

## **ECOLE NORMALE SUPERIEURE (ENS)**

**DEPARTEMENT DES SCIENCES NATURELLES**

**SECTION DE BIOLOGIE-CHIMIE**

**SYLLABUS DE L'ECUE « CHIMIE GENERALE II »**

**CLASSE : BACCALAUREAT I**

**Par**

**Dr Elias NIYUHIRE**

**Biographie.** Monsieur Elias NIYUHIRE a été engagé à l'Ecole Normale Supérieure depuis Avril 2013 en qualité d'assistant. Depuis décembre 2014, il a obtenu son diplôme de Master en Sciences de l'Environnement à l'Université du Burundi. Ce diplôme lui a donné accès aux études doctorales en Sciences de l'Environnement à China University of Geosciences à Wuhan en Chine depuis Septembre 2015. Le diplôme de Doctorat en Sciences de l'Environnement lui a été délivré au mois de Décembre 2019. Après son retour au pays, il a été promu au grade de Chargé de cours au mois de Novembre 2020. Depuis cette date, il est enseignant-chercheur à temps plein à l'Ecole Normale Supérieure. Son domaine de recherche couvre les processus géochimiques, la pollution environnementale et la gestion des pollutions. Il a déjà publié ses résultats originaux dans diverses revues internationales.

**Bujumbura, Janvier 2026**

# AVANT-PROPOS

## A. Identification et description de l'ECUE

ECUE : BCH1112- Chimie générale II - 4 crédits, VH : 60 H

Titulaire : Dr NIYUHIRE Elias

Processus	Paramètres	Description
	Titre de l'ECUE	Chimie générale II
<b>Elaboration</b>	Objectif général	Décrire et interpréter les facteurs qui influencent les réactions chimiques.
	Objectifs spécifiques	<p>A la fin de l'ECUE, l'étudiant sera capable de :</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- expliquer les trois principes de la thermodynamique;</li> <li>- décrire l'évolution temporelle d'une réaction chimique;</li> <li>- décrire un état d'équilibre chimique pour un système donné.</li> </ul>
	Pré requis	Chimie générale I, physique générale et mathématiques
	Organisation de l'ECUE	CM: 30H, TD : 15 H, TP : 15 H
	Bref contenu de l'ECUE	L'ECUE consiste d'abord à décrire les trois principes de la thermodynamique chimique. Il traite aussi des vitesses des réactions chimiques et des facteurs qui les gouvernent. L'ECUE se focalise également sur l'étude des équilibres chimiques en général et plus particulièrement des équilibres en solution (équilibre acido-basique, produit de solubilité, équilibre de complexation).
	Références bibliographiques	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Manuels en usage au 4ème cycle de l'école fondamentale, 2019, sciences et technologie et de l'école post-Fondamentale, sections sciences.</li> <li>- FECINI J., LUMROSO.BADER N.et DEPEZAY J.C., 1968, structure de la matière. Génétique</li> </ul>

		<p>chimique, Herman, Editeurs des sciences et des arts, Paris.</p> <p>- FECINI J., LUMROSO.BADER N.et DEPEZAY J.C., 1969, Thermodynamique. Equilibre chimique Herman.</p> <p>- DISSOUT A., Jodogne J.et Paul J., Paul, chimie générale. Edition A. DE BOECK, Bruxelles Paul.</p> <p>- KARAPETIANTZ M., 1975, Thermodynamique chimique, Editions MIR Moscou.</p>
<b>Méthodologie et supports pédagogiques</b>	Méthodologie	Expositive, participative, interrogative et expérimentale
	Supports	Syllabus et matériel de laboratoire
<b>Modes d'évaluation</b>	Evaluation formative	TP au laboratoire et interrogation écrite
	Evaluation sommative	Examen écrit

## B. Objectifs du cours

Ce cours de Chimie générale 2 (BCH1112) vise à familiariser l'étudiant aux principes de la thermodynamique, à la cinétique chimique et aux équilibres chimiques en solution.

### 1. Objectif général :

A la fin de l'ECUE, l'étudiant devra être capable de décrire et interpréter les facteurs qui influencent les réactions chimiques.

### 2. Objectifs spécifiques :

A la fin de l'ECUE, l'étudiant sera capable de :

- expliquer les trois principes de la thermodynamique;
- décrire l'évolution temporelle d'une réaction chimique;
- décrire un état d'équilibre chimique pour un système donné.

## C. Brève description de l'ECUE

Ce cours contient cinq chapitres dont les principes de la thermodynamique, la cinétique chimique et les généralités sur l'équilibre chimique, l'équilibre acide-base et l'équilibre de solubilité. Dans le premier chapitre, les étudiants apprendront les différents types de systèmes thermodynamiques, les variables physiques qui les caractérisent, les différents types

d'équilibres thermodynamiques, les différents modes d'échanges d'énergie, l'énergie interne, le premier principe de la thermodynamique, l'enthalpie, l'enthalpie de la réaction, la loi de Hess, et l'enthalpie de liaison, le deuxième principe et le troisième principe de la thermodynamique, l'énergie libre de Gibbs et son application dans la prédiction de la spontanéité des réactions chimiques. Dans le deuxième chapitre, les étudiants apprendront à calculer la vitesse moyenne d'une réaction, la vitesse instantanée, la loi de vitesse, la loi de vitesse intégrée et les facteurs qui influencent la vitesse d'une réaction chimique. Dans le troisième chapitre, les étudiants apprendront à calculer la constante d'équilibre et le quotient réactionnel d'une réaction, à utiliser le quotient réactionnel à la prédiction de la spontanéité de la réaction, à relier la constante d'équilibre et l'énergie libre de Gibbs. Ils étudieront également les facteurs qui influencent l'équilibre chimique. Dans le quatrième chapitre, les notions d'acide et base seront définies sur base de diverses théories existantes, la notion de couple acide-base sera abordée, de produit ionique de l'eau, de pH, de force des acides et des bases, de calcul des pH d'acides et des bases forts ou faibles et de pH des sels et des solutions tampons seront abordées. Dans le dernier chapitre, l'équilibre solubilité sera abordé. La relation entre le produit de solubilité sera élucidée, l'effet d'un ion commun et du pH sur la solubilité des sels peu solubles sera également abordé. Enfin, l'équilibre de complexation sera abordé.

## **D. Démarches méthodologiques**

Durant toute la période d'enseignement du cours de Chimie générale 2, les méthodes actives sont beaucoup privilégiées. Entre autre les travaux en groupes surtout au cours de la résolution des exercices, la préparation et la présentation des exposés relatifs aux différents chapitres du cours. La méthode interrogative est également utilisée. Pour atteindre cet objectif, certains livres et articles scientifiques en ligne et/ou à la bibliothèque devront être lus pour permettre une bonne préparation desdits exposés.

## **E. Modalités d'évaluation des apprentissages**

A côté des exposés qui seront cotés, au moins deux travaux dirigés aussi organisés en cours d'apprentissage. Des travaux pratiques seront également organisés à la fin du cours magistral et seront également cotés. A la fin du cours magistral et des travaux pratiques, un examen sommatif est organisé. Celui-ci est coté sur 12 points (60%) alors les TD et TP sont respectivement cotés sur 4 points chacun donc totalisant 8 points sur 20 (40%). L'examen de rattrapage (2ème session) est une session unique qui sera évaluée sur une note de vingt, soit 100% de théorie et d'exercices tirés dans la matière vue en classe. Concernant les travaux en groupes, un groupe de cinq étudiants est formé en suivant leur ordre alphabétique surtout dans

le cas des TP. Dans le cas des groupes organisés pendant les séances de cours, trois étudiants au plus pourront former un groupe selon leur proximité. Pendant les travaux en groupes dédiés à la préparation des exposés, quelques séances de cours seront consacrées à cette activité. Pendant ces séances, les étudiants pourront s'organiser librement pour se chercher des livres à lire à la bibliothèque ou en ligne. Les groupes organisés pendant les séances de cours et/ou de TP sont soumis à la supervision du titulaire de cours.

## LISTE DES FIGURES

Figure 1 Systèmes ouvert, fermé et isolé .....	2
Figure 2 Constituants de l'univers .....	3
Figure 3 Effet du travail .....	7
Figure 4 Diagramme schématique d'un calorimètre à bombe .....	12
Figure 5 Evolution de $\ln C$ en fonction du temps .....	38
Figure 6 Evolution de $1/[C]$ en fonction du temps .....	40
Figure 7 Evolution de $C$ en fonction du temps .....	41
Figure 8 Comparaison des énergies d'activation des réactions catalysée et non catalysée .....	44
Figure 9 Evolution d'une réaction d'équilibre .....	51
Figure 10 Quelques couleurs des ions complexes des métaux de transition (a. $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ , b. $\text{CoCl}_4^{2-}$ , c. $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_5^{2+}$ ) .....	78
Figure 11 Dissolution des précipités par complexation (a. Formation du précipité de $\text{AgCl}$ ; b. Dissolution du précipité de $\text{AgCl}$ par ajout de $\text{NH}_3$ ) .....	80

## **LISTE DES TABLEAUX**

Tableau 1 Enthalpie de formation de quelques substances en kcal/mol .....	15
Table 2 Les enthalpies de liaisons de quelques liaisons chimiques en kcal/mol .....	19

## TABLE DES MATIERES

<b>AVANT-PROPOS.....</b>	i
A. Identification et description de l'ECUE .....	i
B. Objectifs du cours.....	ii
C. Brève description de l'ECUE .....	ii
D. Démarches méthodologiques.....	iii
E. Modalités d'évaluation des apprentissages .....	iii
<b>LISTE DES FIGURES .....</b>	v
<b>LISTE DES TABLEAUX.....</b>	vi
<b>TABLE DES MATIERES .....</b>	vii
<b>Chapitre 1. LES PRINCIPES DE LA THERMODYNAMIQUE.....</b>	1
1.1    Objectifs du chapitre .....	1
1.2    Bref description du chapitre .....	1
1.3    Introduction.....	1
1.4    Quelques définitions.....	2
1.4.1    Système thermodynamique .....	2
1.4.2    L'équilibre thermodynamique.....	3
1.4.3    Les variables d'état à l'équilibre .....	3
1.4.4    Transformation .....	4
1.4.5    Les transformations particulières.....	4
1.4.6    Notion d'énergie interne .....	5
1.5    Premier principe de la thermodynamique.....	5
1.5.1    Echanges d'énergie .....	6
1.5.2    Le travail.....	6
1.5.3    Enoncé du premier principe de la thermodynamique .....	8
1.5.4    Conséquences du premier principe .....	8
1.6    Les différents types d'enthalpie .....	13
1.6.1    Enthalpie standard.....	13
1.6.2    L'enthalpie standard de formation .....	13
1.6.3    Enthalpie standard de liaison.....	18
1.7    Deuxième principe de la thermodynamique .....	21
1.7.1    Notion d'entropie .....	21
1.7.2    Enoncé de la deuxième loi de la thermodynamique .....	22
1.7.3    Quantification de la variation l'entropie ( $\Delta S$ ) d'un système .....	22

