

Réactivité Chimique



Shop

- Cahiers de Biologie + Lexique
- Accessoires de Biologie



Etudier

Visiter [Biologie Maroc](http://www.biologie-maroc.com) pour étudier et passer des QUIZ et QCM en ligne et Télécharger TD, TP et Examens résolus.



Emploi

- CV • Lettres de motivation • Demandes...
- Offres d'emploi
- Offres de stage & PFE

REACTIVTE CHIMIQUE

A) Rappel :

A-1) Qu'est ce que la réactivité :

On dit qu'une matière est réactive lorsque sa composition chimique est susceptible de changement sous l'effet de la chaleur, de la lumière, du feu ou du contact avec d'autres produits chimiques.

A-2) Qu'est ce qu' une solution :

- Mélange liquide homogène d'une ou plusieurs substance(s) solide(s), liquide(s) ou gazeuse(s), le soluté, et d'un liquide, le solvant.
- La solution obtenue par interaction du solvant et du composé dissous doit répondre à des critères bien précis :
 - Absence de réaction chimique entre le solvant et le soluté ;
 - Homogénéité de la solution.

A-3) Qu'est-ce qu'une mole ?

- Une mole est une quantité d'atomes OU de molécules.
- Dans une mole , il y a $6,02252 \cdot 10^{23}$ molécules ou atomes
- Son unité est mol
- $1 \text{ mol} = 6,02252 \cdot 10^{23}$ molécules ou atomes

A-4) Qu'est-ce qu'une concentration molaire ?

La concentration molaire, ou molarité, ou parfois taux molaire d'une espèce chimique, est sa quantité de matière, exprimée en moles par unité de volume¹ ; cette notion est essentiellement utilisée pour des espèces en solution. La concentration molaire d'une espèce X est notée c_x ou [X].

La concentration molaire c du soluté est ainsi liée à la quantité de matière n de soluté et au volume V de solution par la relation

$$\frac{\text{NOMBRE DE MOLES}}{\text{VOLUME DE SOLUTION}} \quad (\text{mol/l}). \quad \frac{n}{v} \quad (\text{mol.l}^{-1})$$

A-5) Qu'est ce qu'une concentration massique :

$$\frac{\text{MASSE DU SOLUTE}}{\text{VOLUME DE SOLUTION}} \quad (\text{g/l}).$$

A-6) Qu'est ce q'un pourcentage en masse :

$$\frac{\text{MASSE DU SOLUTE}}{\text{MASSE DE SOLUTION}} * 100$$

A-7) Qu'est ce que la molalité :(m)

$$\frac{\text{NOMBRE DE MOLES DE SOLUTE}}{\text{MASSE DE SOLUTION}} \text{ (mol/ kg).}$$

A-8) Fraction massique:

$$\frac{\text{MASSE DU SOLUTE}}{\text{MASSE TOTALE DE LA SOLUTION}}$$

Fraction molaire :

$$\frac{\text{NOMBRE DE MOLES}}{\text{NOMBRE DE MOLES TOTAL}}$$

A-9) Normalité : (N)

- normalité Na d'une solution acide est le nombre de moles d'ions H₃O⁺ susceptible d'être libéré par litre de cette solution.
- La normalité Nb d'une solution basique est le nombre de moles d'ions OH⁻ susceptible d'être libéré (ou nombre moles d'ions H₃O⁺ susceptible d'être capté) par litre de cette solution..
- La normalité No d'une solution oxydante est le nombre de moles d'électrons susceptible d'être capté par litre de cette solution.
- La normalité Nr d'une solution réductrice est le nombre de moles d'électrons susceptible d'être libéré par litre de cette solution.

Remarque :

Normalité = p* molarité 'p nombre d'équivalents moles .

$$\mathbf{N = P * C \text{ '(mol.d'équivalents.l}^{-1}\text{).}$$

Exemples :

HCl (monoacide) : p = 1 → Na = Ca.

H₂SO₄ (diacide) : p = 2 → Na = 2 Ca

NaOH (monobase) : p = 1 → Nb = Cb

Une solution normale : N = C.

$$\mathbf{Donc N = \frac{NBRE D'ÉQUIVALENTS DE SOLUTE}{VOLUME DE SOLUTION}}$$

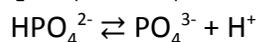
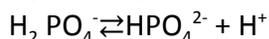
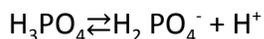
Pour un acide,

un équivalent est le nombre de moles d'ions H⁺ par mole d'acide.

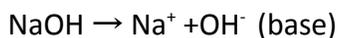
Pour une base ,

un équivalent est le nombre de moles d'ions OH⁻ par mole de base.

Exemple : H_3PO_4 (triacide).



Par conséquent: $\text{H}_3\text{PO}_4 \rightleftharpoons \text{PO}_4^{3-} + 3\text{H}^+$ ($p = 3 \rightarrow N = 3C$).



A-10) Dilution :

- La dilution est un procédé consistant à obtenir une solution finale de concentration inférieure à celle de départ, soit par ajout de solvant.
- La dilution est la diminution de la concentration d'une solution par l'ajout de solvant.

Pour calculer la nouvelle concentration, il s'agit d'appliquer la formule suivante:

$$C_i V_i = C_f V_f$$

Où:

C_i = concentration initiale

V_i = volume initial

C_f = concentration finale

V_f = volume final

A-11) Taux de dilution :

$$T = \frac{\text{CONCENTRATION FINALE}}{\text{CONCENTRATION INITIALE}} = \frac{\text{VOLUME FINAL}}{\text{VOLUME INITIAL}} \quad (0 \leq T < 1).$$

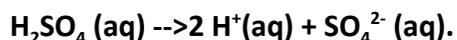
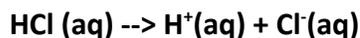
B) Electrolytes :

Un **électrolyte** est une substance conductrice, car elle contient des ions mobiles. On distingue deux catégories d'électrolytes :

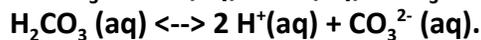
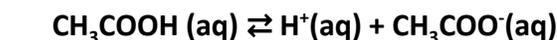
- les électrolytes forts tels que les sels, les acides forts et les bases fortes, totalement dissociés en solution (aqueuse par exemple) .
- les électrolytes faibles (acides et bases faibles) partiellement dissociés.

Exemples :

☒ Electrolytes forts :



☒ Electrolytes faibles :



C) Solution aqueuses:

C-1) Solution acide:

- Une solution acide est un mélange homogène de deux ou plusieurs substances ayant un pH inférieur à sept..
- On appellera solution acide toute solution pour laquelle la concentration des ions hydronium est supérieure à celle des ions hydroxyde.

$$[\text{H}_3\text{O}^+] > [\text{OH}^-]$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] > 10^{-7} \text{ et } [\text{OH}^-] < 10^{-7}$$

C-2) Solution basique :

- Une solution basique est un mélange homogène de deux ou plusieurs substances ayant un pH supérieur à 7..
- On appellera solution basique toute solution pour laquelle la concentration des ions hydroxyde est supérieure à celle des ions hydronium.

$$[\text{OH}^-] > [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$[\text{OH}^-] > 10^{-7} \text{ et } [\text{H}_3\text{O}^+] < 10^{-7}$$

Pour une solution basique : pH > 7 et pOH < 7.

C-3) Solution Neutre :

Une **solution neutre** est un mélange homogène de deux ou plusieurs substances ayant un pH égal à 7.

Toutefois, dans la pratique, les solutions très peu acides ou très peu basiques pourront être considérée comme quasiment neutre.

quasiment neutre.

D)pH d'une solution :

D-1) pH d'une solution d'acide

On définit le pH (potentiel Hydrogène) d'une solution comme le cologarithme décimal de la concentration des ions hydronium.

$$\text{pH} = - \log [\text{H}_3\text{O}^+]$$

On définit de même le pOH d'une solution comme le cologarithme décimal de la molarité des ions hydroxyde.

$$\text{pOH} = - \log [\text{OH}^-].$$

D-2) Relation entre pH et POH :

Dans le cas général (à 25°C)

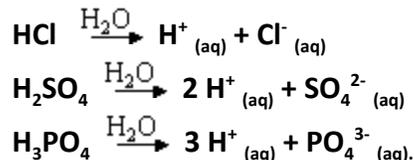
$$[\text{H}_3\text{O}^+] [\text{OH}^-] = K_e = 10^{-14}$$

Soit : pH + pOH = 14. On se limite à 0 < pH < 14.

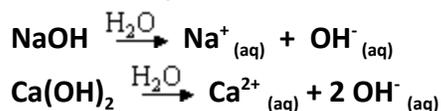
E) Acide et Base :

E-1) Définition d'Arrhenius :

Un acide est une substance qui en solution libère un ou plusieurs H⁺.

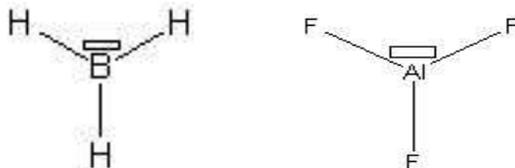


Une base est une substance qui en solution libère un ou plusieurs OH⁻.

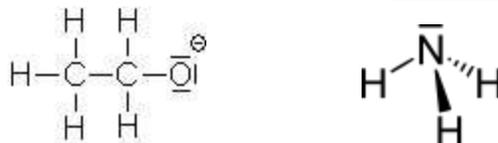


E-2) Théorie de Lewis :

Un **acide de Lewis** est une entité chimique dont un des atomes la constituant possède une lacune électronique, ou case quantique vide.



Une **base de Lewis** ou nucléophile est une entité chimique dont un des constituants possède un doublet ou plus d'électrons libres ou non liants sur sa [couche de valence](#).



F) Définition d'une acide et d'une base selon Brönsted :

Un **acide** est une molécule ou un ion qui en solution donne des ions H⁺ (H₃O⁺)

Une **base** est une molécule ou un ion qui en solution capte des ions H⁺.

F-1) Couple acide base :



AH est l'acide conjugué de A⁻ et A⁻ est la base conjuguée de AH.

AH/A⁻ forme le couple acide base.



Pour les bases, on écrit de la même façon :



F-2) Amphothères (ampholytes) :

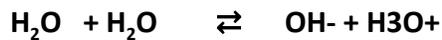
Se sont des espèces chimiques qui se comportent à la fois des acides et des bases selon l'environnement. (H₂O ; CH₃OH...).



L'eau pourra donc réagir sur elle même au cours d'une réaction acido-basique classique.



L'équation bilan de la réaction est la somme des deux 1/2 réactions.



On retrouve la réaction d'autoprotolyse de l'eau.

La base conjuguée de l'eau est l'ion hydroxyde OH⁻.

L'acide conjugué de l'eau est l'ion hydronium H₃O⁺.

Formules et noms:

base conjuguée de H₂S: HS⁻ , anion hydrogénosulfure

base conjuguée de H₂PO₄⁻ : HPO₄²⁻ , anion hydrogénophosphate.

base conjuguée de C₆H₅-OH: C₆H₅-O⁻ , anion phénolate

base conjuguée de H₂O : OH⁻ , anion hydroxyde

base conjuguée de OH⁻ : O²⁻ , anion oxyde

base conjuguée de CH₃-OH : CH₃-O⁻ , anion méthanolate

acide conjugué de SO₄²⁻ : H SO₄⁻ , anion hydrogénosulfate

acide conjugué de H₂PO₄⁻ : H₃PO₄ , acide phosphorique

acide conjugué de HC₂O₄⁻ : H₂C₂O₄ acide oxalique

acide conjugué de $C_6H_5-NH_2$: $C_6H_5-NH_3^+$, cation anilinium

acide conjugué de CH_3-CH_2-OH : $CH_3-CH_2-OH_2^+$, cation éthylloxonium

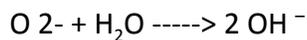
acide conjugué de BrO^- : $HBrO$, acide hypobromeux.

Reamarque :

Protolyse = réaction d'échange de H^+ entre un acide et une base.



couples acide/base: HS^- / S^{2-} et HNO_2 / NO_2^-



couples acide/base: OH^- / O^{2-} et H_2O / OH^- .

F-3) Aspect cinétique

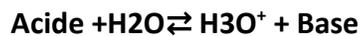
D'un point de vue cinétique, le transfert de proton (contrairement à l'échange d'électron en oxydoréduction) est toujours extrêmement rapide. Les réactions acide-base toujours extrêmement rapide.

F-4) Aspects thermodynamique

Les réactions acido-basiques sont des équilibres chimiques ordinaires on pourra bien entendu leur appliquer les lois habituelles de la thermodynamique chimique et tout particulièrement la loi d'action des masses.

F-5) Constante d'acidité K_a :

Conformément à la théorie de Broensted-Lowry, un acide introduit dans l'eau conduit à un équilibre de dissociation acide auquel on peut appliquer la loi dissociation acide auquel on peut appliquer la loi



$$\frac{[H_3O^+][Base]}{[Acide][H_2O]} = K$$



$$\frac{[CH_3OO^-][H_3O^+]}{[CH_3OOH][H_2O]} = K$$

Dans une solution diluée, l'eau se trouve par rapport au soluté en un excès tel que la dissociation ne modifie pas sensiblement $[H_2O]$ qui peut être considérée comme constante et

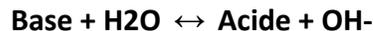
intégrée dans la valeur de la constante d'équilibre: on obtient alors une nouvelle constante K_a , la constante de dissociation acide.

K_a est appelée constante d'acidité de l'acide AH.

$$\frac{[CH_3OO^-][H_3O^+]}{[CH_3OOH]} = K * [H_2O] = K_a$$

F-6) Constante de Basicité:

Conformément à la théorie de Brønsted-Lowry, une base introduite dans l'eau conduit à un équilibre de dissociation basique auquel on peut appliquer la loi d'action des masses :



$$\frac{[Acide][OH^-]}{[Base][H_2O]} = K$$

Dans une solution diluée, l'eau se trouve par rapport au soluté en un excès tel que la dissociation ne modifie pas sensiblement $[H_2O]$ qui peut être considérée comme constante et intégrée dans la valeur de la constante d'équilibre :

on obtient alors une nouvelle constante K_b , la constante de dissociation basique.

$$\frac{[Acide][OH^-]}{[Base]} = K * [H_2O] = K_b$$

G) Etude des forces des acides et des bases:

G-1) Force des Acides :

L'**acide** peut céder plus ou moins facilement son proton ; il est plus ou moins fort. Si un **acide** est très fort, il cède très facilement un proton, sa base conjuguée sera alors très faible (HCl et Cl⁻)

..La force d'un acide est la tendance qu'a celui-ci à céder un H⁺ (proton) à l'eau.

