-]}$$

$$[\text{OH}^-]^2 + K_b[\text{OH}^-] - K_b C = 0$$

La résolution de cette équation nous donne l'expression de la concentration des ions $[\text{OH}^-]$:

$$[\text{OH}^-] = \frac{-K_b + \sqrt{K_b^2 + 4K_b C}}{2} \quad \text{si } \left(\frac{K_b}{C} > 10^{-2}\right)$$

$$pOH = -\log\left(\frac{-K_b + \sqrt{K_b^2 + 4K_b C}}{2}\right) \quad \text{si } \left(\frac{K_b}{C} > 10^{-2}\right)$$

$$pH = 14 + \log\left(\frac{-K_b + \sqrt{K_b^2 + 4K_b C}}{2}\right) \quad \text{si } \left(\frac{K_b}{C} > 10^{-2}\right)$$

Si B est une base faible très peu dissociée alors la concentration de $[\text{BH}^+]$ est négligeable devant la concentration de $[\text{B}]$ (si $\frac{K_b}{C} \leq 10^{-2}$) :

D'après l'expression de la conservation de masse :

$$C = [\text{B}] + [\text{BH}^+]$$

On aura :

$$[\text{B}] \approx C$$

$$K_b = \frac{[\text{OH}^-]^2}{C}$$

$$[\text{OH}^-]^2 = K_b \times C$$

$$pOH = \frac{1}{2}(pK_b - \log C)$$

$$pH = 14 - pOH = 14 - \frac{1}{2}pK_b + \frac{1}{2}\log C \quad \frac{K_b}{C} \leq 10^{-2}$$

Ou bien :

$$pH = 7 + \frac{1}{2}pK_a + \frac{1}{2}\log C_{si} \quad \frac{K_b}{C} \leq 10^{-2}$$

2.5. Cas d'un mélange d'un acide fort et d'un acide faible.

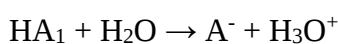
Soient les deux acides suivants ;

<u>HA₁ acide fort</u>	<u>HA₂ acide faible</u>
Concentration C ₁	Concentration C ₂ ,
Volume V ₁	Volume V ₂ , Constante d'acidité K _a

Après le mélange des deux acides, il faut tenir compte des dilutions :

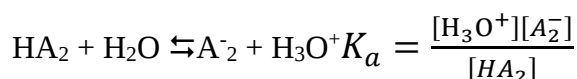
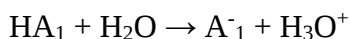
$$C'_1 = \frac{C_1 \times V_1}{V_1 + V_2} \quad \text{et} \quad C'_2 = \frac{C_2 \times V_2}{V_1 + V_2}$$

- a. Si C'₁ et C'₂ sont voisines : c'est l'acide fort HA₁ qui est prédominant :



$$\underline{pH = -\log C'_1}$$

- b. Si C'₁ << C'₂ : il faut tenir compte aussi de l'acide faible HA₂ :



$$E.N : [H_3O^+] = [A_1^-] + [A_2^-]$$

$$C.M : C'_1 = [A_1^-] ; \text{acide fort ;}$$

$$\text{Si HA}_2 \text{ est très peu dissocié (C}'_2 \approx [HA_2]): [A_2^-] = \frac{K_a \times C'_2}{[H_3O^+]}$$

$$[H_3O^+] = C'_1 + \frac{K_a \times C'_2}{[H_3O^+]}$$

$$[H_3O^+]^2 - C'_1[H_3O^+] - K_a \times C'_2 = 0$$

La résolution de cette équation nous donne l'expression de la concentration des ions [H₃O⁺] :

$$[H_3O^+] = \frac{C'_1 + \sqrt{C'^2_1 + 4K_a C'_2}}{2}$$

2.6. Cas d'un mélange de deux acides faibles

Soient les deux acides faibles suivants

HA₁ acide faible

Concentration C₁

Volume V₁

Constante d'acidité K_{a1}

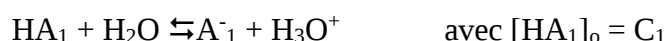
HA₂ acide faible

Concentration C₂,

Volume V₂,

Constante d'acidité K_{a2}

a. si $pK_{a2} - pK_{a1} \geq 4$: HA₁ est plus fort que HA₂, alors HA₁ est le prédominant :



Après le mélange des deux acides, il faut tenir compte des dilutions :

$$C'_1 = \frac{C_1 \times V_1}{V_1 + V_2}$$

De même le pH sera celui d'un acide faible :

$$pH = \frac{1}{2} pK_{a1} - \frac{1}{2} \log C'_1 \quad \text{si} \quad \frac{K_{a1}}{C'_1} \leq 10^{-2}$$

Ou bien

$$pH = -\log\left(\frac{-K_{a1} + \sqrt{K_{a1}^2 + 4K_{a1}C'_1}}{2}\right) \quad \text{si} \quad \frac{K_{a1}}{C'_1} > 10^{-2}$$

b. Si $pK_{a2} - pK_{a1} < 4$: il faut tenir compte des 2 acides :



Après mélanges les concentrations deviennent :

$$C'_1 = \frac{C_1 \times V_1}{V_1 + V_2} \quad \text{et} \quad C'_2 = \frac{C_2 \times V_2}{V_1 + V_2}$$

L.A.M.

$$K_{a1} = \frac{[H_3O^+][A_1^-]}{[HA_1]} \quad K_{a2} = \frac{[H_3O^+][A_2^-]}{[HA_2]}$$