<b>1.7.4</b>	<b>Le troisième principe de la thermodynamique</b> .....	23
<b>1.7.5</b>	<b>L'énergie libre et la variation d'énergie libre</b> .....	23
<b>1.7.6</b>	<b>L'énergie libre des réactions</b> .....	24
<b>1.7.7</b>	<b>La variation d'énergie libre et l'équilibre</b> .....	25
<b>1.7.8</b>	<b>La relation entre <math>\Delta G^\circ</math> et la constante d'équilibre (<math>K_{\text{eq}}</math>)</b> .....	25
<b>1.7.9</b>	<b>Variation de <math>\Delta G</math> avec la composition</b> .....	26
<b>1.7.10</b>	<b>Réactions à l'équilibre</b> .....	28
<b>1.7.11</b>	<b>Effet des modifications des conditions réactionnelles sur les équilibres</b> .....	28
<b>Chapitre 2. CINETIQUE CHIMIQUE</b>	.....	31
<b>2.1</b>	<b>Objectifs du chapitre</b> .....	31
<b>2.2</b>	<b>Bref description du chapitre</b> .....	31
<b>2.3</b>	<b>Introduction</b> .....	31
<b>2.4</b>	<b>Différence entre la cinétique et la thermodynamique</b> .....	31
<b>2.5</b>	<b>Importance de la cinétique chimique</b> .....	32
<b>2.6</b>	<b>Vitesse de réaction</b> .....	32
<b>2.6.1</b>	<b>Vitesse moyenne</b> .....	32
<b>2.6.2</b>	<b>La vitesse moyenne de réaction et la stœchiométrie</b> .....	33
<b>2.6.3</b>	<b>Vitesse instantanée</b> .....	34
<b>2.7</b>	<b>Lois de vitesse</b> .....	35
<b>2.7.1</b>	<b>Détermination expérimentale de la loi de vitesse</b> .....	35
<b>2.7.2</b>	<b>Les lois de vitesse intégrées</b> .....	37
<b>Chapitre 3. GENERALITES SUR L'EQUILIBRE CHIMIQUE</b>	.....	50
<b>3.1</b>	<b>Objectifs du chapitre</b> .....	50
<b>3.2</b>	<b>Bref description du chapitre</b> .....	50
<b>3.3</b>	<b>Introduction</b> .....	50
<b>3.4</b>	<b>Constante d'équilibre</b> .....	51
<b>3.5</b>	<b>Modes d'expression des constantes d'équilibre</b> .....	52
<b>Chapitre 4. EQUILIBRE ACIDE-BASE</b>	.....	60
<b>4.1</b>	<b>Objectifs du chapitre</b> .....	60
<b>4.2</b>	<b>Bref description du chapitre</b> .....	60
<b>4.3</b>	<b>Théorie acide-base</b> .....	60
<b>4.4</b>	<b>Les couples acide-base conjugués</b> .....	61
<b>4.5</b>	<b>Les propriétés acido-basiques de l'eau</b> .....	61
<b>4.6</b>	<b>Le produit ionique de l'eau</b> .....	61

<b>4.7</b>	<b>Le pH : une mesure du degré d'acidité .....</b>	<b>62</b>
<b>4.8</b>	<b>Force des acides.....</b>	<b>62</b>
<b>4.9</b>	<b>Force des bases .....</b>	<b>63</b>
<b>4.10</b>	<b>Constantes d'ionisation des couples acide-base conjugués.....</b>	<b>64</b>
<b>4.11</b>	<b>Hydrolyse des sels .....</b>	<b>65</b>
<b>4.12</b>	<b>Les solutions tampons.....</b>	<b>66</b>
	<b>Chapitre 5. L'EQUILIBRE DE SOLUBILITE.....</b>	<b>72</b>
<b>5.1</b>	<b>Objectifs du chapitre .....</b>	<b>72</b>
<b>5.2</b>	<b>Bref description du chapitre .....</b>	<b>72</b>
<b>5.3</b>	<b>Introduction.....</b>	<b>72</b>
<b>5.4</b>	<b>Le produit de solubilité.....</b>	<b>72</b>
<b>5.5</b>	<b>La solubilité molaire et la solubilité.....</b>	<b>74</b>
<b>5.6</b>	<b>L'effet d'ion commun et la solubilité.....</b>	<b>75</b>
<b>5.7</b>	<b>Le pH et la solubilité .....</b>	<b>76</b>
<b>5.8</b>	<b>L'équilibre des ions complexes et la solubilité.....</b>	<b>77</b>
	<b>Références bibliographiques .....</b>	<b>81</b>

# Chapitre 1. LES PRINCIPES DE LA THERMODYNAMIQUE

## 1.1 Objectifs du chapitre

A la fin du chapitre, l'étudiant(e) devra être capable de (d'):

- Différencier les types de systèmes et équilibres thermodynamiques
- Connaître les types de variables thermodynamiques.
- Définir l'énergie interne d'un système chimique et ses origines Énoncer le premier principe de la thermodynamique et d'en déduire l'enthalpie du système
- Calculer l'enthalpie des réactions et appliquer la loi de Hess à la détermination de l'enthalpie des réactions complexes
- Énoncer les deuxième et troisième principes de la thermodynamique
- Calculer l'énergie libre de Gibbs et de l'utiliser pour prédire la spontanéité d'un processus physicochimique
- Démontrer la relation entre l'énergie libre de Gibbs et la constante d'équilibre chimique.

## 1.2 Bref description du chapitre

Etant donné que le présent chapitre vise à familiariser l'étudiant aux concepts de la thermodynamique, les différents types de systèmes et équilibres thermodynamiques ainsi que les différents types de variables thermodynamiques relatifs à ces équilibres seront abordés. Seront abordés ensuite la définition de l'énergie interne d'un système chimique et ses origines, le premier principe de la thermodynamique, la détermination de l'enthalpie du système et des chaleurs calorifiques spécifiques. En plus, les enthalpies des réactions seront calculées sur base des enthalpies standards des réactifs et des produits ou sur base des enthalpies standards de liaisons. La loi de Hess sera aussi appliquée dans la détermination des enthalpies des étapes intermédiaires des réactions complexes. Les deuxième et troisième principes de la thermodynamique seront énoncées, l'énergie libre de Gibbs sera calculée et utilisée dans la prédiction de la spontanéité d'un processus physicochimique. Enfin, la relation entre l'énergie libre de Gibbs et la constante d'équilibre chimique sera démontrée.

## 1.3 Introduction

La thermodynamique a pour objet l'étude des différentes formes d'énergie et leur transformation [1]. La thermodynamique chimique est très importante en chimie pour multiples raisons. Elle permet de déterminer le bilan énergétique des réactions chimiques, d'expliquer

pourquoi certaines réactions atteignent l'équilibre et de déterminer leur composition chimique à l'équilibre, d'expliquer comment utiliser les réactions des cellules électrochimiques ou biologiques dans la production de l'électricité [1].

Au point de vue de l'interprétation des résultats d'une étude thermodynamique, la thermodynamique se subdivise en deux branches essentielles dont la thermodynamique classique et thermodynamique statistique. Cette première ne tient pas compte des modèles de la structure interne de la matière (c'est-à-dire de l'existence des atomes et des molécules) alors que la deuxième tient compte de leur existence pour interpréter les observations thermodynamiques. En thermodynamique chimique, les raisonnements et interprétations se résument à l'analyse d'un certain aspect d'une seule propriété dont l'énergie. L'énergie ou la capacité à faire un travail permet de déterminer quelles sont les molécules pouvant se former au cours d'une réaction chimique, les réactions susceptibles de se produire, leur vitesse, et le sens d'évolution de ces réactions [1].

## 1.4 Quelques définitions

### 1.4.1 Système thermodynamique

Le système est la partie de l'univers que l'on étudie. Le milieu extérieur est, par définition, le complément du système dans « l'Univers ». Les échanges entre le système et le milieu extérieur (échange de matière, échange d'énergie) ont lieu au niveau de la surface qui les sépare. On distingue différents types de systèmes : On parle de système isolé si le système ne peut échanger ni de matière ou de chaleur avec le milieu extérieur. Un système fermé peut échanger uniquement de l'énergie avec le milieu extérieur. Un système Ouvert peut échanger de la matière et de l'énergie avec le milieu extérieur.