Dans un couple acide-base, si l'acide est fort, la base est faible et inversement.

On définit $pK_a = -\log_{10} K_a$.

(quand force d'acide augmente alors K_a augmente par conséquent pK_a diminue et inversement force d'acide ↓ alors K_a ↓ par conséquent pK_a ↑).

G-2) Force des Bases ;

En solution aqueuse, la force d'une base est liée à la facilité avec laquelle elle fixe le proton cédé par l'eau.

Comme la grande majorité des bases sont peu dissociées dans l'eau, leur K_b est petit et exprimé par une puissance négative de 10. Pour faciliter l'écriture, on définit:

$$pK_b = -\log_{10} K_b$$

(quand force d'une base augmente alors $K_b \nearrow$ augmente $\Leftrightarrow pK_a \searrow$ diminue et inversement force de la base \searrow alors $K_b \searrow$ par conséquent $pK_b \nearrow$).

G-3) Relation entre K_a et K_b :

Si nous versons de l'acide éthanoïque CH_3COOH dans l'eau, il se dissocie partiellement en anion éthanoate CH_3COO^- .



$$\frac{[CH_3COO^-][H_3O^+]}{[CH_3COOH]} = K^* [H_2O] = K_a$$

A la base conjuguée CH_3COO^- , nous pouvons appliquer l'équilibre de dissociation basique caractérisé par K_b :



$$\frac{[CH_3COOH][OH^-]}{[CH_3COO^-]} = K^* [H_2O] = K_b$$

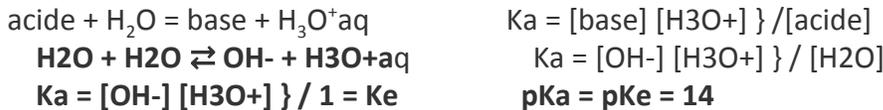
Le produit de $K_a * K_b$ donne:

$$\frac{[CH_3COO^-][H_3O^+]}{[CH_3COOH]} * \frac{[CH_3COOH][OH^-]}{[CH_3COO^-]} = [H_3O^+] * [OH^-] = K_e$$

(avec $K_e = 10^{-14}$) $\Leftrightarrow K_a * K_b = 10^{-14} \Leftrightarrow pK_a + pK_b = 14$.

G-4) pK_a des couples de l'eau :

G-4-i) L'eau considérée comme acide

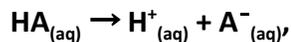


G-4-i) L'eau considérée comme base :



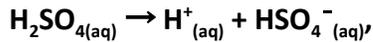
G-5) Acides et bases fortes:

La réaction de dissociation d'un acide fort HA dans l'eau est la suivante (le signe « \rightarrow » indique qu'il s'agit d'une réaction totale) :



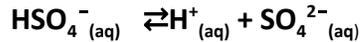
l'anion A^- étant la base conjuguée de l'acide HA.

Pour un diacide tel que l'acide sulfurique (H_2SO_4), le qualificatif d'*acide fort* ne se réfère qu'au premier atome d'hydrogène :



tandis que le second atome d'hydrogène de l'acide sulfurique n'est que faiblement acide (le

signe « \rightleftharpoons » souligne que la dissociation est partielle) :



L'acide le plus fort qui puisse exister dans l'eau est l'ion hydronium H_3O^+ .

Une base forte est une base qui se dissocie totalement au cours de sa réaction avec l'eau.

Souvent, les bases fortes sont des oxydes métalliques et des hydroxydes métalliques et surtout des oxydes et hydroxydes des métaux alcalins et des métaux alcalino-terreux suivants :

- L'oxyde de sodium Na_2O et l'hydroxyde de sodium ou *soude* ($NaOH$) ;
- L'oxyde de potassium K_2O et l'hydroxyde de potassium ou *potasse* (KOH) ;
- L'oxyde de césium Cs_2O et l'hydroxyde de césium ($CsOH$) ;
- L'oxyde de calcium CaO et l'hydroxyde de calcium ($Ca(OH)_2$) ;
- L'oxyde de baryum BaO et l'hydroxyde de baryum ($Ba(OH)_2$)

La base la plus forte qui puisse exister dans l'eau est l'ion hydroxyde OH^- .

G-6) Acides et Bases infiniment faibles :



La base conjuguée d'un acide fort ne peut donc réagir avec l'eau et ne peut donc pas être considérée comme une base. Elle ne sera donc pas concernée par les réactions acide-base. On dit qu'il s'agit d'une espèce indifférente ou spectatrice.

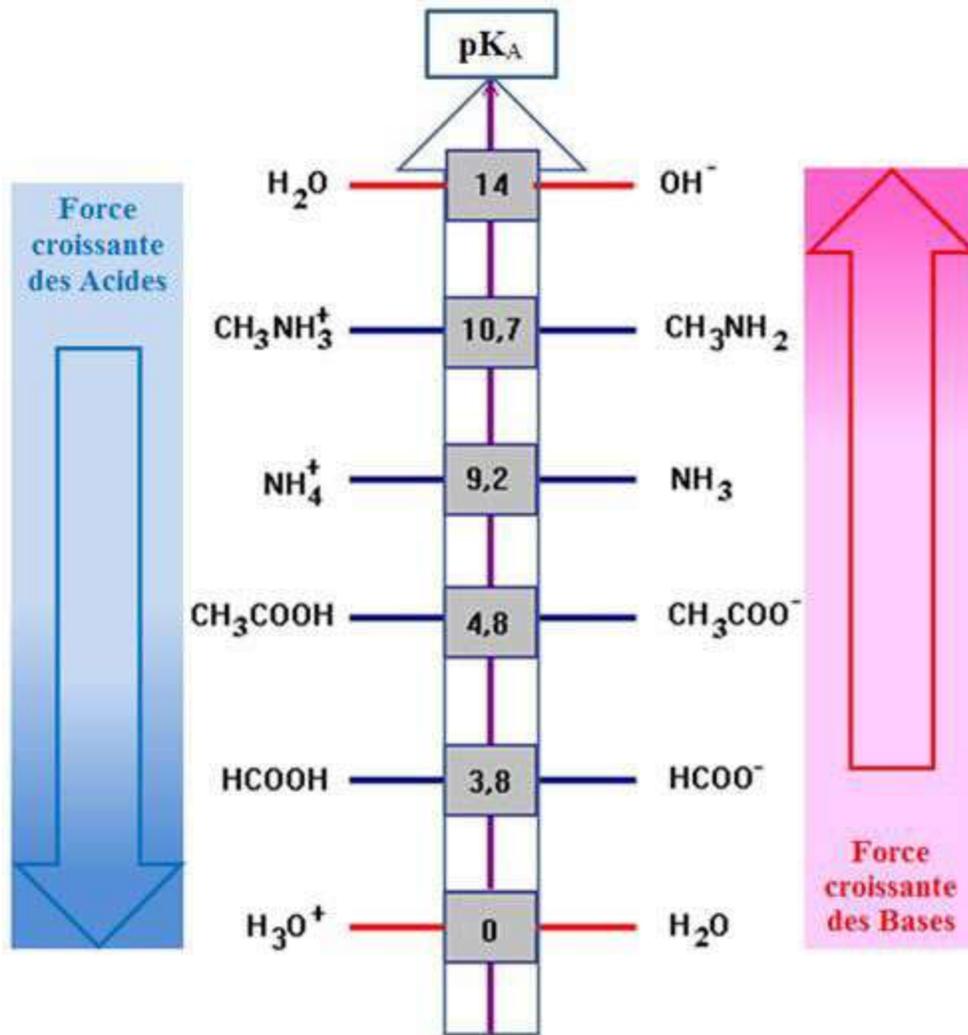
Exemple : HCl est un acide fort totalement dissocié dans l'eau Sa base conjuguée l'ion Chlorure Cl^- est un ion indifférent qui ne donnera aucune réaction acidobasique dans l'eau.

N.B : Le même raisonnement s'applique aux bases fortes.

Exemple : $NaOH$ est une base forte (au sens d'Arrhénius) totalement dissociée dans l'eau :



Son « acide conjugué » l'ion Sodium Na^+ est un ion indifférent qui ne donnera aucune réaction acidobasique dans l'eau.



G-7) Calcul du PH des solutions aqueuses :

Le calcul exact du pH est toujours possible mais il est souvent beaucoup plus simple de procéder à certaines approximations qui vont simplifier le problème.

Or la mesure du pH n'est possible au mieux qu'avec une précision de 0,01 unités de pH (et couramment de 0,1 unités).

G-7-i) pH d'un acide fort :

Quel sera le pH d'une solution d'un acide fort à la concentration C_0 mol.L⁻¹ ?

Un acide fort est totalement dissocié dans l'eau.



Espèces (autres que H₂O) présentes dans la solution : (X^- ; OH^- ; + H_3O^+).

Donc nous avons 3 inconnus à déterminer .

Relation entre les inconnus :

Electroneutralité de la solution : $[\text{OH}^-] + [\text{X}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+]$ équ. 1

Conservation de la matière (atome X) : $C_0 = [\text{X}^-]$ équ. 2

Autoprotolyse de l'eau : $K_e = [H_3O^+][OH^-]$ équ. 3
 équ. 3 $\Rightarrow [OH^-] = \frac{K_e}{[H_3O^+]}$.

D'après équ.2 et équ.3 on peut écrire équ.1 sous la forme :

$$E.N : \frac{K_e}{[H_3O^+]} + C_0 = [H_3O^+]$$

En posant $[H_3O^+] = h$ équ. 1 devient : $\frac{K_e}{h} + C_0 = h$.

Par conséquent : $K_e + C_0 * h = h^2 \rightarrow h^2 - C_0 * h - K_e = 0$ (équation du 2^{ème} degré).

$$\Delta = C_0^2 + 4K_e \Rightarrow h = \frac{C_0 + \sqrt{C_0^2 + 4K_e}}{2}$$

Seule cette racine est positive et possède un sens physique.

$$pH = -\log_{10} \left[\frac{C_0 + \sqrt{C_0^2 + 4K_e}}{2} \right]$$

La résolution de l'équation du second degré permet de calculer le pH en fonction de C_0 .

Approximations :

Milieu acide : $[H_3O^+]$ prédominant $[OH^-]$ c.à d $[H_3O^+] \gg [OH^-]$ on peut négliger $[OH^-]$ devant $[H_3O^+]$ si :

$$\frac{[H_3O^+]}{[OH^-]} \geq 10 \text{ et comme } \frac{K_e}{[H_3O^+]} = [OH^-] \Rightarrow \frac{[H_3O^+]^2}{K_e} \geq 10 \Rightarrow [H_3O^+]^2 \geq 10K_e$$

$$\Rightarrow [H_3O^+] \geq \sqrt{10K_e} \Rightarrow [H_3O^+] \geq 6,5 \Rightarrow pH \leq 6,5$$

Par conséquent : équ. 1 (E.N) $[OH^-] + [X^-] = [H_3O^+]$ donne $[X^-] = [H_3O^+]$

Donc $pH = -\log_{10} [H_3O^+] \Rightarrow pH = -\log_{10} [X^-] = -\log C = pC$.

Remarque :

Cette relation simple cessera d'être valable pour des concentrations très faibles de l'acide, en effet on aura alors affaire quasiment à de l'eau pure et le pH tendra alors vers 7.

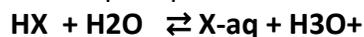
En solution aqueuse, un acide fort est totalement ionisé : l'équilibre de la réaction de transfert de proton entre l'acide et l'eau est entièrement déplacé vers la droite. Si C_0 est la concentration initiale en acide fort introduit dans la solution, la concentration en ions hydronium sera égale à C_0 . Le calcul du pH est immédiat.

	HX	+	H₂O	→	X⁻	+	H₃O⁺
T_0	C_0		excès		0		0
T_{eq}	0		excès		C_0		C_0

$$pH = -\log_{10} [H_3O^+] = -\log_{10} C_0$$

G-7-ii) Conditions pour qu'un acide faible se comporte comme fort :

Soit un acide HX presque totalement dissocié dans l'eau.



$$\text{Equ 1 (E.N)} \quad [H_3O^+] = [OH^-] + [X^-]$$

$$\text{Équ2 (C.M)} \quad [HX] + [X^-] = C_0$$

$$K_e = [H_3O^+] * [OH^-]$$

$$K_a = \frac{[X^-][H_3O^+]}{[HX]} \Rightarrow \frac{[X^-]}{[HX]} = \frac{K_a}{[H_3O^+]} = \frac{K_a}{C_0 - [HX]}$$

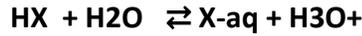
$$\text{Si } \frac{[X^-]}{[HX]} \geq 10 \text{ alors } C_0 - [HX] \approx C_0 \quad \frac{K_a}{C_0 - [HX]} = \frac{K_a}{C_0}$$

Par conséquent: $\frac{[X^-]}{[HX]} = \frac{K_a}{C_0}$

Pour que l'acide se comporte comme un acide fort, il faut que :

$\frac{K_a}{C_0} \geq 10$ ou $C_0 \leq \frac{K_a}{10}$ soit $-\log_{10} C_0 = pK_a + 1$.

G-7-iii) Domaine de prédominance pour un couple acide-base Hx/X-.