E.N. $[H_3O^+] = [A_1^-] + [A_2^-]$

C.M. Si HA₁ et HA₂ sont très peu dissociés. $[HA_1] \approx C'_1$ et $[HA_2] \approx C'_2$

$$K_{a1} = \frac{[H_3O^+][A_1^-]}{C'_1} \quad K_{a2} = \frac{[H_3O^+][A_2^-]}{C'_2}$$

$$[A_1^-] = \frac{K_{a1}C'_1}{[H_3O^+]} \quad [A_2^-] = \frac{K_{a2}C'_2}{[H_3O^+]}$$

$$E.N. [H_3O^+] = \frac{K_{a1}C'_1}{[H_3O^+]} + \frac{K_{a2}C'_2}{[H_3O^+]}$$

$$[H_3O^+]^2 = K_{a1}C'_1 + K_{a2}C'_2$$

$$[H_3O^+] = (K_{a1}C'_1 + K_{a2}C'_2)^{\frac{1}{2}}$$

$$pH = -\frac{1}{2}((K_{a1}C'_1 + K_{a2}C'_2))$$

3. Solutions tampon.

3.1. Définition de la ST.

Une solution tampon est une solution qui est constituée d'un mélange « équimoléculaire » d'un acide faible HA et de sa base conjuguée A⁻.

3.2. Propriété de la ST.

Une solution tampon est caractérisée par un pH constant. Elle permet de fixer le pH d'un milieu réactionnel.

3.3. Préparation de la ST.

- par mélange de concentrations voisines d'un acide faible (CH₃COOH) et d'un sel de sa base conjuguée (CH₃COONa).
- par un mélange, de concentrations voisines d'une base faible (NH₃) et d'un sel de son acide conjugué (NH₄Cl).

3.4. Calcul du pH de ST

Les espèces HA et A⁻ sont en équilibre :



Donc l'expression de H₃O⁺ est

$$[H_3O^+] = \frac{K_a[HA]}{[A^-]}$$

$$pH = pK_a + \log\left(\frac{[A^-]}{[HA]}\right)$$

$$pH = pK_a + \log\left(\frac{[Base]}{[Acide]}\right)$$

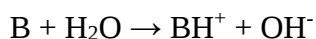
Si $[HA] = [A^-]$

Alors $pH = pK_a$

4. Titrages acide-base.

4.1. Titration d'un acide fort par une base forte

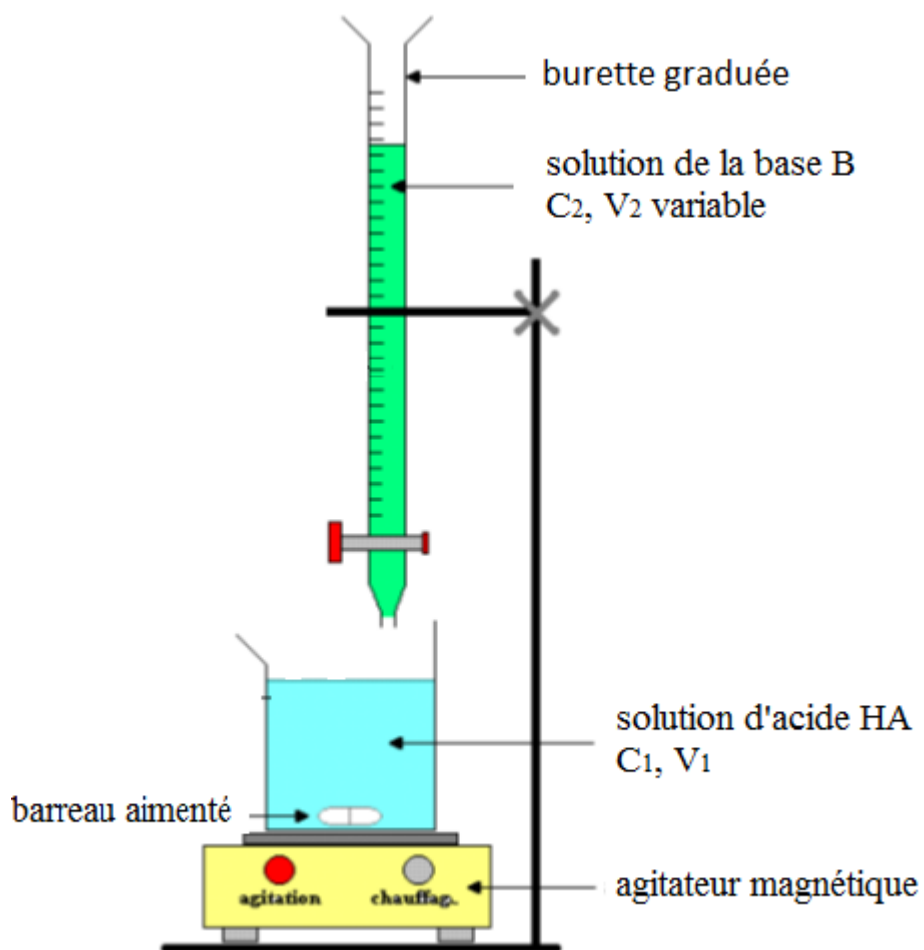
Dissociations totales : $HA + H_2O \rightarrow H_3O^+ + A^-$



Réaction de dosage :



HA acide fort	B base forte
Concentration C_1	Concentration C_2
Volume V_1	Volume V_2 (variable)
$N(HA) = C_1 \times V_1 = n(H_3O^+)$	$N(B) = C_2 \times V_2 = n(OH^-)$



1. Avant l'ajout de la base :

Le pH de la solution est celui d'un acide fort : **pH = -log C_1**

2. Si $n(H_3O^+) > n(OH^-)$ (avant le point équivalent (P.E))

Une partie des ions H_3O^+ est neutralisée par les ions OH^- , le nombre de moles H_3O^+ restant est :

$$n(H_3O^+) = C_1V_1 - C_2V_2 = (n(H_3O^+))_i - (n(OH^-))$$

$$[H_3O^+] = \frac{C_1V_1 - C_2V_2}{V_1 + V_2}$$

Donc

$$pH = -\log\left(\frac{C_1V_1 - C_2V_2}{V_1 + V_2}\right)$$

3. Si $n(H_3O^+) = n(OH^-)$ (au P.E)

La neutralisation est totale, le pH du milieu est celui de l'eau pure :

$$[H_3O^+] = [OH^-] = 10^{-7} \text{ mole.l}^{-1} \Rightarrow pH = 7.$$

Lors du titrage d'un acide fort par une base forte, le pH au point équivalent est neutre.