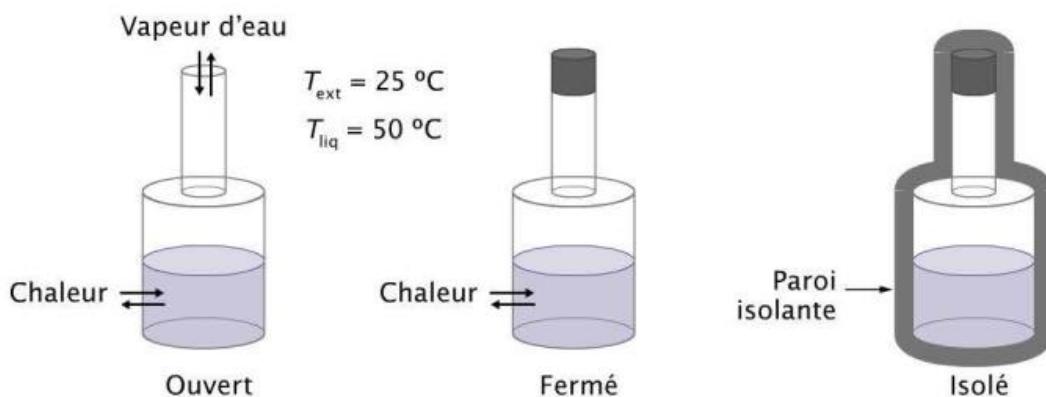


Figure 1 Systèmes ouvert, fermé et isolé [2]

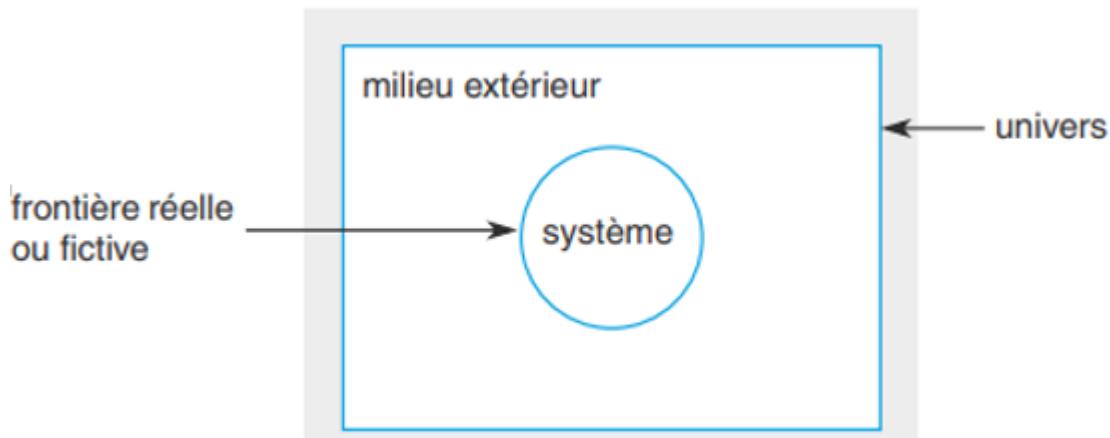


Figure 2 Constituants de l'univers [2]

#### 1.4.2 L'équilibre thermodynamique

D'une manière générale, le système échange de l'énergie et de la matière avec son environnement et ses propriétés dépendent du temps. Ainsi, on distingue :

##### a) L'état stationnaire

L'état thermodynamique du système est stationnaire si les paramètres macroscopiques qui définissent cet état n'évoluent plus avec le temps.

##### b) L'état d'équilibre thermodynamique

Un système est en équilibre thermodynamique lorsque son état est stationnaire en l'absence d'échange de matière et d'énergie avec le milieu extérieur. L'état d'équilibre thermodynamique est un état d'équilibre global.

#### 1.4.3 Les variables d'état à l'équilibre

Les variables externes sont les paramètres indépendants que le milieu extérieur impose aux frontières du système. On peut citer par exemple le volume  $V_{ext}$ , la température  $T_{ext}$ , la pression  $P_{ext}, \dots$ . Inversement, les variables internes s'ajustent pour que le système soit dans un état d'équilibre. Celles-ci peuvent être contrôlées par les contraintes extérieures. Le système évolue alors et subit une transformation.

##### a) Variables extensives

Dans un échantillon de matière homogène, les variables extensives, comme le volume, la masse, le nombre de moles, dépendent de la taille du système et sont proportionnelles à la quantité de matière. Ce sont des grandeurs globales qui possèdent la propriété d'additivité.

##### b) Variables intensives

Les variables intensives sont indépendantes de la taille du système et de la quantité de la matière présente. On peut citer par exemple la température, la pression, la masse volumique,.... Les

grandeurs intensives s'obtiennent en divisant deux grandeurs extensives l'une par l'autre. Par exemple, la masse volumique est le rapport entre la masse et le volume;

$$\rho = \frac{m}{V}$$

Le volume molaire est le rapport entre le volume et la quantité de matière,

$$V_m = \frac{V}{n}$$

#### 1.4.4 Transformation

Une transformation thermodynamique est un processus au cours duquel un système thermodynamique, sous l'action d'une perturbation extérieure, passe d'un état d'équilibre initial à un état d'équilibre final compatible avec les nouvelles contraintes extérieures. L'état d'équilibre suppose l'état d'équilibre mécanique et thermique.

On distingue :

- La transformation dite quasi statique est une transformation au cours de laquelle chaque état intermédiaire entre l'état d'équilibre initial et l'état d'équilibre final est un état d'équilibre.
- La transformation réversible est une transformation au cours de laquelle chaque état intermédiaire entre l'état d'équilibre initial et l'état d'équilibre final est un état d'équilibre infiniment voisin du précédent et telle qu'en modifiant de manière infinitésimale une contrainte extérieure, on peut inverser le sens d'évolution de la transformation. La transformation inverse suit alors la même succession d'états que le chemin direct.

Dans une transformation réversible, les paramètres d'état, par exemple T, P, et V, sont définis à chaque instant et varient continûment.

#### 1.4.5 Les transformations particulières

Certaines transformations subies par un système peuvent être réalisées à l'absence d'échange thermique ou à l'absence de variation des variables d'état. Ainsi, on distingue,

- une transformation adiabatique qui est une transformation au cours de laquelle le transfert thermique entre l'extérieur et le système est nul ;
- une transformation isochore qui est une transformation au cours de laquelle le volume du système reste constant ;
- une transformation isobare qui est une transformation infiniment lente au cours de laquelle la pression du système reste constante ;

- une transformation monobare qui est une transformation au cours de laquelle le système reste en équilibre mécanique avec l'extérieur dans ses états initial et final et la pression extérieure, c'est-à-dire la pression au niveau de ses parois mobiles, reste constante au cours de la transformation ;
- une transformation isotherme qui est une transformation infiniment lente au cours de laquelle la température du système reste constante ;
- une transformation monotherme qui est une transformation au cours de laquelle le système est en équilibre thermique avec l'extérieur dans ses états initial et final et la température extérieure, c'est-à-dire la température au niveau de ses parois diathermanes, reste constante au cours de la transformation.

#### **1.4.6 Notion d'énergie interne**

L'énergie peut être transférée dans un système sous forme de travail ou de chaleur. Cela est dû à une propriété appelée énergie interne du système. L'énergie interne  $U$  d'un système est l'énergie microscopique des molécules contenues dans le système. Elle peut être la somme de différentes contributions dont l'énergie cinétique microscopique de translation des molécules ; l'énergie cinétique de rotation des molécules sur elles-mêmes ; l'énergie cinétique de vibration des molécules ; l'énergie potentielle des interactions intermoléculaires ; l'énergie des liaisons chimiques.

En général l'énergie interne d'un corps pur dépend de deux variables d'état, par exemple la température et le volume. La température favorise l'agitation des molécules alors que le volume influence les distances intermoléculaires et favorisent les interactions. L'énergie interne présente une caractéristique importante : C'est une fonction d'état. Une fonction d'état est une propriété physique qui ne dépend que de l'état actuel du système mais qui ne dépend pas du trajet suivi.

Le transfert thermique s'obtient en appliquant le premier principe de la thermodynamique au système étudié. Ce principe exprime la conservation de l'énergie.

### **1.5 Premier principe de la thermodynamique**

Plusieurs exemples de la vie courante permettent de montrer qu'une sorte d'énergie peut être convertie en d'autres types d'énergie. Par exemple, lorsqu'une pierre tombe, elle coule au sol produisant un mouvement. Son énergie potentielle est transformée en énergie cinétique. En brûlant du bois, on produit de la chaleur qui émane de la réaction de combustion. Au cours de cette réaction, certaines liaisons sont rompues alors que d'autres sont nouvellement formées. Ainsi, l'énergie chimique des molécules stockée au sein des liaisons chimiques est transformée

en chaleur ou énergie calorifique. Ces quelques exemples illustrent la possibilité de transformation d'une sorte d'énergie en d'autres types d'énergie.

### **1.5.1 Echanges d'énergie**

L'énergie d'un système peut être échangée sous de chaleur ou de travail. La chaleur ( $Q$ ) est le transfert d'énergie résultant d'une différence de température entre le système et l'environnement. Bien que le processus de transfert de la chaleur d'un système à l'autre modifie l'énergie interne des deux systèmes, la chaleur n'est pas une fonction d'état. La température est une mesure de l'énergie thermique moyenne d'un système. Le travail est le transfert d'énergie susceptible de modifier la hauteur d'un poids placé dans le milieu extérieur.

#### **Modes d'échanges (ou transfert) de chaleur**

L'échange de chaleur, ou transfert thermique, est le processus par lequel de l'énergie thermique est transmise d'un corps à un autre en raison d'une différence de température. Ce transfert s'effectue par différents mécanismes, les plus courants étant la conduction, la convection et le rayonnement. Il existe trois modes de transferts thermiques.

**Conduction :** C'est une transmission de chaleur dans la masse d'un milieu naturel, les zones chaudes cédant de la chaleur à celles qui le sont moins [3]. La zone chaude est occupée par des particules à vitesse élevée. Le mouvement brownien fait constamment passer des particules d'une zone à une autre. Puisque les zones à températures différentes, les particules ont des vitesses différentes, le brassage a pour effet de transférer de l'énergie cinétique d'agitation des zones chaudes vers celles qui le sont moins. La manifestation macroscopique est un transfert de chaleur. C'est un mécanisme de chocs qui intervient.

**Rayonnement :** C'est une transmission d'énergie à distance, entre deux corps séparés ou non par un milieu matériel par le biais des ondes électromagnétiques [3]. L'exemple le plus fréquent est le rayonnement solaire. Le mécanisme de rayonnement est créé par l'émission et l'absorption des ondes électromagnétiques porteuses d'énergie rayonnante et par la transformation de celle-ci en chaleur avec la variation d'état énergétique (énergie interne) dans les corps qui la retiennent [4].

**Convection:** C'est un transfert thermique qui a lieu dans les fluides (liquide ou gaz) en mouvement. Ce processus est déterminé par le mouvement des particules élémentaires d'un fluide entre des zones ayant des températures différentes [4].

### **1.5.2 Le travail**

Le travail ( $w$ ) est un autre processus d'échange d'énergie entre les systèmes. En physique, le travail est la force nécessaire pour déplacer un objet à une certaine distance. Le travail ( $w$ ) est

calculé en multipliant la force (F) par la distance déplacée (d), où la force est égale à la masse de l'objet (m) multipliée par l'accélération (a) du mouvement.