$K_a = \frac{[X^-][H_3O^+]}{[HX]} \Rightarrow [H_3O^+] = K_a * \frac{[HX]}{[X^-]} \Rightarrow pH = pK_a - \log \frac{[HX]}{[X^-]}$

⇨ $pH = pK_a + \frac{[X^-]}{[HX]}$

a) HX prédominant sur X- si: $[HX] \geq 10 [X^-] \Rightarrow \frac{[X^-]}{[HX]} \leq 10^{-1}$

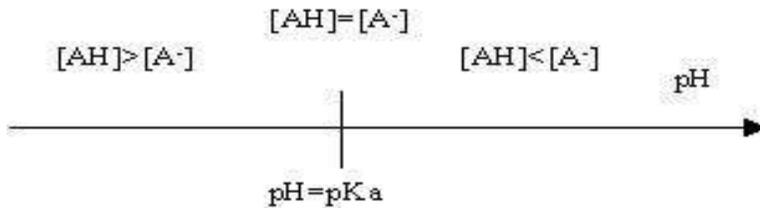
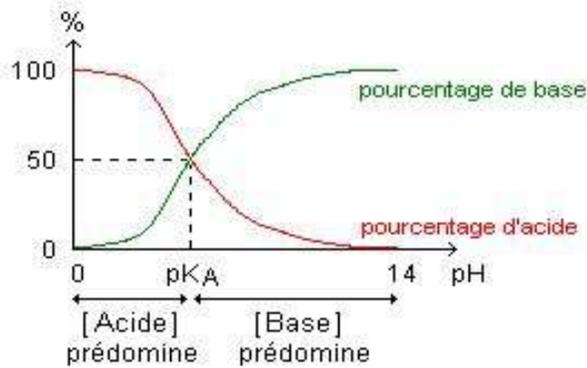
$\log \frac{[HX]}{[X^-]} \leq -1 \Rightarrow pH \leq pK_a - 1$.

b) X- est prédominant sur HX si:

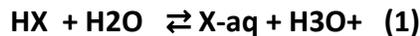
$[X^-] \geq 10 [HX] \Rightarrow \frac{[X^-]}{[HX]} \geq 10 \Rightarrow \log \frac{[X^-]}{[HX]} \geq 1 \Rightarrow pH \geq pK_a + 1$.

c) $[X^-] = [HX] \Rightarrow \frac{[X^-]}{[HX]} = 1$ soit $pH = pK_a$.

Diagramme de prédominance :



Cas d'un acide faible :



Hypothèses

- a) La réaction 1 est prépondérante ce qui sous entend que la réaction 2 autoprotolyse de l'eau ne fournit qu'une quantité $[H_3O^+]_2$ négligeable par rapport à $[H_3O^+]_1$ provenant de la réaction 1.

$$[H_3O^+]_1 \gg [H_3O^+]_2 \Rightarrow [H_3O^+] = [H_3O^+]_1 \text{ et } [OH^-] \ll \frac{[X^-]}{10} \text{ car}$$

$$[OH^-] = [H_3O^+]_2 \text{ et } [H_3O^+]_1 = [X^-].$$

- b) HX est peu dissocié (ionisé) : $[HX] \gg [X^-]$. soit $[X^-] \leq \frac{[HX]}{10}$

$$K_a = \frac{[X^-][H_3O^+]}{[HX]}$$

a) $\Rightarrow [H_3O^+]_1 = [X^-]$. Et comme $[HX] + [X^-] \approx C_0$

b) $\Rightarrow [HX] \approx C_0$.

$$K_a = \frac{[H_3O^+][H_3O^+]}{C_0} \Rightarrow [H_3O^+] = \sqrt{K_a * C_0}$$

$$pH = \frac{1}{2} (pK_a - \log C_0).$$

G-8) pH d'une base forte :

	Base 1		acide 2	\rightleftharpoons	ac.conj.1		base conj.2
	B	+	H₂O		HB⁺	+	OH⁻
Ei	Cb				excès		0
Ef	0				excès		Cb

$$pH = -\log [H_3O^+] = -\log \frac{K_e}{[OH^-]} = -\log \frac{K_e}{C_b} \Rightarrow pH = -(\log 10^{-14} - \log C_b)$$

$$pH = 14 - \log C_b$$

pH d'une base faible en solution aqueuse:



On néglige la réaction d'autoprotolyse

$$[HB^+] \approx [OH^-] \text{ et } [B] \approx C_b$$

$$K_b = \frac{[HB^+][OH^-]}{C_b}$$

Or $[HB^+] \approx [OH^-] \Rightarrow K_b = \frac{[OH^-]^2}{C_b} \Rightarrow K_b * C_b = [OH^-]^2 = \frac{K_e 2}{[H_3O^+]}$

$$\Rightarrow [H_3O^+]^2 = \frac{K_e 2}{K_b * C_b} = \frac{K_a * K_e 2}{K_e * C_b} = \frac{K_a * K_e}{C_b}$$

$$\Rightarrow [H_3O^+] = \sqrt{\frac{K_a * K_e}{C_b}}$$

$$pH = -\log \left(\frac{K_a * K_e}{C_b} \right)^{1/2} \Rightarrow pH = -(\log K_e^{1/2} + \log K_a^{1/2} - \log C_b^{1/2})$$

$$pH = 7 - 1/2 \log K_a + 1/2 \log C_b$$

H)pH d'un mélange d'acides:

Un des acides impose son pH

H-1-i)Acide fort + acide faible

Mélange HCl 0,1 M + CH₃COOH (pKa = 4,8) 0,1 M.

Le pH est imposé par l'acide fort.

pH = pC = 1,0.

H-1-ii)Deux acides faibles de pKa nettement distincts

Phénol (pKa = 9,9) 0,1 M et acide acétique (pKa = 4,8) 0,1 M.

pKa > 3, le pH est imposé par l'acide faible de pKa le plus petit .

pH = 1/2 (4,8 + 1) = 2,9

H-2). Deux acides faibles de pKa nettement proches

H-2-i). Etude à concentrations identiques

Mélange acide acétique (pKa = 4,8) 0,1 M, acide formique (pKa = 3,8) 0,1 M.

pKa < 3, les réactions sont simultanées ; on montre que :

pH = -1/2.log(K_{A1}.C₁ + K_{A2}.C₂) = 2,8

H-2-ii). Etude à concentrations distinctes

Mélange acide acétique (pKa = 4,8) 10⁻² M, acide formique (pKa = 3,8) 10⁻³ M.

On montre assez rapidement que l'on doit ici résoudre une équation du troisième degré :

$$h = \frac{K_{A1} \cdot C_1}{K_{A1} + h} + \frac{K_{A2} \cdot C_2}{h}$$

I-1)pH d'un diacide :

Exemple de l'acide sulfurique

Soit une solution d'acide sulfurique à C = 10 mmol.L⁻¹. La première acidité est forte, la deuxième acidité a pour constante d'acidité : pKa = 2.

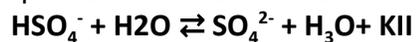
Calcul du pH

La première acidité étant forte et la deuxième faible, nous sommes en présence de deux réactions simultanées :

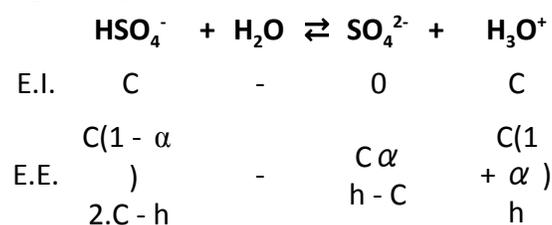
la dissociation totale de H₂SO₄, dont le proton libéré réagit sur l'eau avec une constante de réaction KI = 1,



la dissociation partielle de HSO₄⁻ de constante de réaction KII = Ka.



Pour établir la relation nous donnant la concentration en ions oxonium h, on part des concentrations à l'état d'équilibre, sans oublier que dans l'état initial, la concentration en ion H₃O⁺ n'est pas nulle mais égale C (première acidité forte) :



Sachant que :

$$K_a = [\text{SO}_4^{2-}] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+] / [\text{HSO}_4^-],$$

on en déduit que :

$$K_a = (h - C) \cdot h / (2 \cdot C - h),$$

d'où l'équation du second degré :

$$2 \cdot C \cdot K_a - h \cdot K_a - h^2 + C \cdot h = 0$$

Ou encore :

$$h^2 + h \cdot (K_a - C) - 2 \cdot C \cdot K_a = 0$$

La résolution nous amène à pH = 1,85.

Vérification des approximations

La RTP s'écrit : $h = [\text{OH}^-] + [\text{HSO}_4^-] + 2 \cdot [\text{SO}_4^{2-}]$

Pour faire nos calculs, nous avons posé : $h - C = [\text{SO}_4^{2-}]$

On vérifie que $[\text{OH}^-]$ est négligeable devant $[\text{HSO}_4^-]$ et $[\text{SO}_4^{2-}]$ puisque pH < 6,5.

On vérifie que $h - C = 2 \cdot [\text{SO}_4^{2-}]$ puisque : $C = [\text{HSO}_4^-] + [\text{SO}_4^{2-}]$

Or la RTP s'écrit : $h = [\text{HSO}_4^-] + 2 \cdot [\text{SO}_4^{2-}]$

On en déduit :

$$h = C - [\text{SO}_4^{2-}] + 2 \cdot [\text{SO}_4^{2-}] \quad \rightarrow \quad h = C + [\text{SO}_4^{2-}]$$

Soit : $h - C = [\text{SO}_4^{2-}]$

Remarques : Si on avait considéré la deuxième acidité négligeable : $[\text{HSO}_4^-] \gg [\text{SO}_4^{2-}]$, on aurait trouvé : pH = pC = 2. Ceci n'est pas possible car à pH = 2, pH = pKa, et $[\text{HSO}_4^-] = [\text{SO}_4^{2-}]$.

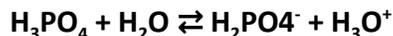
Si on avait supposé les deux acidités fortes : $[\text{SO}_4^{2-}] \gg [\text{HSO}_4^-]$, on aurait trouvé : pH = -log(2 * 0,01) = 1,7. Ceci n'est pas possible car à pH = 1,7, pH > pKa -1, et $[\text{HSO}_4^-] > [\text{SO}_4^{2-}]$.

1-2) Exemple de l'acide phosphorique

Soit une solution d'acide phosphorique à C = 100 mmol.L-1. Les trois acidités ont pour constante d'acidité : pKa1 = 2,1 ; pKa2 = 7,2 et pKa3 = 12,4.

. Calcul du pH

L'acide le plus fort en solution, l'acide phosphorique, réagit avec la base la plus forte présente, l'eau :



La constante de réaction est : K = Ka1 = 10-2,1. C'est une réaction déplacée dans le sens de la formation de la forme acide. On en déduit que la forme majoritaire sera H3PO4.

On calcule pKa - pC = 1,1 < 2. L'acide est effectivement moyennement dissocié. Comme pKa - pC est compris entre -1 et 2, on doit résoudre :

$$h^2 + K_{a1} \cdot h - C \cdot K_{a1} = 0$$

Pour établir cette relation , on part des concentrations à l'état d'équilibre :



E.I.	C	-	0	0
E.E.	C(1 - α)	-	Cα	Cα
)	-	h	h
	C - h			

Sachant que : Ka1 = [H2PO4-].[H3O+] / [H3PO4], on en déduit que : Ka1 = h² / (C-h), d'où l'équation du second degré.

La résolution nous amène à pH = 1,6.

Vérification des approximations

La RTP (ou EN) s'écrit : $h = [H_2PO_4^-] + 2.[HPO_4^{2-}] + 3.[PO_4^{3-}]$

Pour faire nos calculs, nous avons posé : $h = [H_2PO_4^-]$

Dans la RTP ci-dessous, les concentrations soulignées sont celles à justifier comme étant négligeables devant $H_2PO_4^-$:

$h = [OH^-] + [H_2PO_4^-] + 2.[HPO_4^{2-}] + 3.[PO_4^{3-}]$

$pH = 1,6 < 6,5$

Donc : $h = [H_2PO_4^-] \gg [OH^-]$

$[HPO_4^{2-}] = Ka_2 \cdot [H_2PO_4^-] / h = Ka_2 = 10^{-7,2} \text{ mol.L}^{-1}$.

Donc : $[HPO_4^{2-}] \ll [H_2PO_4^-]$

$[PO_4^{3-}] = Ka_3 \cdot [HPO_4^{2-}] / h = 10^{-12,4} \cdot 10^{-7,2} / 10^{-1,6} = 10^{-18} \text{ mol.L}^{-1}$.

Donc : $[PO_4^{3-}] \ll [H_2PO_4^-]$.

I-3) Degré de dissociation d'un acide faible :

On définit le degré de dissociation α d'un réactif comme le rapport du nombre de moles s'étant dissociées sur le nombre de moles initiales de ce réactif.

$$0 < \alpha < 1$$

Il est souvent employé comme variable au lieu du nombre de mole car cela simplifie souvent les calculs.

J) Titrage acido- basique :

Principe :

A l'aide d'une réaction complète où l'on utilise une solution de concentration connue, on détermine via des quantités stœchiométriques, la concentration d'une solution inconnue de volume fixé.

Acide fort / base forte :

Au départ, nous avons n moles d'acide fort, soit n moles d' H_3O^+ . Durant la réaction, les ions OH^- réagissent avec l'acide fort pour former sa base conjuguée et de l'eau. Au point d'équivalence, l'entièreté de l'acide est transformée en sa base conjuguée. A ce moment, le nombre de moles d'acide fort et de base forte sont identiques !

Au point d'équivalence, $n H_3O^+ = n OH^-$

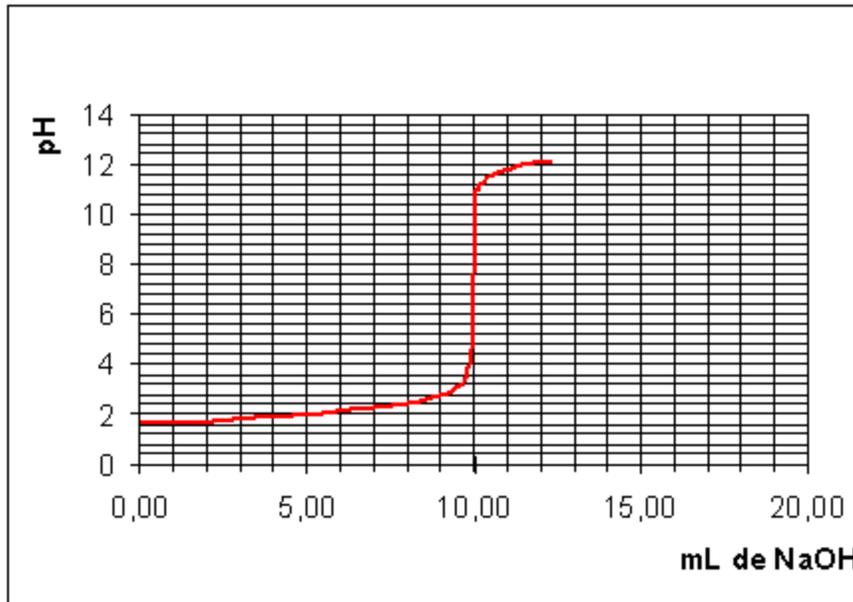
Ce point d'équivalence pourra être repéré à l'aide d'un indicateur qui changera de couleur ou par mesures de conductimétrie ou encore via l'analyse de l'évolution du pH.