4. Si $n(OH^-) > n(H_3O^+)$ (après le P.E)

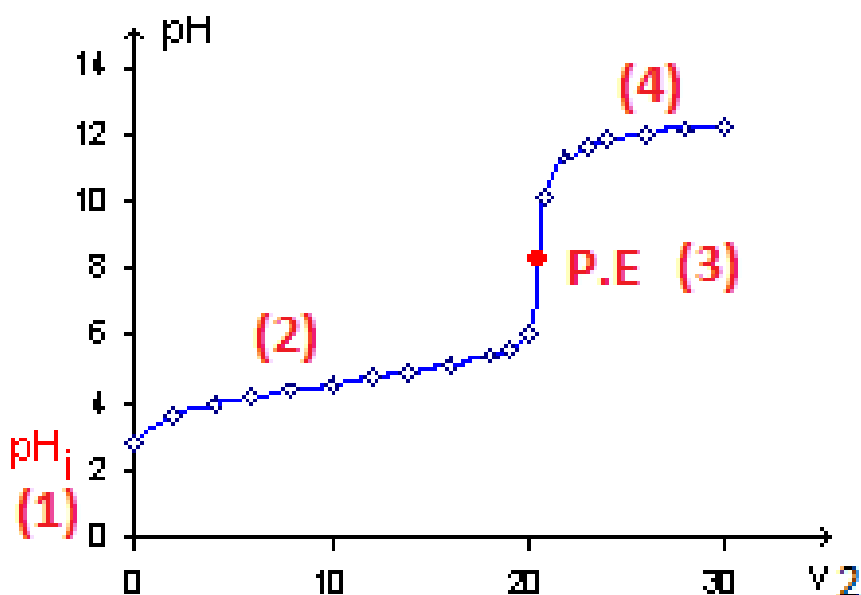
Tous les ions H_3O^+ sont neutralisés et il reste des ions OH^- en excès

$$n(OH^-)_{\text{rest}} = C_2V_2 - C_1V_1.$$

$$[OH^-] = \frac{C_2V_2 - C_1V_1}{V_1 + V_2}$$

$$pOH = -\log\left(\frac{C_2V_2 - C_1V_1}{V_1 + V_2}\right)$$

$$pH = 14 + \log\left(\frac{C_2V_2 - C_1V_1}{V_1 + V_2}\right)$$



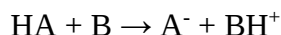
4.2. Titration d'un acide faible par une base forte.

Acide faible HA	Base forte B
Concentration C ₁ ,	Concentration C ₂ ,
Volume V ₁ ,	Volume V ₂ variable
Constante d'acidité K _a	Base forte on aura dissociation totale
Acide faible donc on a dissociation partielle	$B + H_2O \rightarrow BH^+ + OH^-$
$HA + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + A^-$	

Lorsqu'on mélange HA et la base B, les ions OH^- neutralisent les ions H_3O^+ :



L'équilibre de dissociation se déplace jusqu'à dissociation totale de HA. Réaction de dosage :



1. Avant l'ajout de la base :

Le pH de la solution est celui d'un acide faible :

$$\text{pH} = -\log\left(\frac{-K_a + \sqrt{K_a^2 + 4K_a C}}{2}\right) \quad \text{Si} \quad \frac{K_a}{C} > 10^{-2}$$

Ou bien :

$$\text{pH} = \frac{1}{2}\text{p}K_a - \frac{1}{2}\log C \quad \text{si} \quad \frac{K_a}{C} \leq 10^{-2}$$

2. Avant le P.E ($n(\text{HA}) > n(\text{B})$) :

Une partie de l'acide (HA) est neutralisé par la base B pour donner sa forme conjuguée A⁻.

Nous avons un mélange d'un acide faible HA et de sa base conjuguée A⁻ : ce mélange forme une **solution tampon**.

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log\left(\frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}\right)$$

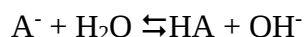
$$[\text{A}^-] = \frac{C_2 V_2}{V_1 + V_2} \quad \text{et} \quad [\text{HA}] = \frac{C_1 V_1 - C_2 V_2}{V_1 + V_2}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log\left(\frac{C_2 V_2}{C_1 V_1 - C_2 V_2}\right)$$

3. Au point équivalent ($n(\text{HA}) = n(\text{B})$) : $C_1 V_1 = C_2 V_2$

La neutralisation est complète, tout HA est dissocié en A⁻ qui est la base conjuguée de HA.

A⁻ est une base faible. Le milieu est donc basique, son pH est celui d'une base faible :



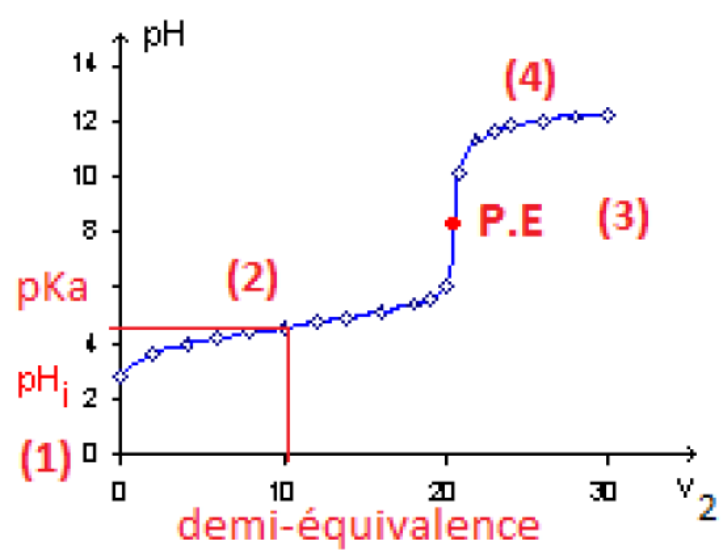
$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2}\text{p}K_a + \frac{1}{2}\log \frac{C_1 V_1}{V_1 + V_2}$$

Au point équivalent du dosage acide faible - base forte, le milieu est basique.