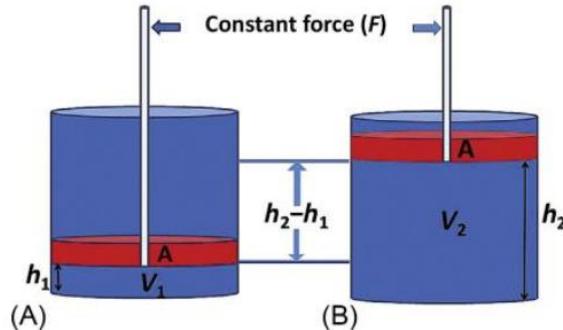


Figure 3 Effet du travail [5]

$$w = F \times d = ma \times d$$

La chaleur et le travail sont tous deux des processus qui transfèrent l'énergie d'un système à un autre ou d'un système aux environs. Ainsi, ils changent tous les deux l'énergie interne d'un système. Même si la chaleur et le travail sont liés l'un à l'autre, le travail peut être totalement converti en chaleur, mais la chaleur ne peut pas être totalement convertie en travail.

#### Exemple :

Une forme importante de travail en thermodynamique chimique est accomplie par des variations de pression et de volume dans la phase gazeuse. Ce genre de travail effectué par la combustion de carburants dans un moteur à combustion, qui déplace les pistons dans les cylindres d'une automobile. Le travail effectué par les pistons sont transférés au groupe motopropulseur, qui fait tourner les roues de l'automobile et déplace sa masse sur la distance parcourue. La combustion de l'essence dans le piston augmente la quantité de molécules de gaz entraînant le mouvement ascendant du piston à l'intérieur du cylindre de la position (A) à la position (B). La distance parcourue par le piston est égal à  $h_2 - h_1$  et le travail effectué par le piston est donné par;

$$w = \text{force opposée} \times \text{distance} = F \times d = F \times (h_2 - h_1)$$

La force (F) (=force opposée au mouvement d'expansion = pression externe), constante sur la surface du piston (A), est égale à la pression initiale du gaz dans le cylindre avant la combustion. Ceci est égal à la pression externe ( $P_{ext}$ ) sur le piston. La pression externe est définie comme la force par unité de surface où,

$$P_{ext} = \frac{F}{A}.$$

Donc,  $F = P_{ext} \times A$  et le travail effectué par le piston est égal à

$$w = P_{ext} \times A \times (h_2 - h_1)$$

$$w = P_{ext} \times (Ah_2 - Ah_1) = P_{ext} \times (V_2 - V_1)$$

$$w = P_{ext} \times \Delta V \quad (1.1)$$

Ainsi, le travail accompli par la variation de volume du cylindre créé par la combustion de l'essence est directement liée à la pression externe sur le piston. Si la pression externe est modifiée, la quantité de travail accomplie par le piston changera, même si la variation de volume l'intérieur du cylindre reste le même. Cela signifie que le travail effectué dans un moteur à combustion interne dépend des conditions de fonctionnement du cylindre.

### 1.5.3 Enoncé du premier principe de la thermodynamique

La première loi de la thermodynamique, également connue sous le nom de loi de conservation de l'énergie peut être énoncé de la manière suivante : « **L'énergie ne peut pas être créée ou détruite, elle ne peut être transformée que d'une forme en une autre forme.**»

Puisque l'énergie ne peut pas être créée ou détruite, toute variation dans l'énergie interne d'un système doit entraîner une variation correspondant de l'énergie de l'environnement du système. La valeur de l'énergie interne d'un système ( $U$ ) est une propriété du système à l'équilibre et est donc une fonction d'état. Les deux processus qui peuvent changer l'énergie interne d'un système sont la chaleur et le travail. La variation de l'énergie interne ( $\Delta U$ ) du système est égal à la somme des deux processus;

$$\Delta U = Q + w \quad (1.2)$$

La chaleur peut se déplacer du système vers l'environnement ( $-q$ ) ou de l'environnement vers le système ( $+ q$ ). De même, le travail peut être effectué par le système sur l'environnement ( $-w$ ) ou par l'environnement sur le système ( $+ w$ ). Ces conventions de signe utilisées pour le travail et la chaleur sont liées à la variation d'énergie interne du système ( $\Delta U$ ). Lorsque le travail ou la chaleur sont positifs, l'énergie a été fournie au système et l'énergie interne du système augmente. Lorsque le travail ou la chaleur sont négatifs, le système a perdu de l'énergie et l'énergie interne du système diminue.

### 1.5.4 Conséquences du premier principe

#### a) Transformation isochore

Au cours des réactions chimiques en phase gazeuse, le travail est réalisé au moyen d'une variation de pression et de volume. Le travail étant défini comme le produit de la force par une variation de position, aucun travail n'est réalisé dans le cas de transformation à volume constant car il n'y a pas de changement de position. C'est le cas des réactions chimiques en phases gazeuse ayant lieu dans un récipient fermé à volume constant.

$$\Delta U_v = Q_v \quad (1.3)$$

L'indice «v» indique que le système est à volume constant. Lorsque les réactions chimiques dégagent de l'énergie sous forme de chaleur, la différence d'énergie interne entre l'état initial et l'état final sont inférieurs pour les produits que pour les réactifs;  $Q_v$  et  $\Delta U_v$  sont tous deux négatifs et la réaction est exothermique. Lorsque les réactions chimiques prennent de l'énergie sous forme de chaleur, la différence entre les états initial et final est plus faible pour les réactifs que pour les produits;  $Q_v$  et  $\Delta U_v$  sont tous deux positifs et la réaction est endothermique. La capacité calorifique spécifique d'une substance dans des conditions de volume constant ( $C_v$ ) est liée à la variation d'énergie interne comme;

$$C_v = \frac{Q_v}{m\Delta T} = \frac{\Delta U_v}{m\Delta T} \quad (1.4)$$

Puisque la chaleur dégagée ou absorbée par une réaction chimique à volume constant est égale à la variation de l'énergie interne du système, nous pouvons déterminer la quantité de chaleur fournie ou absorbée pour déterminer la variation d'énergie interne pour une réaction chimique à volume constant. Cela peut être accompli en mesurant la variation de température d'une substance dont la capacité calorifique est connue (ex : l'eau) qui est en contact direct avec le système réactionnel.

### b) Transformation isobare et notion d'enthalpie

Pratiquement, la plupart des réactions chimiques se déroulent à l'air libre et sont soumises à une pression atmosphérique constante et non à un volume constant dans un récipient résistant et scellé [1]. La variation d'énergie d'un système à pression constante, lorsque le seul travail effectué par le système est un travail pression-volume est donnée par:

$$\Delta U = Q + w \quad \Delta U_p = Q_p + w_p$$

Dans le cas d'un travail d'expansion, le système exerce une pression sur le milieu extérieur. Le travail s'exprime de la manière suivante :

$$w_p = -P\Delta V \quad \Delta U_p = Q_p - P\Delta V \quad Q_p = \Delta U_p + P\Delta V$$

$$Q_p = U_2 - U_1 + P(V_2 - V_1) \quad Q_p = (U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1)$$

On peut écrire que :

$$\begin{aligned} Q_p &= H_2 - H_1 \\ H &= U + PV = Q_p \end{aligned} \quad (1.5)$$

Cette expression pour  $Q_p$  dépend de trois fonctions d'état: énergie interne, pression et volume. Elle équivaut donc à une nouvelle fonction d'état. Elle est appelée enthalpie (H) et est exprimée par la relation;

$$H = U + PV = Q_p$$

L'enthalpie se définit comme étant l'énergie thermique totale d'un système. Elle est égale à l'énergie interne du système plus le produit de la pression et du volume. Physiquement, il peut être considéré comme l'énergie nécessaire pour créer le système à l'équilibre (énergie interne) plus la quantité d'énergie nécessaire pour créer de l'espace pour le système en augmentant son volume contre une pression constante. Cette nouvelle fonction d'état nous permet de prévoir les variations d'énergie pour les réactions chimiques à pression constante. On l'appelle ainsi, la chaleur de réaction. Elle dépend de la nature et de l'état des réactifs et des produits de la réaction et de leur proportion molaire dans la réaction. Cette dernière est due au fait que l'enthalpie est une variable thermodynamique extensive. Bien que la valeur de l'enthalpie pour un état d'équilibre ne peut pas être calculée directement, la variation d'enthalpie ( $\Delta H$ ) entre les états d'équilibre peut être calculé et est donné par;

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

Pour les réactions chimiques à pression constante, où le seul travail effectué par le système est travail pression-volume,  $w_p$  est égal à  $P\Delta V$  et la variation d'enthalpie devient;

$$\begin{aligned} \Delta H_p &= Q_p - P\Delta V + P\Delta V \\ \Delta H_p &= Q_p \end{aligned} \tag{1.6}$$

Ainsi, pour la condition de pression constante, la variation d'enthalpie est simplement égal à la chaleur transférée vers ou depuis le système ( $Q_p$ ).  $\Delta H_p$  sera également négatif pour les exothermiques réactions car la chaleur libérée à pression constante se déplacera vers les environs à partir du système, et  $\Delta H_p$  sera positif pour les réactions endothermiques lorsque la chaleur doit être fournie au système pour que la réaction se produise.

### c) Capacité thermique à pression constante

La capacité thermique est également les plus importantes dans des conditions de pression constante, car la plupart des matériaux et des espèces chimiques sont utilisés dans ces conditions. La capacité thermique spécifique d'une substance dans des conditions de pression constante ( $C_p$ ) est lié à la variation d'énergie interne comme;

$$C_p = \frac{Q_p}{m\Delta T} = \Delta H_p/m\Delta T \tag{1.7}$$

### **Mesure de la chaleur par calorimétrie**

Bien que la compréhension des variations d'énergie soit importante pour la compréhension des réactions chimiques et changements des phases des matériaux, il est très important de savoir la mesurer avec précision.

Selon les deux équations qui suivent, la variation de l'énergie interne est égale à la quantité de chaleur transférée à volume constant alors que la variation d'enthalpie est égale à la quantité de chaleur transférée à pression constante. Ces variations d'énergie interne peuvent être mesurées en concevant une expérience se déroulant à pression constante ou volume constant tout en s'assurant que la chaleur n'est pas perdue dans l'environnement.

$$\Delta U_v = Q_v$$

$$\Delta H_p = Q_p - P\Delta V + P\Delta V$$

$$\Delta H_p = Q_p$$

Un appareil utilisé pour mesurer la chaleur dégagée ou absorbée lors d'une réaction chimique ou d'un changement de phase est appelé un calorimètre. Le processus de réalisation de cette mesure est appelé calorimétrie.

Pour déterminer les chaleurs des réactions, des quantités connues de matériaux sont placées dans un calorimètre et les températures des états initial et final sont mesurées. Si la capacité thermique du calorimètre est connue, la quantité de la chaleur absorbée ou libérée peut être déterminée directement.