C'est une technique qui permet de déterminer la concentration d'une solution inconnue en la faisant réagir avec une solution de concentration connue. Il s'agit en fait de déterminer le volume de la substance connue qu'il a fallu ajouter pour neutraliser la solution inconnue dont le volume est fixé. De là on peut calculer le nombre de moles consommées afin de neutraliser (consommer) totalement les moles de la solution inconnue .

On peut ensuite déterminer quel volume de la solution connue a dû réagir pour arriver à l'équivalence. Ensuite, on utilise la relation ci-dessous pour déterminer la concentration de la solution inconnue.

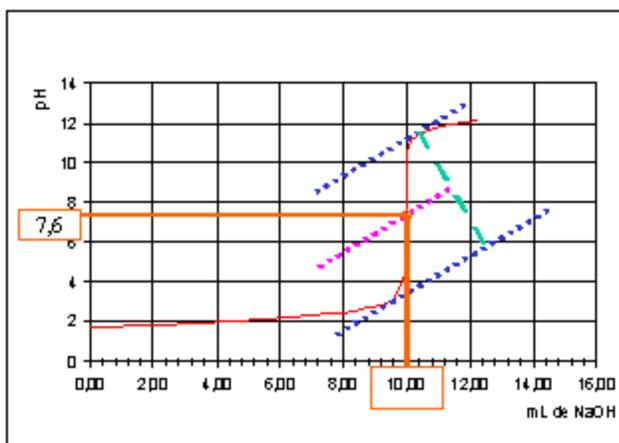
$$M_1 \cdot V_1 = M_2 \cdot V_2$$

Où M = la concentration (molarité) en mol.L⁻¹ des solutions et V leurs volumes exprimés dans des unités de volume identiques !



Pour déterminer le point d'équivalence graphiquement :

Tracer de part et d'autre du point d'équivalence une tangente à la courbe (tangentes parallèles entre elles). Construire une perpendiculaire aux tangentes et en déterminer le milieu. De ce point, construire la perpendiculaire qui est donc parallèle aux tangentes. Le prolongement de la droite donne le point d'équivalence.



Choix de l'indicateur coloré :

Pour qu'un indicateur soit considéré comme valable, il faut que sa zone de virage (= variation de pH sur laquelle il change de couleur) soit comprise dans la portion verticale du graphe.

nom	pKa	couleur acide	couleur basique	zone de virage
Bleu de thymol ⁽¹⁾	1,7	rouge	jaune	1,2 - 2,8

Méthyljaune	3,3	rouge	jaune	2,9 - 4,0
Méthylorange	3,7	rouge	orange	3,2 - 4,4
Méthylrouge	5,2	rouge	jaune	4,8 - 6,0
Bleu de bromothymol	7,0	jaune	bleu	6,0 - 7,6
Bleu de thymol ⁽²⁾	8,9	jaune	bleu	8,0 - 9,6
Phénolphaléine	9,6	incolore	rose indien	8,2 - 10,0

Synthèse des formules de calcul de pH

acide fort

$$\text{pH} = -\log C_{\text{HA}}$$

acide faible

$$\text{pH} = -\frac{1}{2} \log K_a - \frac{1}{2} \log C_{\text{HA}}$$

... ou ...

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_a - \frac{1}{2} \log C_{\text{HA}}$$

base forte

$$\text{pH} = 14 + \log C_{\text{B}}$$

base faible

$$\text{pH} = 7 - \frac{1}{2} \log K_a + \frac{1}{2} \log C_{\text{B}}$$

... ou ...

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \text{p}K_a + \frac{1}{2} \log C_{\text{B}}$$

acide faible / base conjuguée ou base faible / acide conjugué

$$\text{pH} = -\log K_a + \log \frac{[\text{base}]}{[\text{acide}]}$$

... ou ...

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{base}]}{[\text{acide}]}$$

EQUILIBRE DE PRECIPITATION –SOLUBILISATION

A)Solubilité :

A-1) Définition1 :

La solubilité est une caractéristique qualitative utilisée pour décrire le comportement d'une espèce chimique vis à vis d'un solvant.

Elle désigne la capacité d'une espèce chimique à se dissoudre ou non dans un solvant.

Exemples

- On peut dire qu'il y a solubilité du sel dans l'eau car il peut s'y dissoudre (le sel soluble dans l'eau).
- On peut dire qu'il y a insolubilité du sel dans l'huile car il n'est pas capable de s'y dissoudre (le sel insoluble dans l'huile)

A-2) Définition 2 :

La solubilité est une grandeur correspondant à la masse maximale de soluté pouvant être dissout dans un litre de solution.

Elle se note « s » (en minuscule), son unité dans le système international est le kilogramme par mètre cube (kg/m^3) mais est le plus souvent exprimée en gramme par litre (g/L) voir en milligramme par litre (mg/L)

Remarque

Si une espèce chimique est insoluble dans un solvant alors sa solubilité est nulle: $s = 0 \text{ g/L}$ (et inversement)

A-3) Définition 3 :

Lorsque dans une solution on a dissous le maximum d'un soluté donné alors on dit que la solution est saturée en ce soluté par conséquent:

la solubilité correspond aussi à la concentration massique d'une solution saturée

A-4) Facteurs ayant une influence sur la solubilité

La solubilité dépend:

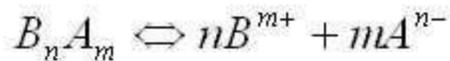
- du soluté
- du solvant
- de la température du solvant (en général elle augmente)
- dans une certaine mesure de la pression
- de la présence d'autres espèces chimiques déjà dissoutes
- dans certains cas du pH
- d'éventuelles transformations chimiques.

A-5) Calculer une solubilité

La solubilité (s) est le rapport de la masse maximale (m) de soluté par la volume (V) de solution, ce qui peut être exprimée par la formule suivante:

$$s = m / V$$

- Si « m » est gramme (g) et « V » en litre (L) alors « s' » est en gramme par litre (g/L)
Soit un composé B_nA_m
En solution on a :



Le **produit de solubilité** s'écrit **Ks** et vaut :

$$Ks = [B^{m+}]^n \times [A^{n-}]^m$$

A-6) Exemple de produits de solubilité :



Plus le **Ks** est bas, moins le composé est soluble.

B) Conditions de précipitation :

Supposons que l'on mélange une solution BC \longrightarrow $B^+ + C^-$ de concentration 'x' à une solution AD \longrightarrow $A^- + D^+$ de concentration 'y' et qu'il y ait formation d'un sel AB peu soluble. $AB \rightleftharpoons B^+ + A^-$ avec un $Ks = [A^-][B^+]$.

On rencontre 3 cas de figure :

Si $Pi = [A^-][B^+] < Ks$, il n'y a pas de précipitation

Si $Pi = [A^-][B^+] > Ks$, il y aura précipitation jusqu'à ce que $[A^-][B^+] = Ks$

Si $Pi = [A^-][B^+] = Ks$, on est à la limite de précipitation

- Le produit ionique $Pi = [A^-][B^+]$ est une expression identique au Ks mais pour laquelle on prend les concentrations des éléments dans la solutions.

C) Effet d'ion commun :

Le déplacement des équilibres de solubilité obéit au même principe de Le Châtelier tel qu'illustré antérieurement pour les autres types d'équilibre. Ainsi, si nous ajoutons à une solution saturée en $PbCl_2$ un sel fortement soluble contenant un ion commun, soit KCl ou $NaCl$, la concentration en ions Cl^- augmente. Pour que la relation du produit de solubilité reste vérifiée, il faudra consommer des ions Pb^{2+} , en précipitant partiellement $PbCl_2$. Si on désigne par $[Cl^-]$ la concentration en chlorure ajouté, on trouve :

$$K_{sp} = S' (2 S' + [Cl^-])^2 = 1,7 \times 10^{-5} M^3$$

Puisque l'équilibre est déplacé vers la gauche par l'addition du chlorure, la nouvelle solubilité S' du chlorure de plomb sera nécessairement plus faible que S . Si $[Cl^-]$ est suffisamment grand, on peut, plutôt que de résoudre l'équation du second degré en S' , négliger $2 S'$ devant $[Cl^-]$, ce qui fournit :

$$S' = 1,7 \times 10^{-5} / [Cl^-]^2$$

Cette approximation ne sera plus valable pour $[Cl^-] \leq 0,1 M$ dans le cas de $PbCl_2$ dont le produit de solubilité est relativement élevé.

On peut donc énoncer la règle générale suivante : *la solubilité d'un sel est réduite en présence d'un électrolyte possédant un ion commun avec ce sel*. Cette situation est mise à profit pour éliminer d'une solution des sels peu solubles (de métaux lourds, par exemple), par addition de sels très solubles à ion commun (sels alcalins le plus souvent).

D) Influence du pH sur la solubilité :

La solubilité de certains sels va dépendre du pH. C'est les cas des hydroxydes et des sulfures métalliques.

D-1) pH et solubilité : cas des hydroxydes métalliques



La solubilité du sel vaut : $s = K_s/[OH^-]^n$

Le produit ionique de l'eau permet de remplacer $[OH^-]$ par $[H^+]$: $K_e = [OH^-][H^+]$

D'où : $s = K_s/(K_e/[H^+])^n$

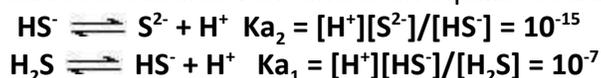
La solubilité dépend des ions H^+ et donc du pH

D-2) pH et solubilité cas des sulfures métalliques

Prenons par exemple le cas d'un sel MS tel que :



En milieu acide les sulfures vont entrer en équilibre acido-basique avec les protons :



$$[S^{2-}] = K_{a_2}[HS^-]/[H^+] = K_{a_1}K_{a_2}[H_2S]/[H^+]^2$$

La solubilité dépend des ions H^+ et donc du pH.

Réactions d'oxydoréductions

A-1) Définition :

Historiquement, l'oxydation est la fixation d'oxygène par les éléments pour donner des oxydes et la réduction le processus inverse de perte d'oxygène. Ces concepts ont été depuis généralisés et on considère que

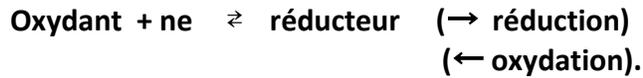
l'oxydation correspond à la perte d'électrons par un corps et la réduction au processus inverse de fixation d'électrons.

Un corps qui perd des électrons est donc oxydé. Un corps qui gagne des électrons est au contraire réduit.

Dans les réactions d'oxydoréduction les électrons sont transférés d'un corps à un autre. Le corps qui capte les électrons est réduit et est nommé l'oxydant de la réaction.

A-2) Couple d'oxydoréduction :

On appelle couple d'oxydoréduction ou couple oxydoréducteur un couple de deux substances qui peuvent être transformées l'une dans l'autre par oxydation ou réduction.



Les deux substances sont dites espèces conjuguées.

Le passage d'une forme à l'autre implique une variation du nombre d'électrons. Cette variation du nombre d'électrons peut être évidente quand des ions interviennent mais elle peut aussi ne pas l'être quand aucune des espèces du couple n'est chargée.

A-3) Echelle d'oxydoréduction :

Les différents couples d'oxydant/réducteur ont été classés au sein de table. Cette classification se base sur une propriété mesurée de façon empirique. Il s'agit du potentiel standard de réduction.

Par convention, le potentiel standard de réduction du couple $H^+/H_2(g)$ a été fixé à 0 volt. Les autres couples sont classés par-rapport à cette référence. Ces potentiels standards sont mesurés selon des conditions particulières de pression : 1 bar, de concentration : 1 mole.L-1 et de température : 25°C.

Notation :

Le potentiel standard se note : E_0

Nous classerons les couples du potentiel de réduction le plus petit au potentiel de réduction le plus grand.

Réducteur le plus fort

Oxydant	Réducteur	E^0 (V)
Li^+	Li	-3,04
K^+	K	-2,92
Ba^{2+}	Ba	-2,9
Ni^{2+}	Ni	-0,257
Sn^{2+}	Sn	-0,14
Pb^{2+}	Pb	-0,13
H_3O^+	$\text{H}_2(\text{g})$	0
$\text{O}_2(\text{g})$	H_2O	1,23
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	Cr^{3+}	1,33
$\text{Cl}_2(\text{aq})$	Cl^-	1,39
PbO_2	Pb^{2+}	1,45
MnO_4^-	Mn^{2+}	1,51
Au^{3+}	Au	1,52
MnO_4^-	MnO_2	1,69
S_2	SO_4^{2-}	2,1
F_2	F^-	2,87

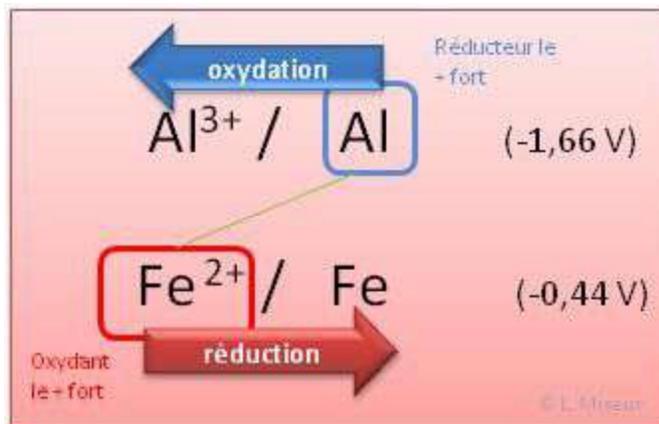
© L. Misaur

Oxydant le plus fort

Comment déterminer dans quel sens aura lieu la réaction lorsque les éléments de deux couples sont mis en présence ?

Afin de pouvoir déterminer qui jouera le rôle de réducteur ou d'oxydant, il faut regarder dans la table des potentiels standards la position relative des deux couples.