4. Après le point équivalent $n(\text{B}) > n(\text{HA})$

On a un excès de la base forte : on a un mélange de deux bases : B forte et A⁻ faible c'est la base forte qui est prédominante :

$$\text{pH} = 14 + \log\left(\frac{C_2 V_2 - C_1 V_1}{V_1 + V_2}\right)$$



CHAPITRE III : REACTIONS D'OXYDO-REDUCTION

1. Généralités.

1.1. Oxydant, réducteur, oxydation, réduction.

✓ Un oxydant est un composé capable de capter des électrons.

Exemple : $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$: Cu^{2+} a subi une réduction

✓ Un réducteur est un composé capable de céder des électrons.

Exemple : $\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^-$: Cu a subi une oxydation

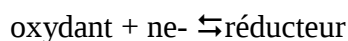
Un oxydant = Accepteur d'e-

Un réducteur = Donneur d'e-

Oxydation = perte d'e-

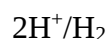
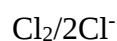
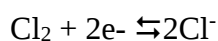
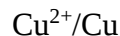
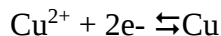
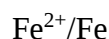
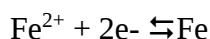
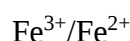
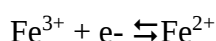
Réduction = gain d'e-

L'oxydation et la réduction sont des réactions réversibles :



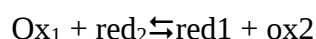
l'espèce ox est red forme un Couple d'oxydo-réduction (redox) : Ox/Red

Couple ox/Red

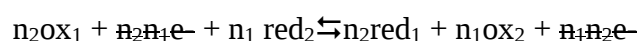
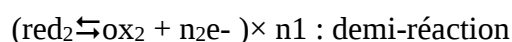
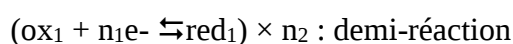


1.2. Réaction d'oxydo-réduction

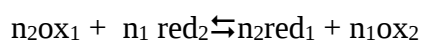
Elle fait intervenir deux couples redox car elle consiste en un transfert d'électrons du réducteur d'un couple vers l'oxydant de l'autre couple redox :



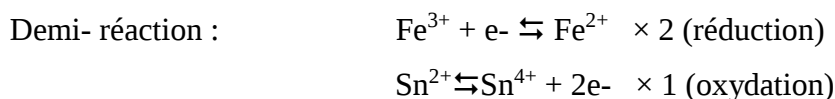
Pour équilibre cette réaction :



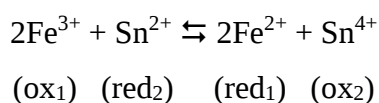
Réaction globale



Exemple : $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+} \quad \text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$



Réaction globale :



2. Nombre d'oxydation (degré d'oxydation)

2.1. Définition.

Le nombre d'oxydation (N.O) d'un atome représente la charge élémentaire apparente qu'on lui attribue selon certaines règles conventionnelles :

a. Le nombre d'oxydation des atomes d'un élément à l'état libre est nul.

Exemple : Fe : N.O = 0 ; Cu : N.O = 0

b. Le nombre d'oxydation d'un atome à l'état d'ion monoatomique est égal à la charge de l'ion.

Exemple :

Elément	Sn^{2+}	Fe^{3+}	Sn^{4+}	Fe^{2+}
N.O.	2	3	4	2

c. Quand des électrons sont partagés dans des liaisons covalentes entre deux atomes de natures différentes, ils sont attribués à l'atome le plus électronégatif.

Exemples :

	H-H	Cl-Cl	CO	H ₂ S	2H-Cl
N.O	0 0	0 0	+2 -2	+1 -2	+1 -1

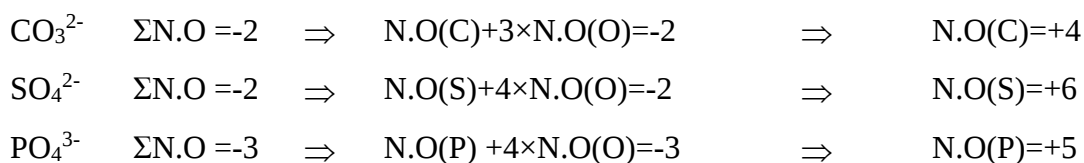
d. La somme algébrique des nombres d'oxydation des atomes au sein d'une molécule (neutre) est nulle.

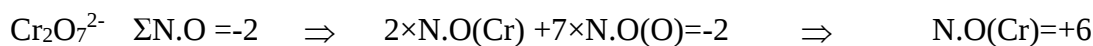
Exemple : NH_3 : $\sum \text{N.O} = \text{N.O}(\text{N}) + 3 \times \text{N.O}(\text{H}) = 0$

Donc $\text{N.O}(\text{N}) = -3$ à partir de $\text{N.O}(\text{H}) = +1$

e. Pour un ion poly atomique, la somme des N.O des atomes de l'ion est égale à la charge totale de l'ion.