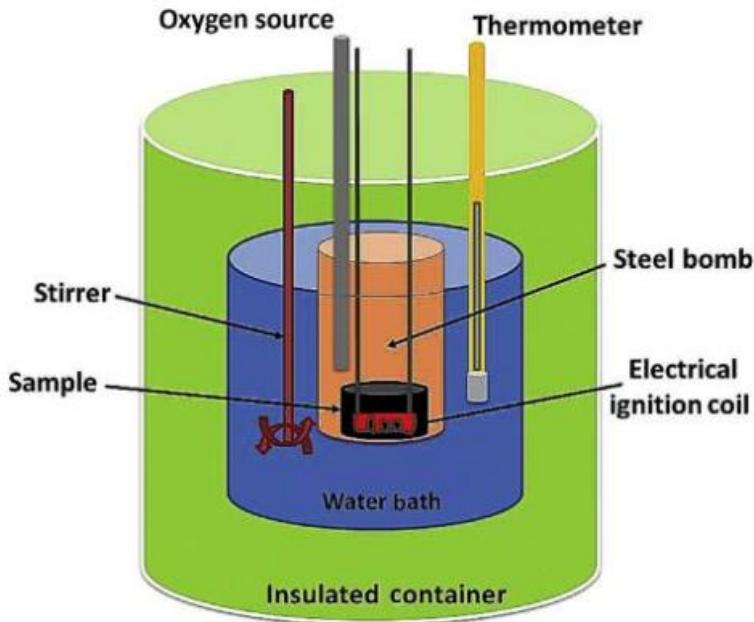


Figure 4 Diagramme schématique d'un calorimètre à bombe [5]

Un calorimètre moderne à volume constant utilisé pour mesurer la chaleur dégagée lors d'une réaction de combustion, appelée calorimètre à bombe, est illustrée à la précédente. Dans un calorimètre à bombe, l'échantillon est placé dans une bombe en acier, un récipient conçu pour résister à une pression élevée. La bombe contient une bobine d'allumage électrique et est rempli d'oxygène gazeux à haute pression (généralement 30atm). Il est entouré d'une quantité d'eau connue. L'ensemble du système est dans un conteneur isotherme qui l'isole de l'environnement. La température de l'eau est mesurée avant l'allumage et après combustion complète de l'échantillon ( $\Delta T$ ). La chaleur dégagée lors de la réaction de combustion ( $Q_{\text{comb}}$ ) est déterminée à partir de la variation de la température de l'eau et de la capacité calorifique de la bombe calorimètre [ $C_v(\text{cal})$ ], qui comprend la bombe en acier, l'eau et le conteneur isotherme. La capacité calorifique du calorimètre est déterminée en utilisant une quantité mesurée d'une substance ayant une valeur connue de la chaleur de combustion. La  $Q_{\text{comb}}$  d'échantillons inconnus peut alors être déterminée par l'équation suivante :

$$Q_{\text{comb}} = C_v(\text{cal}) \times \Delta T_{\text{eau}}$$

Il est intéressant de noter que la teneur en calories des aliments a été initialement déterminée à l'aide d'une bombe calorimètre et rapporté en kilocalories. Malheureusement, on s'est rendu compte plus tard que l'énergie obtenue à partir de la nourriture dans le métabolisme corporel n'est pas le même que la chaleur dégagée lors d'une réaction de combustion. La chaleur contenue dans la nourriture est maintenant déterminée sur la base des processus biochimiques d'absorption. Ces processus ne peuvent pas utiliser de fibres contenues dans les aliments et

donnent ainsi une teneur énergétique inférieure à celle obtenue à l'origine en utilisant la bombe calorimétrique. Le système utilisé pour déterminer le métabolisme disponible l'énergie dans les aliments est aujourd'hui le système Atwater, qui repose sur des calculs théoriques plutôt que sur mesures directes.

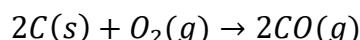
## 1.6 Les différents types d'enthalpie

### 1.6.1 Enthalpie standard

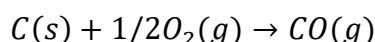
Les enthalpies standard ( $\Delta H^\circ$ ) sont des variations d'enthalpie qui se produisent lors de réactions chimiques avec tous matériaux dans leur état standard [5]. L'**état standard** d'un élément ou d'un composé est défini comme la forme la plus stable de l'état physique qui existe à une pression de 1 atmosphère et 298K [5]. Pour la réaction chimique qui aboutit à la formation d'une molécule directement à partir de ses éléments, l'enthalpie standard est appelée enthalpie standard de formation ou chaleur standard de formation ( $\Delta H_f^\circ$ ). D'autres types d'enthalpie standard incluent l'enthalpie standard de neutralisation ( $\Delta H^\circ_{neut}$ ), qui est la variation d'enthalpie qui se produit lorsqu'un acide et une base subissent une réaction de neutralisation pour former une mole d'eau et un sel, et enthalpie de combustion standard ( $\Delta H^\circ_{comb}$ ), qui est la variation d'enthalpie qui se produit lorsqu'une mole du composé est complètement brûlé dans l'oxygène.

### 1.6.2 L'enthalpie standard de formation

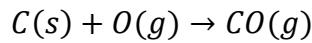
Les enthalpies standard de formation sont très utiles dans la détermination la stabilité des composés à la température ambiante standard de 298 K. Elles peuvent être également utilisées dans la détermination des enthalpies de formation pour des réactions dont leurs enthalpies sont inconnues ou des réactions pour lesquelles leurs enthalpies ne sont pas faciles à mesurer quantitativement. L'enthalpie standard de formation est définie comme la variation d'enthalpie qui se produit lors de la formation d'une mole de composé à partir de ses éléments dans leurs états standard [5]. Exemple : la réaction du carbone solide avec l'oxygène pour former du monoxyde de carbone selon l'équation suivante :



Cependant, la stœchiométrie de cette équation montre que deux moles de monoxyde de carbone sont produites. L'équation de l'enthalpie standard de formation peut être obtenue en divisant l'équation chimique de la réaction normale par 2 ; aboutissant à l'équation suivante:



L'utilisation du coefficient stœchiométrique de 1/2 pour O<sub>2</sub> peut sembler étrange mais la réaction ne peut pas être écrite de la manière suivante étant donné que l'oxygène monoatomique n'est pas l'état standard de l'élément oxygène:



La forme stable d'oxygène à 298K et 1 atm est O<sub>2</sub> (g). Donc, pour donner une mole de CO et garder toutes les espèces dans leur état standard, l'oxygène doit être écrit 1/2 O<sub>2</sub>. L'enthalpie standard de formation pour tout élément dans son état standard est définie comme zéro. En effet, la formation de l'élément dans son état standard à partir de l'élément dans son état standard n'implique aucune réaction.

Exemple : La formation de l'élément carbone à partir de lui-même; C (s) → C (s), n'est pas un processus possible car le carbone existe déjà. Aucun changement ne se produit. En conséquence, cette transformation ne peut pas se faire et ne nécessite aucune absorption ou libération de l'énergie ( $\Delta H_f^\circ = 0$ ). Au cas contraire, l'enthalpie de formation des atomes monoatomiques en phase gazeuse à partir de leurs états standards nécessite une absorption de l'énergie. Par exemple, l'état standard pour l'hydrogène, l'oxygène et les halogènes est la forme diatomique. L'enthalpie de formation standard donnée dans le tableau suivant est pour la réaction;

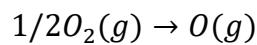
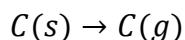


Tableau 1 Enthalpie de formation de quelques substances en kcal/mol [5]

Molecule	Phase	$\Delta H^\circ_f$	Atom	Phase	$\Delta H^\circ_f$
H <sub>2</sub> O	Gas	-57.8	H	Gas	52.1
HCl	Gas	-22.1	O	Gas	59.6
CO	Gas	-26.4	C	Gas	171.3
CO <sub>2</sub>	Gas	-93.9	N	Gas	113.0
CH <sub>4</sub>	Gas	-17.8	S	Gas	66.3
NO	Gas	21.8	F	Gas	19.0
NO <sub>2</sub>	Gas	7.9	Cl	Gas	29.0
N <sub>2</sub> O	Gas	19.5	Br	Gas	26.7
NH <sub>3</sub>	Gas	-11.0	I	Gas	25.5
O <sub>3</sub>	Gas	34.1			
SO <sub>2</sub>	Gas	-70.9			
H <sub>2</sub> S	Gas	-4.8			
H <sub>2</sub> O	Liquid	-68.3			
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Liquid	-44.9			
CH <sub>3</sub> OH	Liquid	-57.2			
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Solid	-400.5			
BaSO <sub>4</sub>	Solid	-352.1			
CaO	Solid	-153.9			
CaCO <sub>3</sub>	Solid	-288.6			
CuO	Solid	-37.6			
Cu <sub>2</sub> O	Solid	-40.3			
SiO <sub>2</sub>	Solid	-205.0			
ZnO	Solid	-83.2			

En outre, l'état standard pour le carbone et le soufre est la forme solide, donc l'enthalpie standard de formation pour un seul atome de carbone dans la phase gazeuse est pour la réaction;



Les enthalpies standard de formation sont liées à la stabilité des composés sous des conditions standard. Généralement, plus la chaleur dégagée dans la formation est importante, plus le composé est stable. Par exemple, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (s), connu sous le nom d'alumine, a une enthalpie de formation standard de -400.5 kcal • mol<sup>-1</sup>. Cela signifie qu'une grande quantité de chaleur est libérée lors de sa formation. L'alumine est un composé très stable. En revanche, NO (g), avec une chaleur de formation de + 21,6 kcal • mol<sup>-1</sup>, implique que la formation de NO nécessite de l'énergie. Ainsi, le monoxyde d'azote n'est pas très stable et a tendance à réagir avec l'oxygène pour former du NO<sub>2</sub> (g). La chaleur de formation du NO<sub>2</sub> (g) (7,9kcal • mol<sup>-1</sup>) est également

positive, mais inférieure à celle du NO (g) de 13,7kcal.mol<sup>-1</sup>. Donc, NO<sub>2</sub> (g) est plus stable que NO (g). Ces deux gaz ne reviendront pas à leurs formes élémentaires une fois formés, mais ils sont réactifs et beaucoup moins stables que l'alumine. Certains composés avec une enthalpie de formation très élevée sont très instables et peuvent être explosifs. Le fulminate de mercure (II) [Hg(CNO)<sub>2</sub> (s)], avec une enthalpie de formation de + 64,1 kcal.mol<sup>-1</sup>, est utilisé dans le dynamitage des bouchons car il réagira de manière explosive en libérant une grande quantité de CO (g), CO<sub>2</sub> (g) et N<sub>2</sub> (g) avec le mercure lors de la décomposition.