Le couple qui possédera le potentiel de réduction le plus élevé sera réduit et le couple au potentiel le plus petit sera oxydé. Plus la différence entre les potentiels de réduction des couples sera élevée, plus la réaction sera favorisée.

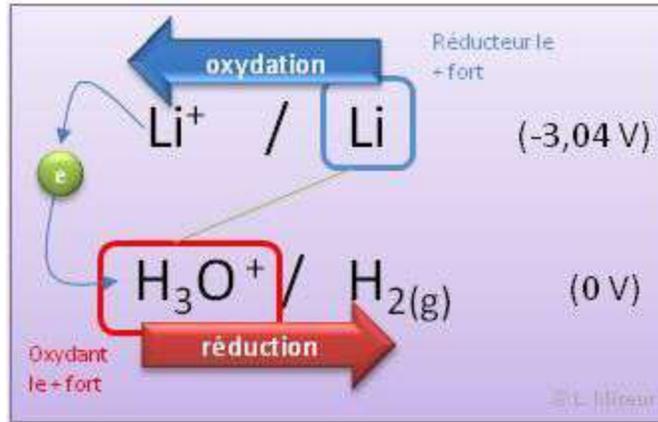


Quelle sera la réaction spontanée entre les couples Pb^{2+}/Pb et Al^{3+}/Al ?

Repérons les positions relatives des couples au sein de la table des potentiels.

Nous avons vu que le couple $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2(\text{g})$ a un potentiel de réduction de 0 volt. Or, nous savons que l'eau pure contient une faible concentration d'ions H_3O^+ . Lors de la mise en présence de certains réducteurs, ceux-ci vont alors réagir avec l'eau pour la réduire en dihydrogène ! C'est le cas notamment des métaux alcalins.

Prenons le cas du Lithium que l'on fait réagir avec de l'eau



Le lithium, réducteur s'oxyde en ion lithium Li^+ en libérant un électron. La réaction de réduction de l'eau se déroulera en même temps produisant un dégagement de dihydrogène $\text{H}_2(\text{g})$

A-5) Aspect thermodynamique :

A priori, les réactions d'oxydoréduction peuvent se produire aussi bien dans un sens que dans l'autre. Il s'agit d'équilibres chimiques classiques. Néanmoins, la plupart des réactions d'oxydoréduction ont un sens très nettement favorisé (constante d'équilibre très grande) et pourront être considérées comme quasi quantitatives dans ce sens privilégié.

A-6) Méthode pour équilibrer les équations rédox

Il est souvent nécessaire d'écrire la demi-réaction d'un couple rédox Ox/Red. Quelques règles simples à appliquer permettent d'équilibrer les réactions.

Sous sa forme générale, la réaction s'écrit :

$\text{Ox} + n\text{e}^- \rightleftharpoons \text{red}$ avec n le nombre d'électron mis en jeu. Les électrons se situent toujours du côté de l'oxydant.

Règle 1 : conservation de la matière

On doit retrouver de chaque côté de l'équilibre le même nombre d'atome.

Règle 2 : électroneutralité

On doit avoir le même nombre de charge de chaque côté

A-7) Equilibrer une réaction rédox pas à pas

Exemple : couple $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$

Application de la règle 1 : Pour retrouver les 4 atomes de soufre, il faut multiplier par 2 l'espèce $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$

D'où : $\text{S}_4\text{O}_6^{2-} \rightleftharpoons 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$

Application de la règle 2 : on a 2 électrons du côté gauche et 4 du côté droit, il faut donc

rajouter 2 électrons : $\text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$

La réaction est équilibrée.

Exemple : couple $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$

Remarque : lorsque l'oxydant contient des atomes d'oxygène et que le réducteur n'en contient plus, il suffit généralement de rajouter des molécules d'eau.

$\text{MnO}_4^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+}$: les atomes de Mn sont équilibrés (1 de chaque côté)

$\text{MnO}_4^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O}$: on rajoute 4 molécules d'eau pour équilibrer le nombre d'oxygène

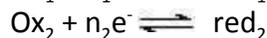
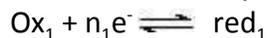
$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O}$: on rajoute 8 protons H^+ correspondants aux 4 molécules d'eau

$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O}$ on rajoute 5 électrons pour l'électroneutralité.

La réaction est équilibrée

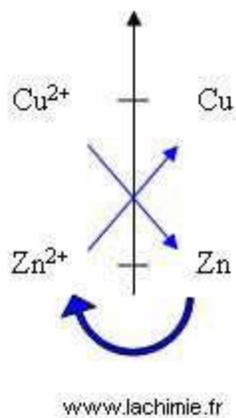
A-8) Prédiction des réactions d'oxydoréduction

Une réaction d'oxydoréduction met en jeu 2 couple rédox.

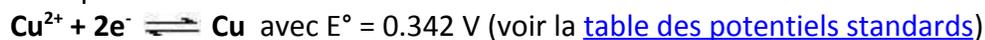


La classification des couples rédox par leur potentiel permet de prévoir quelle réaction est possible. Elle ne peut se produire uniquement entre l'oxydant le plus fort d'un couple avec le réducteur le plus fort de l'autre couple.

C'est la règle dite du « gamma » illustré par le schéma ci-dessous :



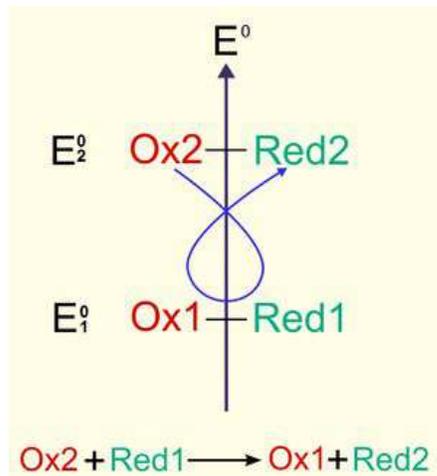
Exemple :



L'oxydant le plus fort des 2 couple est Cu^{2+} , le réducteur le plus fort est Zn. Seule une réaction entre Cu^{2+} et Zn est possible

Equation bilan de la réaction.





A-9) Piles électrochimiques :

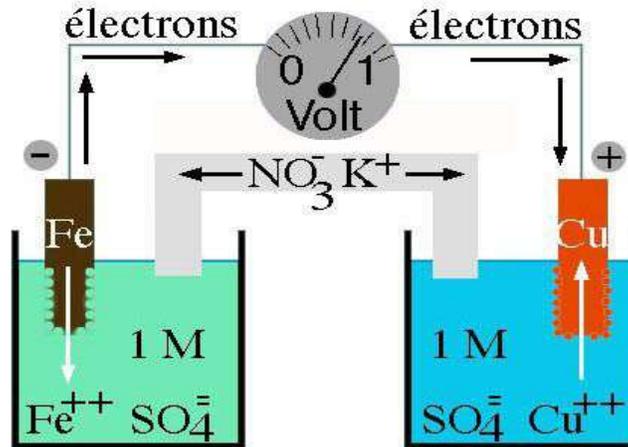
Une pile électrochimique est constituée par 2 demi-piles (2 couples redox) reliées par un pont ionique ou une membrane (permettant la circulation des ions).

On mesure une force électromotrice ($fem = E_1 - E_2$) aux bornes de la pile. On convient de représenter la chaîne d'électrolytes constituant la pile en disposant à gauche le pôle - et à droite le pôle +.

$-Zn || Zn^{2+} || KCl || Cu^{2+} | Cu \oplus$ ou $-Zn | Zn^{2+} || || Cu^{2+} || Cu \oplus$ correspond à la demi-pile Zn^{2+}/Zn associée à la demi-pile Cu^{2+}/Cu par l'intermédiaire d'un pont ionique de KCl.

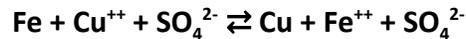
A-9-1) Construction d'une pile électrochimique

Soient deux béchers, l'un contenant une solution 1M de sulfate de fer $FeSO_4$ dans laquelle plonge une plaque de fer, l'autre contenant une solution 1M de sulfate de cuivre $CuSO_4$ dans laquelle plonge une plaque de cuivre. Les deux plaques métalliques sont reliées par un fil électrique sur lequel est placé un voltmètre, appareil mesurant les tensions électriques. Tel quel, le voltmètre ne détecte aucun potentiel, aucun courant électrique ne pouvant circuler, car le circuit électrique n'est pas fermé. Mais si l'on relie les deux solutions par un **pont électrolytique** fait d'un gel (solution gélifiée, grâce à l'agar, pour qu'elle ne coule pas) d'une solution de KNO_3 (le nitrate de potassium est un **électrolyte**, c'est-à-dire une substance dissociée dans l'eau en ions positifs K^+ et négatifs NO_3^-), le voltmètre détecte une tension électrique de +0,75 V si sa borne négative est reliée au fer et sa borne positive au cuivre.



Le pont électrolytique servant à fermer le circuit électrique, c'est-à-dire à permettre au courant électrique de rejoindre, après circulation, son lieu de production, les électrons vont de la plaque de fer à la plaque de cuivre en faisant dévier le voltmètre. Avec le temps, on constate aussi que la masse de la plaque de fer diminue et alors que la concentration d'ions Fe^{++} en solution augmente, et qu'en même temps la masse de la plaque de cuivre augmente alors que la concentration d'ions Cu^{++} en solution diminue.

Plus précisément, il se passe la réaction d'oxydo-réduction:



Dans le bécher de gauche, le fer métallique est oxydé, par perte d'électrons, en ions ferreux Fe^{++} :



En même temps, dans le bécher de droite, les ions cuivre Cu^{++} sont réduits, par gain d'électrons, en cuivre métallique:



Les électrons produits par l'oxydation du fer et indispensables à la réduction du cuivre, migrent d'un bécher à l'autre en empruntant le fil électrique: un courant électrique est ainsi produit. Mais, alors que dans chaque bécher, avant réaction, les concentrations en ions métalliques positifs et ions sulfates négatifs étaient égales, à mesure que la réaction d'oxydo-réduction se poursuit et que la pile débite du courant, la concentration en ions ferreux dépasse celle d'ions sulfates dans le bécher de gauche, ce qui tend à rendre la solution positive, alors que la concentration en ions cuivre diminue par rapport à celle d'ions sulfates dans le bécher de droite, ce qui tend à rendre la solution négative. Pour maintenir l'électroneutralité des solutions, l'indispensable pont électrolytique permet à ses ions négatifs (NO_3^-) de migrer vers la solution de sulfate de fer, et à ses ions positifs (K^+) de migrer vers la solution de sulfate de

cuire. Il y a donc simultanément un courant d'électrons dans le fil électrique, et un courant ionique compensatoire dans le pont électrolytique. Notons que ce courant ionique pourrait aussi s'effectuer au travers d'une paroi poreuse séparant les deux solutions, la paroi freinant le mélange des deux solutions par diffusion.

A-9-2) Origine de la différence de potentiel

Si l'on mesure une tension, une différence de potentiel entre les plaques de fer et de cuivre, c'est que les deux couples rédox Cu^{2+}/Cu et Fe^{2+}/Fe ne sont pas au même potentiel, c'est-à-dire qu'ils n'ont pas la même tendance à être réduits ou oxydés. C'est de cette différence que naît le transfert d'électrons et donc le courant électrique. En d'autres termes, si les réactions d'oxydation $\text{Fe} = \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$ et de réduction $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Cu}$ ont lieu dans ce sens, c'est que l'oxydant Cu^{2+} du couple Cu^{2+}/Cu a plus tendance à prendre des électrons et à être réduit que l'oxydant Fe^{2+} du couple Fe^{2+}/Fe . On dit que le **potentiel standard de réduction** du couple Cu^{2+}/Cu est plus élevé que le potentiel standard de réduction du couple Fe^{2+}/Fe . Et si le couple Cu^{2+}/Cu impose, par son potentiel de réduction plus élevé, son sens de réduction, il oblige le couple Fe^{2+}/Fe à réagir dans le sens de l'oxydation.

Comme les oxydants des différents couples rédox n'ont pas la même tendance à prendre des électrons, il est utile de classer les couples rédox selon cette "puissance de réduction" décroissante de l'oxydant des différents couples. Pour ce faire, on a déterminé expérimentalement les différences de potentiel que les différents couples rédox produisent chacun au contact du couple de référence H^+/H_2 . Cette différence de potentiel mesurée dans des conditions standardisées (température et pression standard et concentration des solutions de 1M) est appelée, pour chaque couple, son **potentiel standard de réduction à l'hydrogène** = $E_0 \text{H}^+/\text{H}_2$. Ce potentiel sera positif si le couple réagit dans le sens de la réduction au contact du couple H^+/H_2 , ou ce potentiel sera négatif si le couple réagit dans le sens de l'oxydation au contact du couple H^+/H_2 . En d'autres termes, plus le potentiel standard de réduction à l'hydrogène est élevé, plus l'oxydant du couple est un puissant oxydant et son réducteur conjugué un faible réducteur; et plus le potentiel standard de réduction à l'hydrogène est faible, plus l'oxydant du couple est un oxydant faible et son réducteur conjugué un réducteur puissant. Il est logique qu'au sein d'un couple rédox donné, plus l'oxydant est puissant, plus le réducteur conjugué est faible et vice versa.

A-9-3) Calcul de la différence de potentiel d'une pile

Pour déterminer la tension qu'une pile peut fournir dans les conditions standard, il suffit de soustraire les potentiels standard de réduction des deux couples, valeurs que l'on peut consulter dans les livres de chimie et les tableaux périodiques. Cette valeur **DE** peut être assimilée à la **force électromotrice de la pile**.

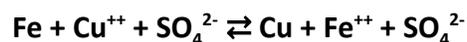
Dans l'exemple précédent (point 3.1), $DE = E_0 (\text{Cu}^{++}/\text{Cu}) - E_0 (\text{Fe}^{++}/\text{Fe}) = 0,34 \text{ V} - (-0,41 \text{ V}) = 0,75 \text{ V}$

Nature du couple rédox	$E_0 \text{ H}^+/\text{H}_2$
F_2/F^-	2,87 V
Au^{3+}/Au	1,50 V
Cl_2/Cl^-	1,36 V
Hg^{2+}/Hg	0,85
Ag^+/Ag	0,80 V
$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$	0,77 V
Cu^{2+}/Cu	0,34 V
H^+/H_2	0,00 V
Fe^{3+}/Fe	-0,04 V
Pb^{2+}/Pb	-0,13 V
Ni^{2+}/Ni	-0,23 V
Cd^{2+}/Cd	-0,40 V
Fe^{2+}/Fe	-0,41 V
Zn^{2+}/Zn	-0,76 V
Al^{3+}/Al	-1,71 V
Mg^{2+}/Mg	-2,38 V
Ca^{2+}/Ca	-2,76 V
K^+/K	-2,92 V
Li^+/Li	-3,05 V

Exemple succinct de table des potentiels standard de réduction à l'hydrogène.