Exemples :





2.2. Nombre d'oxydation de quelques éléments.

- ✓ Fluor : l'élément le plus électronégatif : N.O = -1.
- ✓ Oxygène : le 2ème élément électronégatif: N.O = -2, Sauf: OF₂ car F est plus électronégatif que O donc N.O(O)=+2.
- ✓ Les métaux alcalins : très électropositifs : N.O = +1, Li⁺, Na⁺, K⁺,...
- ✓ Métaux alcalino-terreux : électropositifs : N.O = +2, Mg²⁺, Ba²⁺, Ca²⁺, ...
- ✓ Hydrogène : élément électropositif : N.O = +1.

3. Potentiels d'oxydoréduction : Equation de Nernst

3.1. Potentiel normal (standard)

Le pouvoir oxydant ou réducteur d'une espèce chimique est caractérisé pour son potentiel redox E°. E° est mesuré dans les conditions normales de température et de pression (P = 1 atm, T = 25°C). on le note : E° (Ox/red).

Par convention: E° (H⁺/H₂) = 0 V.

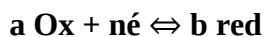
Toutes les valeurs de E° sont alors repérées par rapport à E° (H⁺/H₂).

Exemple :

Couple redox	Fe ²⁺ /Fe	MnO ₄ ⁻ /Mn ²⁺	Fe ³⁺ /Fe ²⁺	Zn ²⁺ /Zn	Cu ²⁺ /Cu
E° (V/ENH)	- 0,44	1,51	0,77	-0,76	0,34

3.2. Equation de Nernst :

Le pouvoir oxydant ou réducteur d'une espèce dépend non seulement de E° mais aussi des concentrations en solution.



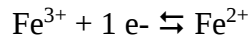
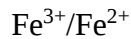
$$E_{ox/red} = E^\circ_{ox/red} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[ox]^a}{[red]^b} \quad \text{Equation de NERNST}$$

n : nombre d'électrons mis en jeu

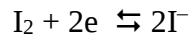
à 25°C on peut écrire:

$$E_{ox/red} = E^\circ_{ox/red} + \frac{0,06}{n} \log \frac{[ox]^a}{[red]^b}$$

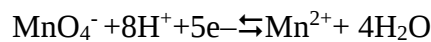
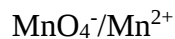
Exemples :



$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = E^\circ_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} + 0,06 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$



$$E_{\text{I}_2/\text{I}^-} = E^\circ_{\text{I}_2/\text{I}^-} + 0,03 \log \left(\frac{[\text{I}_2]}{[\text{I}^-]^2} \right)$$

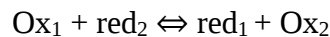


$$E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = E^\circ_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} + \frac{0,06}{5} \log \left(\frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]} \right)$$

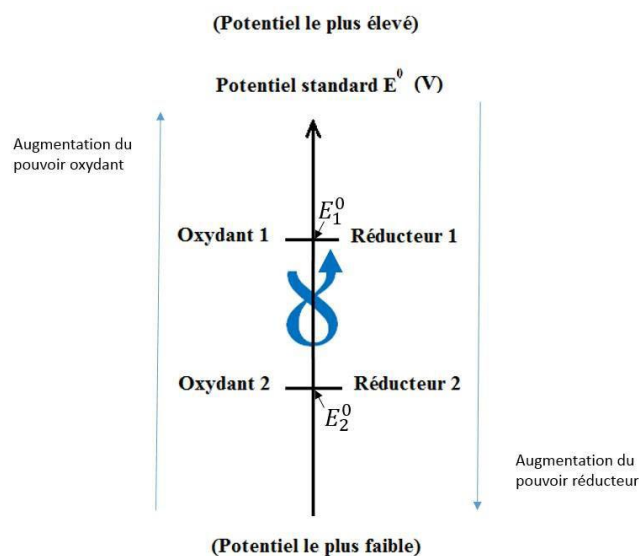
4. Réaction d'oxydo-réduction

4.1. Définition :

Une réaction d'oxydo-réduction est une réaction d'échange électronique entre un oxydant Ox_1 (ox_1/red_1) et un réducteur red_2 (ox_2/red_2) :



Pour que cette réaction se réalise dans le sens 1 il faut que $E^\circ(\text{Ox}_1/\text{red}_1) > E^\circ(\text{ox}_2/\text{red}_2)$ (condition thermodynamique). C'est à dire qu'une telle réaction évolue dans le sens qui transforme l'oxydant et le réducteur les plus forts en oxydant et réducteur les plus faibles :



4.2. Écriture des réactions d'oxydoréduction

Les règles d'équilibrage des réactions d'oxydoréduction s'appuient sur :

- ✓ La conservation des électrons
- ✓ La conservation des atomes
- ✓ La neutralité électrique des solutions.

Exemple :

1. Soient les couples redox : $E^\circ_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0,77 \text{ V/ENH}$ et $E^\circ_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = 1,51 \text{ V/ENH}$

On a : $E^\circ_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} > E^\circ_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}$

donc les demi-réactions possibles de point de vue thermodynamique sont :

Oxydation : $\text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + 1 \text{ e}^- \times 5$

Reduction: $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$

Reaction globale: $5\text{Fe}^{2+} + \text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ \rightarrow 5\text{Fe}^{3+} + \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$

2. $E^\circ_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0,77 \text{ V/ENH}$ et $E^\circ(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}) = 0,15\text{V/ENH}$

on a $E^\circ_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0,77 \text{ V/ENH} > E^\circ(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}) = 0,15\text{V/ENH}$

Donc les demi-réactions possibles de point de vue thermodynamique sont :

$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} \times 2 \text{ (réduction)}$

$\text{Sn}^{2+} \rightleftharpoons \text{Sn}^{4+} + 2\text{e}^- \times 1 \text{ (oxydation)}$

Réaction globale :

$2\text{Fe}^{3+} + \text{Sn}^{2+} \rightleftharpoons 2\text{Fe}^{2+} + \text{Sn}^{4+}$

4.3. Calcul de la constante d'équilibre

Soient les deux couples rédox ($\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$) et ($\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$):

$E^\circ(\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}) = 1,44 \text{ V/ENH}$ et $E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V/ENH}$

$E^\circ(\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}) > E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})$ donc les demi-réactions possibles de point de vue thermodynamique sont :

Demi-réaction de réduction: $\text{Ce}^{4+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ce}^{3+}$

Demie réaction d'oxydation $\text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + \text{e}^-$

la réaction globale : $\text{Ce}^{4+} + \text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons \text{Ce}^{3+} + \text{Fe}^{3+}$

Question : La réaction est-elle totale?