#### – Calcul de la variation d'enthalpie pour une réaction chimique

La variation d'enthalpie ( $\Delta H$ ) d'une réaction correspond à la variation entre les valeurs des énergies de liaison dans les réactifs et celles contenues dans les produits d'une réaction [6]. Les enthalpies standard de formation des produits et des réactifs peuvent être utilisées pour calculer la variation d'enthalpie pour une réaction chimique dans des conditions standard comme le montre l'équation suivante :

$$\Delta H_{rx}^\circ = \Sigma n \Delta H_f^\circ(\text{produits}) - \Sigma m \Delta H_f^\circ(\text{réactifs})$$

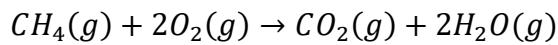
m et n sont les coefficients stœchiométriques respectifs pour chaque réactif(s) et produit(s) dans l'équation chimique de la réaction.

#### Exercice

1. Déterminer l'enthalpie standard de la réaction pour la combustion complète du méthane

#### Etapes de résolution :

1. Ecrire l'équation chimique équilibrée de la réaction, toutes les espèces étant dans leurs états standards.



2. Déterminer la somme des enthalpies de formation des réactifs.

$$CH_4 = -17,8 \text{ kcal} \times mol^{-1}$$

$$O_2 = 0 \text{ kcal} \times mol^{-1} (\text{un élément dans son état standard est défini comme } 0)$$

$$\Sigma n \Delta H_f^\circ(\text{réactifs}) = (-17,8 + 2 \times 0) \text{ kcal} \times mol^{-1} = -17,8 \text{ kcal} \times mol^{-1}$$

3. Déterminez la somme des enthalpies de formation des produits.

$$CO_2(g) = -93,9 \text{ kcal} \times mol^{-1}$$

$$H_2O(g) = -57,8 \text{ kcal} \times mol^{-1}$$

$$\Sigma n \Delta H_f^\circ(\text{produits}) = (-93,9 + 2 \times (-57,8)) \text{ kcal} \times mol^{-1} = -209,5 \text{ kcal} \times mol^{-1}$$

4. Soustraire l'enthalpie des réactifs de celle des produits.

$$\Delta H_{rx}^\circ = \Sigma n \Delta H_f^\circ(\text{produits}) - \Sigma n \Delta H_f^\circ(\text{réactifs})$$

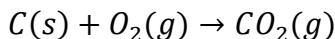
$$\Delta H_{rx}^\circ = -209,5 \text{ kcal} \times mol^{-1} - (-17,8 \text{ kcal} \times mol^{-1}) = -191,7 \text{ kcal} \times mol^{-1}$$

### - Détermination indirecte de chaleur de réaction

Les enthalpies standard de formation connues peuvent également être utilisées pour déterminer des enthalpies standard de formation inconnues pour d'autres composés dont les enthalpies de formation sont difficiles à mesurer directement.

#### Exemple :

Considérons la réaction du carbone avec l'oxygène pour former du dioxyde de carbone;



L'enthalpie standard de formation de cette réaction peut être mesurée dans un calorimètre, mais la réaction a tendance à produire un mélange du monoxyde de carbone et du dioxyde de carbone. Ainsi, le résultat ne serait pas applicable à la formation de  $CO_2$  seule. L'enthalpie standard de formation pour le dioxyde de carbone peut être déterminée en appliquant les propriétés d'une fonction d'état. L'enthalpie étant une fonction d'état, sa valeur dépend des états initial et final indépendamment du trajet suivi. Ainsi, l'enthalpie de formation du  $CO_2$  est la même que celui-ci se forme en une seule étape ou en deux étapes. La valeur de l'enthalpie de formation de  $CO_2$  (g) directement à partir de C(s) est la même que sa valeur lors de sa formation en deux étapes: (1) formation de CO à partir de C(s), (2) formation du  $CO_2$  à partir de la combustion du CO avec de l'oxygène. Donc, l'enthalpie standard de la formation pour le  $CO_2$  peut alors être obtenue en additionnant l'enthalpie standard de formation pour le CO (étape 1) et l'enthalpie standard de combustion du CO (étape 2).

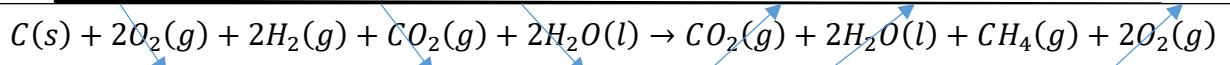
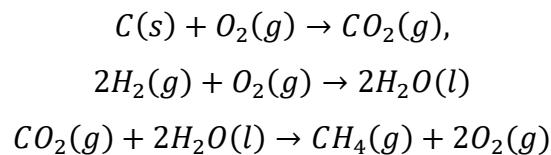
1 <sup>ère</sup> étape	$C(s) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightarrow CO(g)$	$\Delta H_f^\circ = -26,4 \text{ kcal.mol}^{-1}$
2 <sup>ème</sup> étape	$CO(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightarrow CO_2(g)$	$\Delta H_f^\circ = -67,6 \text{ kcal.mol}^{-1}$
Equation globale	$C(s) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g)$	$\Delta H_{Comb}^\circ = -94.0 \text{ kcal.mol}^{-1}$

Cette approche de sommation pour la détermination de l'enthalpie standard est connue sous le nom de la loi de Hess. La loi de Hess permet de calculer la variation d'enthalpie pour une réaction chimique quand elle ne peut pas être mesurée directement. La déclaration exacte de la loi de Hess, également connue sous le nom de loi de la sommation de la chaleur. Celle-ci s'énonce de la manière suivante : « La variation d'enthalpie total au cours d'une réaction chimique est le même que la réaction se déroule en une ou plusieurs étapes [6].

**Exemple 2:** Déterminer la chaleur de formation standard du méthane ( $CH_4$ ) en utilisant la loi de Hess, compte tenu des enthalpies standard de formation suivantes pour les réactions:

1. $C(s) + O_2(g) \rightarrow CO(g)$	$\Delta H_f^\circ = -94,0 \text{ kcal.mol}^{-1}$
2. $H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightarrow H_2O(l)$	$\Delta H_f^\circ = -68,3 \text{ kcal.mol}^{-1}$
3. $CH_4(g) + 2O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + 2H_2O(l)$	$\Delta H_{Comb}^\circ = -212.7 \text{ kcal.mol}^{-1}$

- Ecrire l'équation chimique de la formation de méthane à partir de ses éléments aux états standards.  $C(s) + 2H_2(g) \rightarrow CH_4(g)$
- Réarranger les équations données de manière à ce que leur addition puisse donner l'équation chimique de la formation du méthane. En observant les équations données, l'on constate que :
  - Dans l'équation (1), le carbone est réactif. L'équation reste inchangée. Son enthalpie reste inchangée.
  - Dans l'équation (2), l'hydrogène est un réactif. Puisque la formation du méthane nécessite deux moles d'hydrogène, l'équation doit être multipliée par deux.  $2H_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2H_2O(l)$ . L'enthalpie de réaction doit être multipliée par deux car l'enthalpie est une variable extensive.
  - Dans l'équation (3), le méthane est un réactif alors qu'il devrait être un produit de la réaction. La réaction doit être inversée.  $CO_2(g) + 2H_2O(l) \rightarrow CH_4(g) + 2O_2(g)$ . L'enthalpie de la réaction devient positive.
- Additionnez les trois équations.



**Equation globale:**  $C(s) + 2H_2(g) \rightarrow CH_4(g)$

- Calculer l'enthalpie standard de formation du méthane en additionnant les enthalpies des réactions réarrangées pour donner l'équation de l'enthalpie standard de formation de méthane.
  - $\Delta H_f^\circ$  pour l'équation (1) est inchangée =  $-94,0 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$
  - $\Delta H_f^\circ$  pour l'équation (2) est multiplié par deux puisque l'équation a été multipliée par 2 =  $2 \times (-68,3) \text{ kcal} \times \text{mol}^{-1} = -136,6 \text{ kcal} \times \text{mol}^{-1}$
  - Le signe de  $\Delta H_{\text{comb}}^\circ$  pour l'équation (3) est inversé car l'équation est inversée  
=  $+212,7 \text{ kcal} \times \text{mol}^{-1}$

$$\Delta H_f^\circ = (-94 - 136,6 + 212,7) \text{ kcal} \times \text{mol}^{-1} = -17,9 \text{ kcal} \times \text{mol}^{-1}$$

### 1.6.3 Enthalpie standard de liaison

L'enthalpie de liaison ou énergie de liaison, est la mesure de la force d'une liaison chimique [5]. Celle-ci est la valeur moyenne des énergies de dissociation des liaisons en phase gazeuse pour toutes les liaisons du même type dans la même espèce chimique et se calcule pour des molécules en phase gazeuse. Elle est l'énergie standard requise pour rompre une liaison

spécifique dans celles-ci et dépend de l'environnement moléculaire entourant la liaison. Ses valeurs généralement données pour un type particulier de liaison chimique sont des valeurs moyennes sur des environnements différents.

Exemple : Dans la molécule d'eau, les énergies de dissociation de la première et de la deuxième liaison O-H sont respectivement de 120 et de 101 kcal.mol<sup>-1</sup> à 298K. L'énergie de liaison pour les liaisons O-H dans la molécule d'eau est la moyenne des énergies de dissociation des liaisons pour les deux liaisons O-H.

$$\Delta H_{liaison} = \frac{\Sigma \Delta H_{liaisons}}{nombre\ de\ liaisons} = \frac{120\ kcal.\ mol^{-1} + 101\ kcal.\ mol^{-1}}{2\ liaisons}$$

$$= 110,5\ kcal.\ mol^{-1}$$

Les énergies de liaison sont toujours positives car il faut fournir de l'énergie pour rompre une liaison. L'énergie nécessaire pour former une liaison est toujours négative car celle-ci est libérée lorsque les liaisons se forment. L'énergie nécessaire pour former une liaison spécifique est la valeur négative de l'énergie de liaison pour la même liaison. Ceci est lié au fait que la formation et la dissociation d'une liaison sont deux processus inverses qui doivent avoir des enthalpies de signes contraires. La variation d'enthalpie au cours d'une réaction chimique ( $\Delta H_{rx}$ ) peut être calculée en appliquant la formule suivante.