A-9-4) Usure de la pile

Dans l'exemple précédent, nous savons qu'à mesure que la pile débite du courant, le fer métallique se transforme en ions ferreux en même temps que les ions Cu^{++} deviennent du cuivre métallique. Autrement dit, dans l'équation d'oxydo-réduction...



...les deux réactifs disparaissent progressivement tandis que les deux produits formés apparaissent. Il s'ensuit un ralentissement de la réaction et une diminution progressive de la tension électrique et donc du courant électronique débité par la pile.

L'équation de NERNST (voir A-9-5) permet de calculer, à température standard, le potentiel de réduction d'un couple en fonction des concentrations de ses formes oxydante et réductrice:

$$E = E_0 + 0,059/n \cdot \log (\text{conc.oxydant}/\text{conc.réducteur})$$

où "n" représente le nombre d'électrons mis en jeu dans l'équation de réduction. Soit, dans notre exemple:

$$E (\text{Cu}^{++}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V} + 0,059/2 \cdot \log (\text{conc.Cu}^{++})$$

$$E (\text{Fe}^{++}/\text{Fe}) = -0,41 \text{ V} + 0,059/2 \cdot \log (\text{conc.Fe}^{++})$$

Or, on sait qu'à tout moment:

$$DE = E_0 (\text{Cu}^{++}/\text{Cu}) - E_0 (\text{Fe}^{++}/\text{Fe})$$

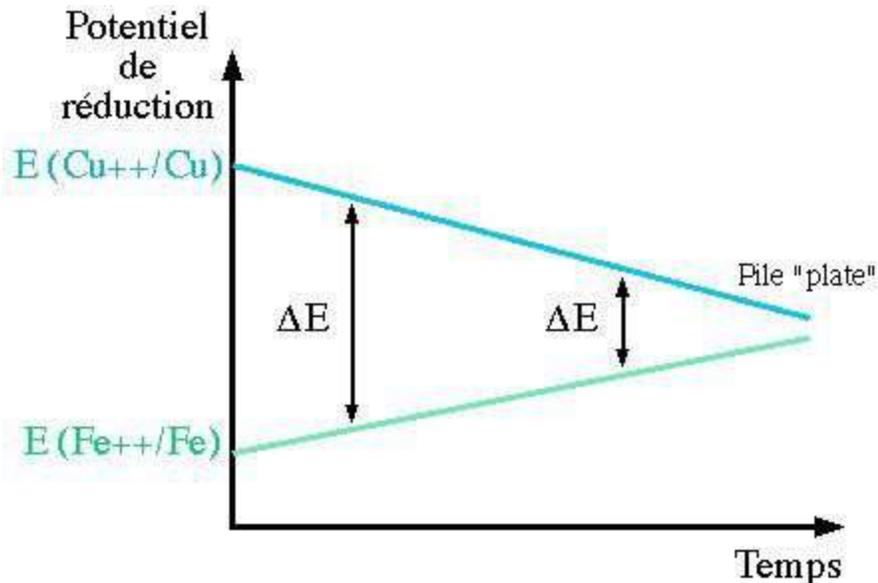
donc

$$DE = (0,34 \text{ V} + 0,059/2 \cdot \log (\text{conc.Cu}^{++})) - (-0,41 \text{ V} + 0,059/2 \cdot \log (\text{conc.Fe}^{++}))$$

$$DE = 0,75 \text{ V} + 0,059/2 \cdot \log (\text{conc.Cu}^{++}) - 0,059/2 \cdot \log (\text{conc.Fe}^{++})$$

$$DE = 0,75 \text{ V} + 0,059/2 \cdot \log (\text{conc.Cu}^{++}/\text{conc.Fe}^{++})$$

On comprend que, à mesure que les ions Cu^{++} disparaissent et que les ions Fe^{++} apparaissent, la pile débite de moins en moins de courant car sa tension diminue jusqu'à s'annuler lorsque la pile est "plate".



Variation de la différence de potentiel DE générée par la pile en fonction de l'avancement de la réaction d'oxydo-réduction, c'est-à-dire de l'épuisement des réactifs et de l'apparition des produits.

A-9-5)Equation de Nernst :

Dans les conditions standard (25°C, P=1atm = TPN), l'enthalpie libre d'un système (état initial - état final) s'écrit :

$$\Delta G_0 = \Delta H_0 - T \Delta S_0$$

avec ΔG_0 Enthalpie (énergiefre), ΔH_0 Enthalpie, ΔS_0 Entropie et T la température.

D'autre part :

$$\Delta G_0 = -RT \log K = -nFE^0.$$

Pour une réaction électrochimique, on écrit :

⊕ Pour $ox_1 + red_2 \rightleftharpoons red_1 + ox_2$ avec $Q = [red_1] \cdot [ox_2] / [ox_1] \cdot [red_2]$ et si E est la fem de la pile
 $\Delta G = -n \cdot F \cdot E = \Delta G_0 + RT \cdot \log Q = -n \cdot F \cdot E^0 + RT \cdot \log [red_1] \cdot [ox_2] / [ox_1] \cdot [red_2]$ on obtient $E = E^0 + RT/nF \cdot \log [ox_1] \cdot [red_2] / [red_1] \cdot [ox_2]$ ⊕ Pour une demi réaction: $ox_1 + ne^- \rightleftharpoons red_1$

$$E = E^0 + RT/nF \cdot \log [ox_1] / [red_1] = E^0 + 0.059n \cdot \log [ox_1] / [red_1] \quad \text{Equation de NERNST}$$

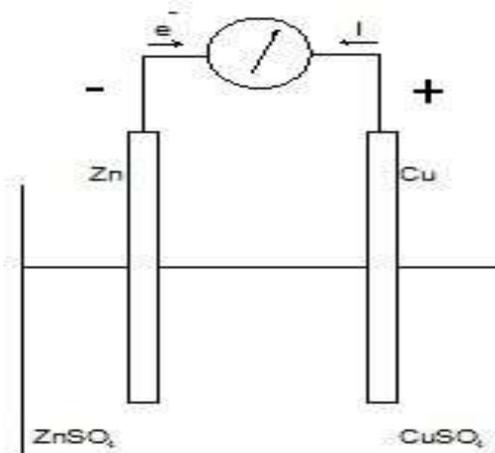
A-9-6)La pile Daniell:

Elle est formée par les couples **Cu/Cu²⁺ et Zn/Zn²⁺** (l'électrode du métal plonge dans une solution d'un de ses sels).

On mesure une fem de 1.1 Volt dans les conditions standard (25°C) si les concentrations des ions **Cu/Cu²⁺ et Zn/Zn²⁺** sont égales (mélange équimoléculaire).

On constate que l'électrode de zinc est attaquée (dissolution) et que du cuivre se dépose sur l'électrode de cuivre (augmentation de sa masse), ce qui correspond aux demi-réactions et au bilan réactionnel suivants :

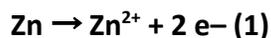




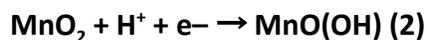
La pile débite jusqu'à disparition de l'électrode de zinc, mais son potentiel varie car la concentration des ions évolue.

A-9-7) pile Leclanché. C'est une pile saline.

* Borne négative : l'électrode de zinc est en contact avec une solution gélifiée contenant des ions zinc II. le couple intervenant est Zn^{2+}/Zn . lorsque la pile débite le courant arrive du circuit vers cette électrode et les électrons en sortent. Au niveau de cette électrode une oxydation a lieu : c'est l'anode. réaction électronique :



* Borne positive : l'électrode de graphite est en contact avec un mélange gélifié de dioxyde de manganèse, de poudre de carbone et de l'électrolyte. quand la pile débite, les e^{-} arrivent à cette électrode. Il s'y passe une réduction. C'est la cathode. réaction électronique :



(en fait trioxyde de dimanganèse hydraté $Mn_2O_3 \cdot H_2O$) *



A-9-8) pile à Combustible :

* Elles utilisent la combustion d'un oxydant (comburant) avec un réducteur (combustible). Ces réactifs sont souvent gazeux. Ils sont ajoutés en permanence et les produits de la réaction évacués.

* L'oxydant (borne positive) est presque toujours le dioxygène :



* Dans une pile hydrogène-oxygène, le combustible est du dihydrogène. l'équation bilan est la synthèse de l'eau :



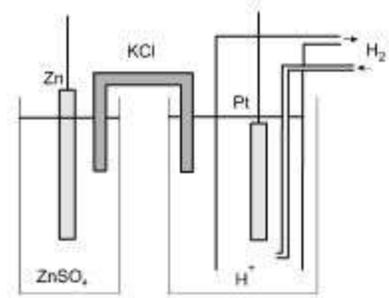
A-9-9)Echelle des potentiels standards E^0 :

On choisit comme référence l'électrode à hydrogène normale formée par une électrode de platine plongeant dans une solution normale d'ions H^+ balayée par de l'hydrogène gazeux sous une pression de 1 atmosphère ($[\text{H}^+]=1\text{M}$, $p\text{H}_2=1\text{atm}$):



Le potentiel standard E^0 d'un couple redox est le potentiel de la chaîne électrochimique constituée par la demi-pile formée par la solution de concentration unitaire ($[\text{Ox}]=[\text{Red}]$) et la demi-pile H^+/H_2 (c'est donc la fem de cette pile) :

Les tables rassemblent les valeurs des potentiels standards; le signe du potentiel est celui pris par l'électrode dans la pile réalisée avec l'électrode à hydrogène.



A-10)Titration par oxydoréduction :

Un dosage consiste à déterminer la concentration d'une espèce chimique dans une solution. Pour cela on fait réagir selon une réaction déterminée la substance qu'on veut doser avec une autre substance dont la concentration est connue.

Le Point Equivalent est par définition le moment pour lequel substance à doser et réactif titrant ont été mélangés en proportions stœchiométriques.

En oxydoréduction, l'équivalent est l'électron puisqu'il s'agit de réaction d'échange d'électron entre substances.

A-10-i)Manganométrie :

La **manganimétrie** est une méthode de dosage d'oxydoréduction utilisant l'ion permanganate MnO_4^- .

A-10-ii)Principe de la manganimétrie :

Le couple rédox mis en jeu est $\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$ dont le potentiel standard vaut 1,507V. Les propriétés oxydantes de l'ion permanganate sont à l'origine de la manganimétrie. La forme oxydante MnO_4^- est violette, la forme réductrice Mn^{2+} est incolore, ce qui permet de déterminer le point équivalent sans utiliser d'indicateurs colorés.

En milieu acide la demi réaction du couple $\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$ s'écrit



Les ions H^+ sont mis en excès. On utilise de l'acide sulfurique H_2SO_4 . L'acide chlorhydrique et l'acide nitrique ne conviennent pas. Le 1^{er} est oxydé par MnO_4^- , le second est également un oxydant.

L'excès d'acide sulfurique permet d'éviter la réaction en milieu neutre :



☒ Etalonnage des solutions de permanganate

Le permanganate se dégrade sous l'action de la lumière suivant la réaction :



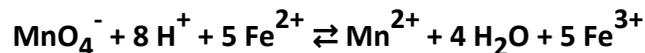
L'espèce MnO_2 donne une couleur brune à la solution. Les solutions permanganate doivent donc être étalonnées.

On utilise généralement pour l'étalonnage une solution fraîchement préparée de sel de Mohr $FeSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$ solution stable d'ion Fe^{2+} .

☒ La réaction de dosage

La solution d'ion fer(II) est dans un becher alors que la solution titrante contenant les ions permanganate est délivrée par une burette.

Ecrivons la réaction de dosage :



Cette réaction fait intervenir des ions H^+ en tant que réactifs, il faudra donc travailler en milieu acide. L'acide chlorhydrique (H^+ , Cl^-) doit être évité car les ions chlorure ont des propriétés rédox et pourraient intervenir dans le dosage. On utilisera plutôt de l'acide sulfurique H_2SO_4 .

Justifions son caractère spontané et total :

$$E^0(MnO_4^-/Mn^{2+}) = 1,51 \text{ V et } E^0(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = 0,77 \text{ V}$$

Le potentiel de l'oxydant (MnO_4^-) est bien supérieur à celui du réducteur (Fe^{2+}), la réaction est donc bien spontanée.

De plus, l'écart entre les potentiels est supérieur à 0,3V, la réaction est bien totale.

Quelle est la relation entre la quantité de matière en ion fer (II) présent initialement et la quantité d'ion permanganate introduit à l'équivalence ?

$$n(Fe^{2+})/5 = n(MnO_4^-)$$

☒ Comment repérer l'équivalence ?

La question est maintenant de savoir comment repérer l'équivalence. On va essayer de repérer l'équivalence par un changement de couleur dans le bécher. Il faut alors savoir que les ions permanganate sont de couleur violette alors que tous les autres ions sont incolores.

- Contenu du bécher avant l'équivalence : l'ion permanganate est introduit en défaut. Il est alors complètement consommé. Dans le bécher, il y a : ion Mn^{2+} , ion Fe^{2+} (non complètement consommés car ils étaient en excès), ion Fe^{3+} .

Couleur de la solution contenue dans le becher : incolore

- Contenu du bécher à l'équivalence : l'ion permanganate a été introduit dans les proportions stœchiométriques par rapport aux ions Fe^{2+} . Ces deux ions ont été complètement consommés par la réaction de dosage totale. Dans le bécher , il reste : Mn^{2+} et Fe^{3+} .

Couleur : incolore

- Contenu du bécher après l'équivalence : l'ion permanganate est introduit en excès. Il ne reste plus d'ion Fe^{2+} , l'ion permanganate s'accumule dans le milieu.

Couleur : violette

Conclusion : l'équivalence peut être repérée lors du changement de couleur dans le bécher qui passe de incolore à violette.