On calcul le rapport K_c en fin de réaction :

$$K_c = \frac{[\text{Ce}^{3+}][\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Ce}^{4+}][\text{Fe}^{2+}]}$$

Les équations de Nernst pour les deux couples redox :

$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = E^\circ_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} + 0,06 \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]}$$

$$E_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}} = E^\circ_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}} + 0,06 \log \frac{[\text{Ce}^{4+}]}{[\text{Ce}^{3+}]}$$

$$E_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}} - E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = E^\circ_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}} - E^\circ_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} + 0,06 \log \frac{[\text{Ce}^{4+}][\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Ce}^{3+}][\text{Fe}^{3+}]}$$

Lorsque la réaction est achevée, $\Delta E = 0 \Rightarrow E_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}} = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} \Rightarrow$

$$\Delta E^\circ = E^\circ_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}} - E^\circ_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0,06 \log K_c$$

$$K_c = 10^{\frac{\Delta E^\circ}{0,06}} = 1,47 \times 10^{11}$$

K_c est très grande donc la réaction est totale dans le sens (1)

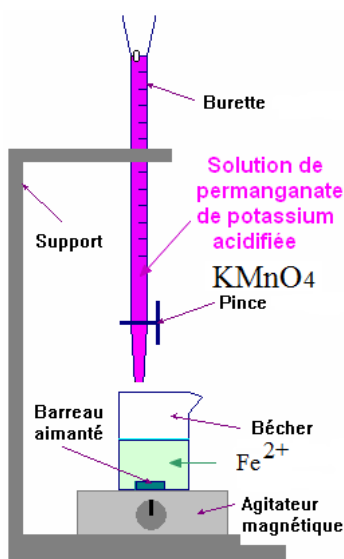
4.4. Dosage d'oxydo-réduction

Les réactions d'oxydoréduction sont souvent utilisées pour effectuer des dosages. L'une des solutions contient un oxydant et l'autre un réducteur.

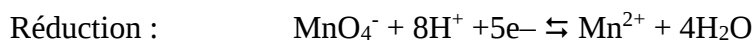
A l'équivalence la relation :

$$N_{\text{ox}} \times V_{\text{ox}} = N_{\text{red}} \times V_{\text{red}}$$

Exemple 1 : Dosage d'une solution de MnO_4^- par une solution d'ions Fe^{2+} en milieu acide.



Réactions du dosage :



Point d'équivalence : la 1^{ère} goutte de MnO_4^- qui donne la coloration violette.

$$N_{\text{MnO}_4^-} \times V_{\text{MnO}_4^-} = N_{\text{Fe}^{2+}} \times V_{\text{Fe}^{2+}}$$

Normalité $N = p \times M$

$M = C$ concentration en mole/l

p : nombre d'entités échangées (H^+ pour acide/base ou e^- pour oxydo-réduction)

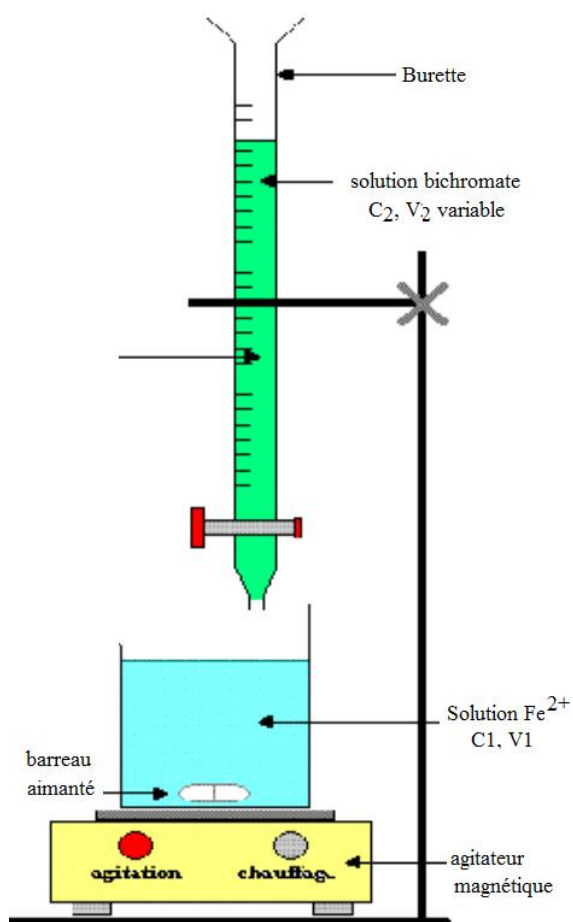
pour $MnO_4^- \Rightarrow p=5$ donc $N_{MnO_4^-} = 5 \times C_{MnO_4^-}$

pour $Fe^{2+} \Rightarrow p=1$ donc $N_{Fe^{2+}} = C_{Fe^{2+}}$

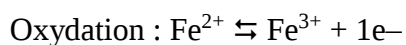
$$5 \times C_{MnO_4^-} \times V_{MnO_4^-} = C_{Fe^{2+}} \times V_{Fe^{2+}}$$

$$C_{Fe^{2+}} = \frac{5 \times C_{MnO_4^-} \times V_{MnO_4^-}}{V_{Fe^{2+}}}$$

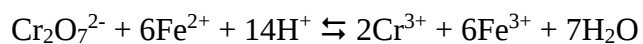
Exemple 2 : Dosage oxydo-réduction : dosage du fer(II) par le bichromate en milieu acide.