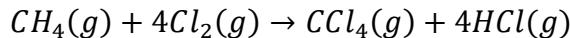
$$\Delta H_{rx} = \Sigma \Delta H_{liaisons\ rompues} - \Sigma \Delta H_{liaisons\ formées}$$

Table 2 Les enthalpies de liaisons de quelques liaisons chimiques en kcal/mol [5]

Bond	Bond Energy	Bond	Bond Energy	Bond	Bond Energy
C—H	98.7	H—F	135.5	C=C	146.8
C—C	83.2	H—Cl	103.0	C≡C	200.5
C—N	70.0	H—Br	87.5	C=O	213.0
C—O	85.6	H—I	71.5	C=S	114.0
C—F	115.9	O—H	110.7	N=N	99.9
C—Cl	78.4	O—O	34.9	N=O	145.1
C—Br	66.0	S—H	81.0	N≡N	224.9
C—I	57.4	S—S	63.6	O=O	118.3
C—S	61.9	F—F	37.0		
N—H	81.0	Cl—Cl	57.8		
N—N	39.0	Br—Br	46.1		
N—O	48.0	I—I	36.1		

**Exemple:** Etant donné que le méthane réagit avec le chlore gazeux pour former du carbone tétrachlorure ( $CCl_4$ ) et de l'acide chlorhydrique, calculer l'enthalpie de cette réaction en vous servant des enthalpies de liaisons.

a. Écrire l'équation chimique équilibrée de la réaction:



b. Déterminer le nombre de liaisons rompues et le nombre de liaisons formées au cours de la réaction.

Liaisons rompues = 4 Liaisons C-H et 4 Liaisons Cl-Cl

Liaisons formées= 4 Liaisons C-Cl et 4 Liaisons H-Cl

c. Déterminer les énergies de liaison pour les liaisons rompues dans la réaction.

$$4 \text{ liaisons } C - H = 4 \times 98,7 \text{ kcal.mol}^{-1} = 394,8 \text{ kcal.mol}^{-1}$$

$$4 \text{ liaisons } Cl - Cl = 4 \times 57,8 \text{ kcal.mol}^{-1} = 231,2 \text{ kcal.mol}^{-1}$$

$$\begin{aligned} \text{Somme des énergies de liaisons rompues} &= 394,8 \text{ kcal.mol}^{-1} + 231,2 \text{ kcal.mol}^{-1} \\ &= 626 \text{ kcal.mol}^{-1} \end{aligned}$$

4. Déterminer les énergies de liaison pour les liaisons formées dans la réaction.

$$4 \text{ liaisons } C - Cl = 4 \times 78,4 \text{ kcal.mol}^{-1} = 313,6 \text{ kcal.mol}^{-1}$$

$$4 \text{ liaisons } H - Cl = 4 \times 103 \text{ kcal.mol}^{-1} = 412 \text{ kcal.mol}^{-1}$$

$$\begin{aligned} \text{Somme des énergies de liaisons formées} &= 313,6 \text{ kcal.mol}^{-1} + 412 \text{ kcal.mol}^{-1} \\ &= 725,6 \text{ kcal.mol}^{-1} \end{aligned}$$

5. Soustraire la somme des énergies des liaisons formées de la somme des énergies de liaisons rompues.

$$\Delta H_{rx} = \Sigma \Delta H_{liaisons rompues} - \Sigma \Delta H_{liaisons formées}$$

$$\Delta H_{rx} = 626 \text{ kcal.mol}^{-1} - 725,6 \text{ kcal.mol}^{-1}$$

$$\Delta H_{rx} = -99,6 \text{ kcal.mol}^{-1}$$

### Remarque:

L'enthalpie standard à une température différente de 25°C peut être déterminée par la loi de Kirchhoff.

$$\Delta_r H^0' = \Delta_r H^0 + \Delta_r C_p \times \Delta T$$

$$\Delta_r C_p = \sum_{\text{Produits}} nC_{p,m}(\text{produits}) - \sum_{\text{Réactifs}} mC_{p,m}(\text{réactifs})$$

$\Delta_r C_p$  est la différence entre les sommes pondérées des capacités molaires des produits et des réactifs.

## 1.7 Deuxième principe de la thermodynamique

La thermodynamique et la thermochimie sont très importantes dans les domaines de la chimie et de l'ingénierie car elles servent à déterminer la spontanéité d'une réaction chimique et à indiquer ses conditions de réalisation [5].

En règle générale, les réactions exothermiques ( $\Delta H < 0$ ) sont complètes et irréversibles ; ce qui fait de la variation d'enthalpie de la réaction ( $\Delta H_r$ ) l'une des caractéristiques thermodynamiques très importantes à considérer pour prédire la spontanéité d'une transformation ou d'une réaction chimique [6]. Selon une loi de la thermodynamique, tous les systèmes tendent vers un minimum d'énergie. En conséquence, l'évolution des réactions chimiques peut être prédictive en comparant des contenus énergétiques (enthalpies) des produits et des réactifs. La formation plus ou moins accrue des produits sera conditionnée par la possibilité d'atteindre un plus bas niveau d'énergie pour l'ensemble du système. Ceci montre que la  $\Delta H^\circ_r$  semble constituer un bon critère de prévision de la spontanéité d'une réaction.

Naturellement, bien des phénomènes peuvent avoir lieu spontanément alors que  $\Delta H > 0$  (phénomènes endothermiques). Par exemple, certains sels se dissolvent dans l'eau en causant un refroidissement ( $NH_4NO_3$  par exemple), l'eau bout spontanément à 100 °C malgré une  $\Delta H > 0$ . Puisque certaines réactions peuvent se produire spontanément même si  $\Delta H > 0$ , ceci témoigne que la préiction de la spontanéité des phénomènes physicochimiques basée uniquement sur la valeur de l'enthalpie est lacunaire. En conséquence, un autre critère qui pourrait prédire correctement la spontanéité des réactions est très nécessaire.

### 1.7.1 Notion d'entropie

L'entropie ( $S$ ) est une propriété thermodynamique d'un système liée à son caractère aléatoire ou à son désordre [1]. En conséquence, si le désordre dans un système est élevé, l'entropie est également élevée. L'entropie est aussi une fonction d'état.

Voici quelques exemples de phénomènes physicochimiques qui illustrent l'une augmentation de l'entropie. La fusion des solides, la vaporisation des solides ou liquides, la dissolution des solides ou liquides dans un solvant, une réaction chimique s'accompagnant d'une augmentation du nombre de molécules de gaz, le chauffage d'une substance chimique car l'augmentation de la température s'accompagne d'une augmentation des mouvements atomiques, ioniques ou moléculaires.

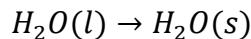
Etant donné qu'il n'est pas possible d'utiliser la variation d'enthalpie ( $\Delta H$ ) comme le seul critère de spontanéité d'une transformation physicochimique, il est possible de pallier ce problème en utilisant la tendance qu'a la transformation à évoluer vers un désordre croissant

$(\Delta S > 0)$  comme seul critère de spontanéité à condition de prendre en considération la variation de l'entropie totale ou variation de l'entropie de l'univers qui est la somme de la variation d'entropie du système et celle du milieu extérieur.

$$\Delta S_{total} = \Delta S_{univ} = \Delta S_{système} + \Delta S_{extérieur}$$

### 1.7.2 Enoncé de la deuxième loi de la thermodynamique

Selon la deuxième loi de la thermodynamique, tous les processus spontanés ou naturels augmentent l'entropie de l'univers. Dans un processus spontané, la variation de l'entropie totale est supérieure à zéro. Une transformation qui entraîne une augmentation de l'entropie à la fois du système et du milieu extérieur est spontanée alors que celle qui diminue l'entropie du système et du milieu extérieur, est non spontanée. Malgré les affirmations précédentes, les entropies du système et du milieu extérieur ne sont pas toujours toutes positives. Par exemple, si l'eau congèle à  $-15^{\circ}\text{C}$ , l'équation de la transformation peut être écrite de la manière suivante :



En comparant les deux états physiques de l'eau, l'on peut conclure que la glace (solide) est plus ordonnée que l'eau liquide. En conséquence, son entropie est inférieure à celle de l'eau liquide. La variation de l'entropie du système se calcule à l'aide de la formule suivante :

$$\Delta S_{syst} = S_{produits \ (glace)} - S_{réactifs \ (eau \ liquide)}$$

Puisque la glace (produit) est plus ordonnée, son entropie est inférieure à celle de l'eau liquide (réactif). Ainsi, l'entropie de congélation de l'eau liquide devient inférieure à zéro ( $\Delta S_{sys} < 0$ ). La congélation de l'eau s'accompagne d'un dégagement de chaleur appelée chaleur de fusion. Cette chaleur est absorbée par le milieu extérieur et accroît l'entropie de celui-ci ( $\Delta S_{ext} > 0$ ). La variation d'entropie totale,  $\Delta S_{univ}$  est supérieure à zéro, ce qui fait que le processus global soit spontané.