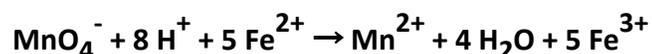
☒ Détermination de la concentration du réactif à doser :

Dans un erlen de 200 cm^3 , on introduit 10 cm^3 d'une solution contenant du sulfate de fer(II) de concentration inconnue C_{red} , exactement mesurés à la pipette et 1 mL d'acide sulfurique concentrée. La solution de permanganate de potassium de concentration connue égale à $C_{\text{ox}} = 0,02 \text{ mol.L}^{-1}$ est introduit dans la burette. Le changement de couleur dans l'erlen est obtenu après avoir ajouté 11,9 mL de solution d'ion permanganate.

-Déterminer la concentration C_{red} .

-Quelle est la concentration de la solution de fer (II) C_{red} ?

On part de la réaction de dosage :



A l'équivalence, on a la relation suivante :

$$n(\text{Fe}^{2+})/5 = n(\text{MnO}_4^-)$$

En remplaçant les quantités de matière par le produit des concentrations et des volumes :

Cred.Vred/5 = Cox.Voxe où Voxe est le volume de solution oxydante versé à l'équivalence

Un aperçu de la cinétique chimique

A-1) Cinétique chimique : étude des vitesses des réactions, des facteurs qui influent sur celles-ci, et de la séquence des événements moléculaires, appelée mécanisme réactionnel, selon laquelle les réactions se déroulent.

Certaines variables peuvent accélérer ou ralentir les réactions :

- La concentration des réactifs; la vitesse augmente généralement en fonction de la concentration des réactifs.

- La température; la vitesse d'une réaction augmente habituellement avec l'élévation de la température.
- La surface de contact; la vitesse d'une réaction augmente avec l'étendue de la surface de contact (particules fines).
- La catalyse; l'utilisation de catalyseurs et courante pour augmenter la vitesse d'une réaction (enzymes, support métallique, etc.).

A-2) La signification de la vitesse de réaction

A-2 -1)Vitesse : variation d'une grandeur par une unité de temps.

La vitesse d'une réaction chimique v est le rapport entre la variation de concentration et le temps :

où c_2 et c_1 représentent les concentrations d'un réactif impliqué dans une réaction aux temps respectifs t_2 et t_1 .

$$v = \frac{c_2 - c_1}{t_2 - t_1} = \frac{\Delta c}{\Delta t}$$

Dans une réaction :

- variation de concentration du réactif, Δ [réactif], est négative (le réactif disparaît)
- variation de concentration du produit, Δ [produit], est positive (le produit apparaît)
- Donc :

Selon cette convention, **la vitesse de réaction est toujours positive**, qu'elle soit déterminée à partir des réactifs ou à partir des produits.

Les unités les plus souvent utilisées sont les moles/(L•s).

$$v = \frac{-\Delta[\text{réactif}]}{\Delta t} = \frac{\Delta[\text{produit}]}{\Delta t}$$

A-2 -2)La vitesse générale d'une réaction

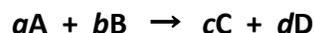
On définit la **vitesse générale de réaction** comme étant la vitesse de la variation de la concentration d'une substance donnée divisée par son coefficient stoechiométrique dans l'équation chimique équilibrée. Donc, pour la réaction :



la vitesse générale de réaction est définie par :

$$\text{vitesse générale de réaction} = \frac{\Delta[\text{Br}_2]}{\Delta t} = \frac{\Delta[\text{H}_2]}{\Delta t} = \frac{-\Delta[\text{HBr}]}{2\Delta t}$$

De façon plus théorique : pour la réaction



$$\text{vitesse} = -\frac{1}{a} \frac{\Delta[A]}{\Delta t} = -\frac{1}{b} \frac{\Delta[B]}{\Delta t} = \frac{1}{c} \frac{\Delta[C]}{\Delta t} = \frac{1}{d} \frac{\Delta[D]}{\Delta t}$$

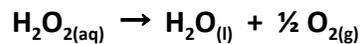
A-2 -3) La vitesse moyenne de réaction

La vitesse d'une réaction n'est généralement pas constante. Il faut donc préciser à quel moment elle est mesurée.

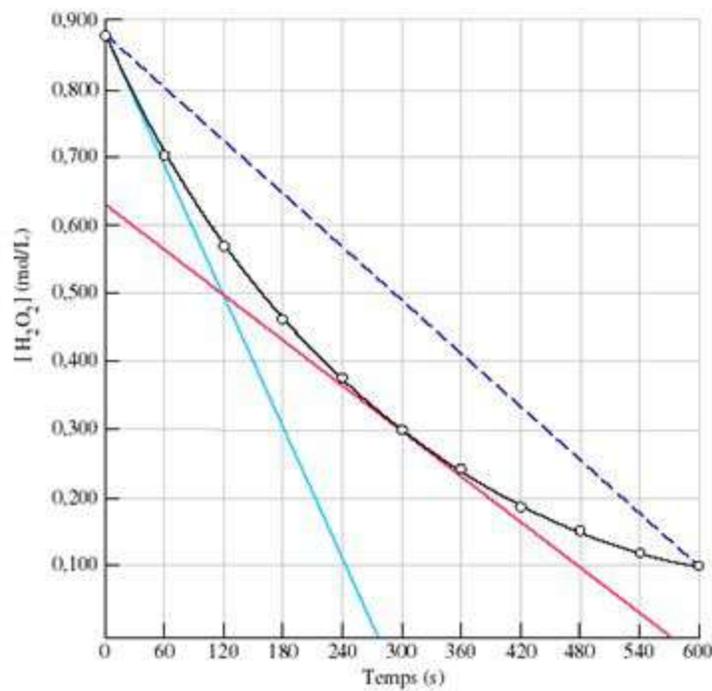
- On appelle **vitesse moyenne** une vitesse de réaction mesurée sur un intervalle de temps donné.

A-3) La mesure des vitesses de réaction

la réaction de dégradation du peroxyde d'hydrogène :



Données cinétiques de la réaction: $\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) \longrightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g})$



- La courbe noire représente le taux de disparition du peroxyde lors de la réaction (décroissement de la concentration en fonction du temps).
- Le calcul de la vitesse moyenne durant toute l'expérience (entre 0 et 600 s) est représenté par la droite pointillée. La valeur numérique de la vitesse est donnée par la

pente de la droite (qui est négative) que l'on change de signe (pour lui donner une valeur positive) pour respecter la convention mentionnée plus haut.

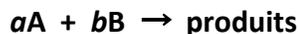
- Pour obtenir la vitesse de réaction à un point précis de la courbe, il faut considérer un intervalle de temps très court.
- Si l'intervalle de temps dans lequel la vitesse de réaction est mesurée devient très court (tend vers zéro), on s'approche alors de la vitesse instantanée.
- La **vitesse instantanée** correspond à la limite de la variation du réactif dans un intervalle de temps très court :

$$\text{Vitesse instantanée} = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \left(\frac{-\Delta[\text{réactif}]}{\Delta t} \right) = \frac{-d[\text{réactif}]}{dt}$$

- Donc, la vitesse instantanée peut être obtenue par la tangente à la courbe (dérivée) en un point donné. C'est ce qui est représenté par la droite rouge, qui montre la vitesse de réaction spontanée, 300 secondes après le début de la réaction.
- Au début de la réaction, la vitesse instantanée est appelée **vitesse de réaction initiale**. Elle est représentée par la droite bleue (turquoise) dans le graphique. Encore, la valeur numérique est la valeur de la pente de la droite (négative) que l'on change de signe.

A-4) La loi de vitesse d'une réaction chimique

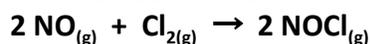
Pour une réaction impliquant 2 réactifs, A et B :



les mesures expérimentales ont montré que la vitesse de réaction est proportionnelle au produit des concentrations des réactifs affectée chacune d'un exposant :

- La constante de $v = k[A]^m[B]^n$ proportionnalité k est appelée **constante de vitesse**.
- Les exposants m et n sont les **ordres de réaction**.
- L'ordre est généralement un petit entier positif, mais peut aussi être nul, négatif ou fractionnaire.
- On dit que la réaction est d'ordre m par rapport à A, et d'ordre n par rapport à B.
- La somme de m et n est l'**ordre global** de la réaction.
- **Les ordres de réaction ne sont pas nécessairement les coefficients stoechiométriques de l'équation chimique.** Ils ne peuvent être déterminés que de façon expérimentale.

A-5) La méthode des vitesses initiales



- La méthode des vitesses relatives permet de déterminer l'ordre de réaction par rapport à chacun des réactifs.
- Pour ce faire, on compare les vitesses initiales *pour une même réaction* en faisant varier la concentration initiale d'un seul réactif à la fois. C'est ce que le tableau suivant montre.

Expérience	[NO] initiale (mol/L)	[Cl ₂] initiale (mol/L)	Vitesse initiale (mol/L·s)
1	0,0125	0,0255	$2,27 \times 10^{-5}$

DANS LE TABLEAU :

- Entre la ligne 1 et la ligne 3, la [NO] double, alors que [Cl₂] reste constante.
- Puisque c'est [NO] qui change, on trouvera l'ordre de réaction par rapport à NO_(g) en faisant le rapport entre les vitesses initiales 3 et 1.
- De façon générale (démontré dans le volume), le rapport des vitesses initiales et l'ordre de réaction sont reliés par la relation :

- Donc, si on calcule le rapport des vitesses initiales avec les valeurs du tableau, on obtient :
$$\frac{(\text{vitesse initiale})_3}{(\text{vitesse initiale})_1} = 2^m$$

Donc,
$$\frac{(\text{vitesse initiale})_3}{(\text{vitesse initiale})_1} = \frac{9,08 \times 10^{-5}}{2,27 \times 10^{-5}} = 2^m = 4$$
 puisque 2^m est l'ordre de réaction par rapport à NO_(g), est égal à 2.

- Entre la ligne 1 et la ligne 2, la [NO] reste constante, alors que [Cl₂] double.
- Puisque c'est [Cl₂] qui change, on trouvera l'ordre de réaction par rapport à Cl_{2(g)} en faisant le rapport entre les vitesses initiales 2 et 1.
- Ici, le rapport des vitesses initiales et l'ordre de réaction sont reliés par la relation :

Donc, si on calcule le rapport des vitesses initiales avec les valeurs du tableau, on obtient :
$$\frac{(\text{vitesse initiale})_2}{(\text{vitesse initiale})_1} = 2^n$$

- Donc, puisque 2ⁿ = 2, n, qui est l'ordre de réaction par rapport à Cl_{2(g)}, est égal à 1.

$$\frac{(\text{vitesse initiale})_2}{(\text{vitesse initiale})_1} = \frac{4,55 \times 10^{-5}}{2,27 \times 10^{-5}} = 2^n = 2$$

- L'ordre global de la réaction est donc (2 + 1) = 3.

EN RÉSUMÉ :

Si on double la concentration d'un réactif, la réaction est :

- **d'ordre zéro** si on n'observe aucun effet sur la vitesse;
- **d'ordre un** si la vitesse double;
- **d'ordre deux** si la vitesse quadruple;
- **d'ordre trois** si la vitesse augmente d'un facteur 8.

Lorsqu'on connaît l'ordre de réaction de chacun des réactifs, il devient possible de calculer la constante de vitesse *k*.

Il est important de noter qu'**une loi de vitesse ne peut être déterminée à partir de la stoechiométrie de la réaction**. Seules des mesures expérimentales de vitesse permettent de le faire.

Les réactions d'ordre 1

On peut également déterminer la loi de vitesse en suivant la variation des concentrations en fonction du temps et ce, au cours d'une même expérience. Dans cette section, on ne

considérera que les réactions comportant un seul réactif ($A \rightarrow$ produits).
La concentration en fonction du temps : loi de vitesse intégrée

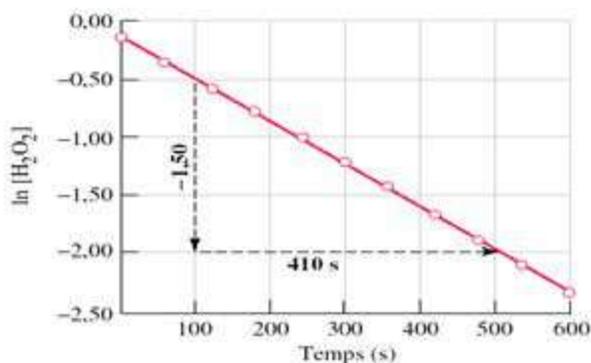
$$\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]} = \int_0^t -k dt = -k \int_0^t dt$$

Dans les réactions d'ordre 1, la vitesse de la réaction est proportionnelle à la concentration du réactif.

$$\ln[A] - \ln[A]_0 = -k[t]_0^t \quad \text{ou} \quad v = -\frac{d[A]}{dt} = k[A] \quad \text{encore :}$$

$$\ln[A] = \ln[A]_0 - kt$$

Confirmation de l'ordre un de la décomposition de $[H_2O_2]$



Cette expression prend la forme d'une droite ($y = b + mx$) où $-k$ est la pente, t est le temps en secondes, et $\ln[A]_0$ est l'ordonnée à l'origine, comme illustré ici :

On peut également transformer cette expression sous sa forme exponentielle :

Cette équation décrit une $[A] = [A]_0 e^{-kt}$ **décroissance exponentielle** de la concentration en fonction du temps. Toutefois, l'équation sous forme de droite est la plus souvent utilisée.

Les réactions d'ordre zéro et d'ordre deux

Les réactions d'ordre zéro sont celles dont la vitesse est **indépendante** de la concentration des réactifs.

La équation $v = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]^0 = k$ est la $-\frac{d[A]}{dt} = k$ dernière **loi de vitesse différentielle** car son expression a la forme

$$d[A]_{45} = -kdt$$

d'une équation différentielle. On peut intégrer l'expression pour obtenir

la loi de vitesse intégrée :

La dernière expression a la forme de l'équation d'une droite ($y = b + mx$) dont la pente est $-k$ et l'ordonnée à l'origine $[A]_0$.