Réactions du dosage :



Réaction globale :



Au point équivalent : on détermine le volume V_2 du bichromate.

Relation à l'équivalence : $N_1V_1 = N_2V_2$

Normalité $N = p \times M$

$M = C$ concentration en mole/l

p : nombre d'entités échangées (H^+ pour acide/base ou e^- pour oxydo-réduction)

pour $Cr_2O_7^{2-}$ $p=6$ donc $N_2 = 6 C_2$

pour Fe^{2+} $p=1$ donc $N_1 = C_1$

$$C_1V_1 = 6 C_2V_2$$

Donc

$$C_1 = \frac{6 \times C_2 \times V_2}{V_1}$$

CHAPITRE IV : REACTIONS DE DISSOLUTION-PRECIPITATION

2. Solubilité

On appelle solubilité s d'un composé solide le nombre de moles maximum de ce solide pouvant se dissoudre dans un litre de solvant à une température donnée.

Exemples :

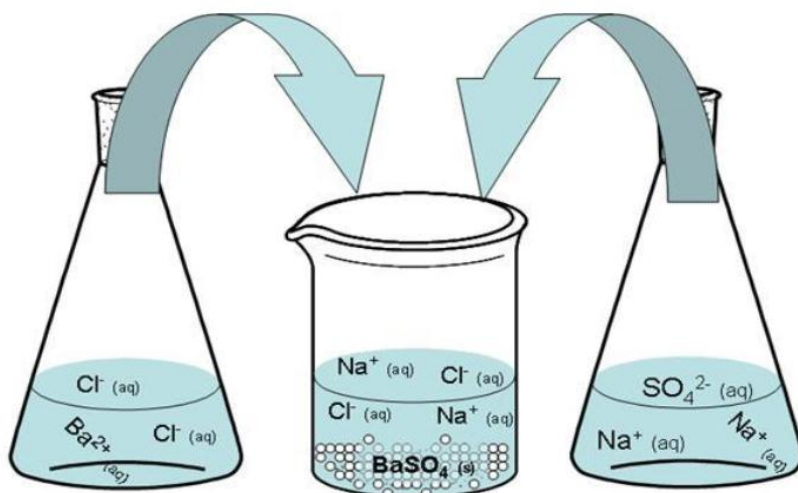
- $NaCl$: $S \approx 6 \text{ mole.L}^{-1}$, $NaCl$ est dit composé très soluble.

- $AgCl$: $S \approx 10^{-5} \text{ mole.L}^{-1}$. $AgCl$ est dit composé très peu soluble.

Lorsqu'on a une concentration d'un composé AB est supérieure à la valeur de la solubilité on dit que la solution est saturée vis-à-vis de AB et il y a précipitation de celui-ci.

3. Réaction de précipitation.

Quand on mélange deux solutions contenant séparément les deux ions (Ba^{2+} et SO_4^{2-}) d'un composé peu soluble $BaSO_4$, celui-ci précipite lors du mélange (à condition d'atteindre la saturation vis-à-vis de $BaSO_4$).



Solution BaCl₂

Solution Na₂SO₄

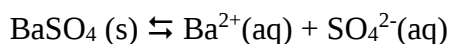


3. Produit de solubilité.

3.1. Définition

Quand un composé (BaSO₄) précipité lors d'une réaction de précipitation, il reste toujours des traces de ses ions (Ba²⁺ et SO₄²⁻) en solution car, même si la solubilité est très faible, elle n'est jamais nulle.

Il s'établit, donc un équilibre entre le solide formé (BaSO₄) et ses ions restés en solution (Ba²⁺(aq) et SO₄²⁻(aq)) : équilibre hétérogène :



l.a.m :
$$K = \frac{[\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]}{1} \quad (\text{activité de BaSO}_4(\text{solide}) = 1)$$

$$K_s = [\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] \quad (\text{mol}^2.\text{l}^{-2})$$

K_s est le produit de solubilité de BaSO₄

On définit aussi pK_s = -log K_s c'est une caractéristique de BaSO₄ Plus le composé est soluble, plus K_s est grand plus le pK_s est petite.

Pour comparer deux composés, il est plus juste de comparer leurs solubilités.

Pour un solide de formule générale : **A_xB_y**:



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

$$K_s = (x\text{S})^x (y\text{S})^y$$

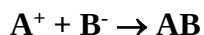
$$S = \left(\frac{K_s}{x^x y^y} \right)^{\frac{1}{x+y}}$$

Exemples :

$\text{CaCO}_3 \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$	$K_s = [\text{Ca}^{2+}] [\text{CO}_3^{2-}] = S \times S = S^2$	$S = \sqrt{K_s}$
$\text{BaF}_2 \rightleftharpoons \text{Ba}^{2+} + 2\text{F}^-$	$K_s = [\text{Ba}^{2+}] [\text{F}^-]^2 = S \times (2S)^2 = 4S^3$	$S = \left(\frac{K_s}{4} \right)^{\frac{1}{3}}$

$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \rightleftharpoons 3\text{Ca}^{2+} + 2\text{PO}_4^{3-}$	$K_s = (3S)^3(2S)^2 = 108 S^5$	$S = \left(\frac{K_s}{108}\right)^{\frac{1}{5}}$
---	--------------------------------	--

3.2. Conditions de précipitation.



↓

$K_s = [\text{A}^+]_e [\text{B}^-]_e$ à l'équilibre

Si on mélange $[\text{A}^+]_i$ et $[\text{B}^-]_i$ trois cas sont possibles :

$[\text{A}^+]_i [\text{B}^-]_i < K_s$: on est en sous-saturation : pas de précipitation de AB

$[\text{A}^+]_i [\text{B}^-]_i = K_s$: on est à la saturation : précipitation de AB

$[\text{A}^+]_i [\text{B}^-]_i > K_s$: on est en sursaturation : précipitation de AB et retour à l'équilibre : $[\text{A}^+] [\text{B}^-] = K_s$.

Applications : Soit un mélange contenant :

- 50 ml de $\text{BaCl}_2 = 10^{-5}\text{M}$

- 50 ml de $\text{Na}_2\text{SO}_4 = 2 \cdot 10^{-2}\text{M}$

- 100 ml de $\text{AgNO}_3 = 10^{-5}\text{M}$

Volume totale = 200 ml

Y-a-t-il précipitation de BaSO_4 , AgCl lors du mélange ?

Sachant que à 25 °C : $K_s(\text{BaSO}_4) = 1,1 \times 10^{-10}$ et $K_s(\text{AgCl}) = 1,6 \times 10^{-10}$.

✓ $[\text{Ba}^{2+}] = 2,5 \times 10^{-6}\text{M}$ et $[\text{SO}_4^{2-}] = 5 \times 10^{-3}\text{M}$

$$\Rightarrow [\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = 1,25 \times 10^{-8} \text{ mol}^2 \cdot \text{l}^{-2} > 1,1 \times 10^{-10} \text{ mole}^2 \cdot \text{l}^{-2}$$

⇒ **Donc il y a précipitation de BaSO_4 avec retour aux conditions d'équilibre :**

$$[\text{Ba}^{2+}] [\text{SO}_4^{2-}] = 1,1 \times 10^{-10} \text{ mol}^2 \cdot \text{l}^{-2}.$$

✓ $[\text{Cl}^-] = 5 \times 10^{-6} \text{ M}$ et $[\text{Ag}^+] = 5 \times 10^{-6} \text{ M}$

$$\Rightarrow [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 2,5 \times 10^{-11} \text{ mol}^2 \cdot \text{l}^{-2} < 1,6 \times 10^{-10} \text{ mol}^2 \cdot \text{l}^{-2}$$

⇒ **Donc, pas de précipitation de AgCl .**

4. Facteurs influençant la solubilité.

4.1. Influence de la température.

K_s est une constante d'équilibre, on peut donc lui appliquer **les lois déplacement d'équilibre**.



Si $\Delta H > 0$:

Si la Température augmente : évolution du système dans le sens de la réaction **endothermique**
sens (1) : dissolution ↑ : K_s ↑ (solubilité ↑)

Si $\Delta H < 0$:

Si la Température augmente : évolution du système dans le sens de la réaction **endothermique sens (2)** : dissolution $\downarrow K_s \downarrow$ (**solubilité** $\downarrow$)

Exemple :

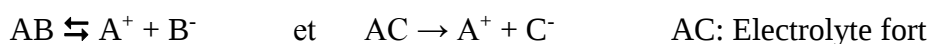


La réaction est exothermique dans le sens 1, si on augmente la température donc la réaction va se déplacer dans le sens endothermique $\Rightarrow$ sens 2 et par suite **solubilité diminue**

4.2. Effet d'ions commun

On recherche la solubilité de AB dans une solution d'électrolyte fort AC.

Soit



$\downarrow$

A^+ : ion commun

4.2.1. Qualitativement.

L'introduction de AC dans la solution va augmenter la concentration de A^+ (ion commun) au niveau de l'équilibre.

Donc il y a perturbation de l'équilibre qui va évoluer dans le sens de diminution la concentration de A^+ c'est-à-dire dans le sens (2), donc sens de la précipitation de AB. Nous avons donc une diminution de la solubilité de AB.

On dit qu'il y a un recul de la solubilité par effet d'ion commun.

4.2.2. Quantitativement.

AB $\downarrow$	$\rightleftharpoons$	A^+	$+ \text{B}^-$
		$S + [\text{AC}]$	s

$$K_s = [\text{A}^+][\text{B}^-]$$

$$K_s = (S + [\text{AC}]) \times S$$

Si la solubilité est négligeable devant la concentration de AC on peut écrire que :

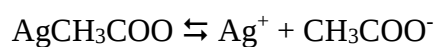
$$K_s = [\text{AC}] \times S$$

Donc

$$S = \frac{K_s}{[\text{AC}]}$$

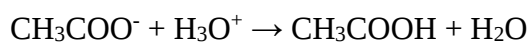
4.3. Influence du pH.

Exemple 1 :



↓

Si on ajoute un acide fort donc les ions H_3O^+ avec la base conjuguée CH_3COO^- :

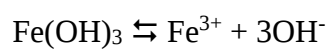


⇒ Consommation des ions CH_3COO^-

⇒ Déplacement de l'équilibre le sens (1) : dissolution de CH_3COOAg .

⇒ Augmentation de la solubilité. La diminution du pH provoque une augmentation de la solubilité de CH_3COOAg .

Exemple 2 :



$$K_s = [\text{Fe}^{3+}][\text{OH}^-]^3$$

↓

$$K_s = [\text{Fe}^{3+}] \left(\frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \right)^3$$

$$s = [\text{Fe}^{3+}] = K_s \left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_e} \right)^3$$

- Si pH ↓ ⇒ $[\text{H}_3\text{O}^+] \uparrow$ ⇒ $s \uparrow$

- Si pH ↑ ⇒ $[\text{H}_3\text{O}^+] \downarrow$ ⇒ $s \downarrow$