$[A] = [A]_0 - kt$
EN RÉSUMÉ :

$$[A] - [A]_0 = -k(t - 0)$$

Si on nous propose une série de valeurs expérimentales, pour en déterminer la loi de vitesse de la réaction :

- 1) On trace d'abord le graphique de la concentration du réactif en fonction du temps; s'il en résulte une droite, la réaction est d'ordre zéro.
- 2) Si c'est une courbe, on construit alors un graphique du logarithme naturel de la concentration du réactif en fonction du temps. S'il en résulte une droite, la réaction est d'ordre 1.
- 3) Si ce n'est pas une droite, il faut poursuivre la recherche dans une autre direction.

Les réactions d'ordre 2

On considère encore une réaction du type $A \rightarrow$ produits. Donc, la vitesse de réaction est proportionnelle au carré de la concentration de A :

$$v = \frac{-d[A]}{dt} = k[A]^2 \qquad \int_{[A]_0}^{[A]} \frac{-d[A]}{[A]^2} = \int_0^t k dt = k \int_0^t dt$$

$$\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = kt$$

On obtient alors une équation qui a la forme $y = b + mx$. Donc, si on trace un graphique de $1/[A]$ en fonction du temps et qu'on obtient une droite, la réaction est d'ordre 2 par rapport à A. La pente est égale à k , et l'ordonnée à l'origine est $1/[A]_0$.

A-6) La demi-vie :

On peut également exprimer la vitesse d'une réaction par sa **demi-vie**, dont le symbole est $t_{1/2}$.

- La demi-vie correspond au laps de temps au bout duquel la concentration d'un réactif diminue de moitié;
- Si la demi-vie est peu élevée (courte), la réaction est rapide.

Selon la définition, lorsque t est égal à $t_{1/2}$, $[A]$ est égale à $0,5[A]_0$.

On peut calculer la valeur de $t_{1/2}$ à partir des lois de vitesse intégrées :
 Pour une réaction d'ordre zéro :

$$[A] = [A]_0 - kt \quad 0,5[A]_0 = [A]_0 - kt_{1/2}$$

Donc, dans une réaction d'ordre zéro, la demi-vie dépend de la concentration du réactif.

Pour une réaction d'ordre

1 :

Donc, dans réaction demi-vie indépendante de la concentration du réactif.

$$\ln \frac{[A]}{[A]_0} = -kt \quad \ln \frac{0,5[A]_0}{[A]_0} = -kt_{1/2}$$

d'ordre est 1, la

$$\ln 0,5 = -kt_{1/2} = -0,693 \quad \text{Pour une d'ordre 1 :} \quad t_{1/2} = \frac{0,693}{k}$$

On peut

également trouver le temps de demi-vie des réactions d'ordre 2 en faisant les substitutions suivantes :

$$\frac{1}{t_{1/2} [A]_0} = \frac{1}{[A]_0} + kt_{1/2}$$

La demi-vie d'ordre 2 $t_{1/2} = \frac{1}{k[A]_0}$ des réactions dépend de la concentration de A, comme dans le cas des réactions d'ordre zéro.

EN RÉSUMÉ :

- Si le graphique de $[A]$ en fonction de t donne une droite, la réaction est d'ordre zéro.
- Si le graphique de $\ln [A]$ en fonction de t donne une droite, la réaction est d'ordre 1.
- Si le graphique de $1/[A]$ en fonction de t donne une droite, la réaction est d'ordre 2.

Ordre	Loi de vitesse	Loi de vitesse intégrée	Graphique d'une droite	k	Unités de k	Demi-vie
0	Vitesse = k	$[A]_t = -kt + [A]_0$	$[A]$ fonction de t	-pente	mol/L·s	$\frac{[A]_0}{2k}$
1	Vitesse = $k[A]$	$\ln \frac{[A]_t}{[A]_0} = -kt$	$\ln [A]$ fonction de t	-pente	s^{-1}	$\frac{0,693}{k}$

A-7) Les théories de la cinétique chimique

A-7-1) L'influence de la température sur les vitesses de réaction

Les réactions chimiques sont sensibles aux facteurs extérieurs. L'effet de la température en est un. Dans cette section, nous verrons que presque toutes les réactions chimiques se produisent plus rapidement lorsqu'on élève la température.

A-7-2) La théorie des collisions

Cette théorie repose une hypothèse :

- Les molécules doivent entrer en collision pour réagir.
- La *fréquence de collisions*, Z , est le nombre de collisions par seconde intervenant entre deux espèces moléculaires.
- La fréquence dépend directement de la concentration des espèces présentes.

Si on considère encore la réaction du monoxyde d'azote et de l'ozone :



- Si $[\text{O}_3]$ double, la fréquence de collisions entre O_3 et NO double aussi.
- On peut aussi l'exprimer par $Z = Z_0[\text{NO}][\text{O}_3]$, où Z est la fréquence de collisions (par seconde), et Z_0 une constante de proportionnalité qui dépend de la taille des molécules de réactifs impliqués.
- Si la température augmente, les molécules se déplacent plus rapidement. Ceci augmente la fréquence des collisions entre les molécules.
- Toutefois, les mesures expérimentales montrent que la théorie cinétique des gaz prévoit des fréquences de collisions beaucoup plus élevées que celles indiquées par les vitesses de réactions mesurées au laboratoire. Ceci montre que la théorie des collisions ne suffit pas à expliquer complètement l'effet de la température sur la vitesse de réaction.

A-7-3) L'énergie d'activation

- Un chimiste suédois, Svante Arrhenius, étend le modèle des collisions pour inclure la possibilité que les collisions n'entraînent pas toutes la formation de produits.
- Les molécules doivent posséder, au moment de la collision, une énergie suffisante pour provoquer un réarrangement des liaisons chimiques.
- Introduction de l'**énergie d'activation (E_a)**, qui est l'énergie minimale requise pour qu'une réaction ait lieu à la suite d'une collision.
- Si l'énergie lors de la collision est inférieure à l'énergie d'activation, les molécules ne font que rebondir.

A-7-4) Le complexe activé

- Énergie des produits inférieure à celle des réactifs ; réaction exothermique. Les réactifs ont à passer une barrière énergétique pour que la réaction se produise.
- E_a est la différence entre l'énergie des réactifs et le sommet de la barrière énergétique.
- L'arrangement des molécules au sommet de la barrière est nommé **complexe activé**.
- C'est un état de transition, instable et de durée de vie très courte.

A-7-5) L'influence de la température sur l'énergie cinétique

- L'effet de la température sur la constante de vitesse est fortement influencé par la grandeur de l'énergie d'activation
- La proportion des collisions où l'énergie d'activation est supérieure à E_a est exprimée par :

- La fraction f_r est un nombre compris entre 0 et 1.
- Si est f_r égal à 0,05, ceci veut dire que l'énergie cinétique des molécules est supérieure à E_a dans 5% des collisions.
- f_r augmente lorsque la température augmente.

$$f_r = e^{-E_a/RT}$$

Si on combine l'expression de f_r et celle de la fréquence des collisions Z pour la réaction vue précédemment, on obtient une expression théorique de la loi de vitesse:

que l'on peut comparer à la loi de vitesse déterminée expérimentalement :

$$\text{vitesse théorique} = Z_0[\text{NO}][\text{O}_3] e^{-E_a/RT} \quad \text{vitesse expérimentale} = k[\text{NO}][\text{O}_3]$$

Donc, si le modèle est adéquat, on peut supposer que :

- Expression qui prévoit variation de la constante de température $k = Z_0 e^{-E_a/RT}$ correctement le sens de la vitesse en fonction de la température
- MAIS, elle prédit des vitesses beaucoup plus grandes que celles observées.
- Il faut raffiner le modèle.

A-7-6) Le facteur stérique

- Les collisions dont l'énergie dépasse E_a ne conduisent pas toutes à la formation de produits ; on les dit inefficaces.
- L'orientation des atomes lors de la collision peut influencer la formation de produits, ou le retour aux réactifs.
- On peut inclure le **facteur stérique**, p , dans l'expression de la loi de vitesse théorique. Sa valeur se situe entre 0 et 1.

facteur

$$\text{vitesse} = p \times Z_0[\text{NO}][\text{O}_3] \times e^{-E_a/RT}$$

fréquence des collisions
fraction excédant E_a

stérique

Le facteur stérique et Z_0 peuvent être réunis en un seul terme, appelé **facteur préexponentiel**, représenté par le symbole A.

- La loi de vitesse théorique devient :

$$v = Ae^{-E_a/RT} [\text{NO}][\text{O}_3]$$

La constante de vitesse k déterminée expérimentalement s'exprime alors :

Cette équation s'appelle

A-7-7) L'équation d'Arrhenius

Permet de déterminer
ou d'un processus.

$$k = Ae^{-E_a/RT}$$

équation d'Arrhenius.

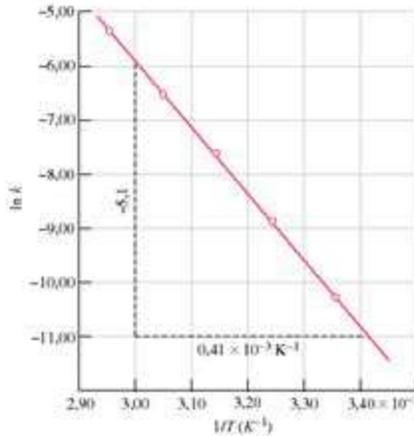
l'énergie d'activation d'une réaction

- Si on manipule un peu l'équation :

Cette équation prend la forme d'une droite ($y = b + mx$),
pour laquelle ($\ln A$) est l'ordonnée
l'origine, et
à $(-E_a/R)$ est la pente, dans un graphique de ($\ln k$) en
fonction de ($1/T$).

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T} \right)$$

Graphique de $\ln k$ en fonction de $1/T$ montrant la décomposition du
pentoxyde de diazote, $\text{N}_2\text{O}_5(\text{g}) \rightarrow 2 \text{NO}_2(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g})$ (p. 82)

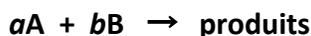


A-7-8) Les mécanismes réactionnels

- Le mécanisme d'une réaction chimique est la séquence des étapes, à l'échelle moléculaire, menant des réactifs aux produits
- Certaines réactions ne nécessitent qu'une seule collision
- D'autres en nécessitent plusieurs et produisent des intermédiaires, composés formés au cours d'une étape et consommés dans une étape subséquente.

A-7-9) Les réactions élémentaires

- Dans une réaction élémentaire, les ordres de réaction sont égaux aux coefficients stoechiométriques, ce qui n'est généralement pas le cas d'une réaction qui se fait en plusieurs étapes.



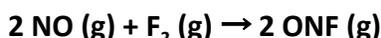
si cette réaction se fait en une seule étape, la loi de vitesse s'écrit :

- La **molécularité** est le nombre d'espèces impliquées dans une réaction élémentaire. $v = k[A]^a[B]^b$
- Une réaction élémentaire est dite **monomoléculaire** si elle consiste en la décomposition spontanée d'une seule molécule ; elle est décrite par une loi de vitesse d'ordre 1.
- Si elle implique une collision entre 2 espèces, elle est dite **bimoléculaire**, et est décrite par une loi de vitesse d'ordre 2.
- Si elle implique une collision entre 3 espèces, elle est dite **trimoléculaire**, et est décrite par une loi de vitesse d'ordre 3.

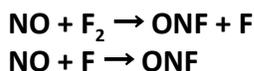
A-7-10) L'étape limitante

- L'étape limitante d'une réaction est la plus lente d'une réaction à plusieurs étapes.
- Elle détermine souvent la vitesse globale de la réaction.

Exemple : supposons que la réaction



se produit en deux étapes :



étape lente
étape rapide

(La somme des étapes donne bien la réaction globale.)

La loi de vitesse de l'étape lente est :

$$v = k [\text{NO}][\text{F}_2]$$

Or, la vitesse de la réaction globale est égale à celle de l'étape lente \Rightarrow la loi de vitesse de la réaction globale est la même.

A-8) La catalyse

- Un catalyseur est une substance qui augmente la vitesse de la réaction sans être consommé au cours de cette dernière.
- Il participe directement à la réaction ; il contribue à briser et à former des liens chimiques pendant que les réactifs se transforment en produits.
- Il agit en permettant un mécanisme dans lequel l'énergie d'activation est plus basse que dans la réaction non catalysée.
- Ainsi, plus de molécules possèdent assez d'énergie pour réagir.
- Le catalyseur ne subit aucun changement permanent durant la réaction.

A-8-1) La catalyse homogène

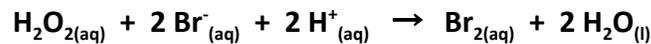
Dans la **catalyse homogène**, le catalyseur se trouve dans la même phase que les réactifs.

Exemple : la décomposition du peroxyde d'hydrogène catalysée par l'ion bromure :



Cette catalyse se fait en 2 étapes :

- 1) Les ions bromure réagissent avec le peroxyde pour former du brome moléculaire et de l'eau :



- 2) Ensuite, le brome formé réagit avec une autre molécule de peroxyde pour former de l'oxygène :

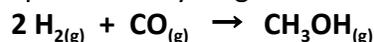


La somme des deux étapes donne une réaction globale qui ne contient pas d'ions bromure.

A-8-2) La catalyse hétérogène

- Dans la **catalyse hétérogène**, le catalyseur et les réactifs occupent des phases différentes.
- Des exemples de catalyseurs utilisés dans des catalyses hétérogènes sont des métaux comme le platine, le palladium ou le nickel.

Exemple : synthèse du méthanol à partir de l'hydrogène et du monoxyde de carbone :



A-8-3) La catalyse enzymatique

- Les **enzymes** sont des protéines qui catalysent des réactions biochimiques spécifiques.
- Elles accélèrent les réactions en augmentant le facteur stérique et non pas en diminuant l'énergie d'activation.
- Les enzymes positionnent les réactifs dans une géométrie appropriée pour que les produits se forment.

Bon courage



LIENS UTILES 🙌

Visiter :

1. <https://biologie-maroc.com>

- Télécharger des cours, TD, TP et examens résolus (PDF Gratuit)

2. <https://biologie-maroc.com/shop/>

- Acheter des cahiers personnalisés + Lexiques et notions.
- Trouver des cadeaux et accessoires pour biologistes et géologues.
- Trouver des bourses et des écoles privées

3. <https://biologie-maroc.com/emploi/>

- Télécharger des exemples des CV, lettres de motivation, demandes de ...
- Trouver des offres d'emploi et de stage