### 1.7.3 Quantification de la variation l'entropie ( $\Delta S$ ) d'un système

La quantification numérique de la variation de l'entropie est très importante dans la prédiction des processus physicochimiques. Pour que cette quantification soit possible, il faut d'abord établir une relation entre la variation d'entropie d'un système,  $\Delta S$ , et la quantité de chaleur,  $Q_{rév}$ , qui est échangée de façon réversible entre le système et le milieu extérieur, à la température absolue  $T$ . Cette relation est exprimée par l'équation suivante :

$$\Delta S = \frac{Q_{rév}}{T}$$

Cette équation s'explique par le fait qu'une augmentation de la chaleur accroît le mouvement aléatoire des atomes et des molécules d'une substance. En conséquence, cet accroissement du mouvement atomique et moléculaire s'accompagne d'une dispersion plus accrue de l'énergie,

du désordre atomique et/ou moléculaire et d'une augmentation de l'entropie de la substance. L'augmentation de la chaleur affecte l'entropie ou le désordre de toutes les substances chimiques dans tous leurs états physiques (solide, liquide gazeux). L'importance du désordre est d'autant plus élevée que la quantité de chaleur échangée est élevée. La  $\Delta S$  est donc directement proportionnelle à  $Q_{\text{rév}}$ . Par contre, la relation inverse entre  $\Delta S$  et la température exprime le fait qu'une élévation de température produit plus de désordre dans un système très ordonné que dans un système très désordonné. D'autre part, la quantité de chaleur échangée est proportionnelle à la température à laquelle s'effectue cet échange. Plus la quantité de chaleur augmente, plus la température augmente.

$$\mathbf{T}\Delta\mathbf{S} = \mathbf{Q}_{\text{rév}}$$

$$\Delta S^\circ = \sum_{\text{Produits}} nS_m^\circ(\text{produits}) - \sum_{\text{Réactifs}} mS_m^\circ(\text{réactifs})$$

#### 1.7.4 Le troisième principe de la thermodynamique

Selon le deuxième principe de la thermodynamique, une diminution de la température décroît le désordre du système. En conséquence, si une molécule est à la température de zéro absolu, tous les mouvements des atomes sont neutralisés et il n'y a pas de désordre thermique. En plus, pour des substances parfaitement cristallines, chaque atome est positionné à un endroit bien précis. Il n'y a pas de désordre spatial non plus. En conclusion, à  $T=0$ , l'entropie est nulle. Le troisième principe de la thermodynamique s'énonce de la manière suivante :

L'entropie d'un corps parfaitement cristallin est nulle à  $T=0$ .

#### 1.7.5 L'énergie libre et la variation d'énergie libre

Considérant les explications précédentes, la variation de l'entropie de l'univers ( $\Delta S_{\text{Univ}}$ ) constitue un critère important dans la prédiction des processus physicochimiques. Malheureusement, il est difficile de l'appliquer, parce qu'il exige de considérer des interactions complexes entre le système et le milieu extérieur. Pour rendre la tâche plus simple, une nouvelle fonction thermodynamique qui servirait de critère de spontanéité, fondé uniquement sur le système et indépendant du milieu extérieur serait beaucoup plus commode.

Dans tout processus physicochimique s'effectuant à une température et à une pression constantes, et dont le travail ne fait intervenir que la pression et le volume, la variation de l'entropie du système est égale à la quantité de chaleur échangée. Par conséquent,  $\Delta H_{\text{sys}} = Q_p$ . Le système physicochimique échange de la chaleur avec le milieu extérieur car celui-ci s'effectue à une température constante et  $Q_{\text{ext}} = -Q_p = -\Delta H_{\text{sys}}$ .

Cette valeur peut être utilisée pour évaluer  $\Delta S_{\text{ext}}$ .

$$\begin{aligned}\Delta S_{ext} &= \frac{Q_{ext}}{T} = -\frac{\Delta H_{syst}}{T} & T\Delta S_{univ} &= T\Delta S_{sys} - \Delta H_{syst} \\ \Delta S_{ext} &= \frac{Q_{ext}}{T} = -\frac{\Delta H_{syst}}{T} & T\Delta S_{univ} &= -(\Delta H_{syst} - T\Delta S_{sys}) \\ \Delta S_{univ} &= \Delta S_{sys} + \Delta S_{ext} & -T\Delta S_{univ} &= \Delta H_{syst} - T\Delta S_{sys} \\ \Delta S_{univ} &= \Delta S_{sys} - \frac{\Delta H_{syst}}{T}\end{aligned}$$

Cette équation est importante : (a) elle relie  $\Delta S_{univ}$ , un paramètre inaccessible, à deux quantités accessibles,  $\Delta H_{syst}$  et  $-T\Delta S_{sys}$ , entièrement fondées sur le système lui-même. (b) Elle simplifie la tâche de prédiction des phénomènes physicochimiques car celle-ci peut être maintenant faite sans tenir compte du milieu extérieur.

Le terme de gauche définit nouvelle fonction thermodynamique qui est égale à la variation d'une fonction appelée énergie libre de Gibbs ( $G$ ) donnée par l'équation suivante.

$$\Delta G = -T\Delta S_{univ} \quad (1.8)$$

Cette équation peut être écrite autrement en tenant compte des paramètres relatifs uniquement au système.

$$\Delta G_{syst} = \Delta H_{syst} - T\Delta S_{sys}$$

ou simplement

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (1.9)$$

Puisque la variation de l'entropie de l'univers doit être supérieure à zéro pour un processus spontané,

$$\Delta G = -T\Delta S_{univ} < 0 \quad (1.10)$$

Les conclusions suivantes peuvent être émises pour prédire la spontanéité d'un processus physicochimique.

- Si  $\Delta G < 0$  (négative), le processus est spontané.
- Si  $\Delta G > 0$  (positive), le processus est non spontané.
- Si  $\Delta G = 0$ , ni le processus direct ni le processus inverse ne sont favorisés; il n'y a pas de transformation globale, et le processus est à l'équilibre.

### 1.7.6 L'énergie libre des réactions

La variation d'énergie libre de Gibbs accompagnant le déroulement d'une réaction chimique est dite énergie de libre Gibbs de réaction. On distingue l'énergie libre de Gibbs de réaction dans les conditions standard et sa valeur dans d'autres conditions. L'énergie de Gibbs standard de réaction,  $\Delta G^\circ$ , est la différence en termes d'énergie de Gibbs molaires standard des produits et des réactifs affectées des coefficients stœchiométriques ( $m$  et  $n$ ) de l'équation chimique.

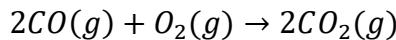
$$\Delta G^\circ = \sum_{\text{Produits}} nG_m^\circ(\text{produits}) - \sum_{\text{Réactifs}} mG_m^\circ(\text{réactifs})$$

Malheureusement, on ne peut pas calculer l'énergie libre de Gibbs standard de réaction à partir des énergies de Gibbs molaires standard elles-mêmes, car elles ne sont pas connues. Une méthode consiste à faire le calcul à partir des enthalpies et entropies standard de réaction.

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (1.11)$$

### Exemple

1. Calculer l'énergie libre de Gibbs standard de la réaction



### Résolution

$$\begin{aligned} \Delta rG^0 &= 2\Delta_f G^0(CO_2, g) - \{2\Delta_f G^0(CO, g) + \Delta_f G^0(O_2, g)\} \\ &= 2 \text{ mol} \times (-394 \text{ kJ.mol}^{-1}) - \{2 \text{ mol} \times (-137 \text{ kJ.mol}^{-1}) + 0\} = -514 \text{ kJ} \end{aligned}$$

### 1.7.7 La variation d'énergie libre et l'équilibre

Dans un processus en équilibre, il n'y a aucune transformation globale, parce qu'un processus direct et un processus inverse se produisent à la même vitesse et  $\Delta G = 0$ .  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S = 0$  et  $\Delta H = T\Delta S$ . A la température d'équilibre, on peut utiliser cette expression pour déterminer  $\Delta H$  à partir d'une valeur de  $\Delta S$ , ou  $\Delta S$  à partir d'une valeur de  $\Delta H$ .

### 1.7.8 La relation entre $\Delta G^\circ$ et la constante d'équilibre ( $K_{\text{éq}}$ )

Le quotient réactionnel d'une réaction du type  $aA(g) + bB(g) \rightleftharpoons cC(g) + dD(g)$  est donné par la relation :

$$Q = \frac{\frac{p_C^c}{p^0} * \frac{p_D^d}{p^0}}{\frac{p_A^a}{p^0} * \frac{p_B^b}{p^0}}$$

$a_J = \frac{p_J}{p^0}$  = activité  $p_J$  = pression partielle du gaz J

$$Q = \frac{a_C^c * a_D^d}{a_A^a * a_B^b}$$

A l'équilibre,  $Q_{\text{éq}}$  devient :

$$Q = K = \left( \frac{a_C^c * a_D^d}{a_A^a * a_B^b} \right)_{\text{éq}}$$

Pour les gaz parfaits,  $a_J = \frac{p_J}{p^0}$

Pour les liquides et solides purs,  $a_J = 1$

Pour les solutés à faibles concentrations,  $a_J = \frac{[J]}{1 \text{ mol.L}^{-1}}$

### 1.7.9 Variation de $\Delta G$ avec la composition

L'utilisation d'un quotient réactionnel pour exprimer la composition d'un mélange réactionnel et de la constante d'équilibre pour des réactions à l'équilibre se justifie par la relation entre  $\Delta G$  et  $\Delta G^0$ .

$$G_m = G_m^0 + RT \ln \frac{p}{p^0} \quad (1.12)$$

$$G_m = G_m^0 + RT \ln a \quad (1.13)$$

$$a = \frac{p}{p^0} \quad (1.14)$$

Si le gaz est dans les conditions standards de 1 bar,  $G_m = G_m^0$

La relation entre G, H et S est donnée par :

$$G = H - TS \quad (1.15)$$

Une variation infinitésimale de G, H, et S donne l'expression

$$dG = dH - TdS$$

$$H = U + pV$$

$$dH = d(U + pV) = dU + pdV + Vdp$$

$$dU = dq + dw \text{ car } U = Q + W$$

$$dG = dH - TdS$$

$$dG = (dQ + dW) + (pdV + Vdp) - TdS$$

$$dQ = TdS$$

$$dW = -pdV$$

$$dG = (dQ + dW) + (pdV + Vdp) - TdS$$

$$dG = TdS - pdV + pdV + Vdp - TdS$$

$$dG = (TdS - pdV) + (pdV + Vdp) - TdS$$

$$dG = Vdp$$

Pour un échantillon incompressible dont le volume est indépendant de la pression,

$$\Delta G = V\Delta p \quad (1.16)$$

Pour une variation finie de la pression de  $P_i$  à  $P_f$ :

Pour un gaz parfait,

$$\int_{G_0}^{G_f} dG = \int_{p_0}^{p_f} Vdp$$

Or

$$PV = nRT \Rightarrow V = \frac{nRT}{P}$$

$$\begin{aligned}
\int_{G_0}^{G_f} dG &= \int_{p_0}^{p_f} V dp = nRT \int_{p_0}^{p_f} \frac{dp}{p} \\
G_f - G_0 &= nRT \left( \ln p_f - \ln p_0 \right) = nRT \ln \frac{p_f}{p_0} \\
\Delta G &= nRT \ln \frac{p_f}{p_0}
\end{aligned} \tag{1.17}$$

Pour  $p_i = p_0$ ,  $G = G^0$ , et pour  $p_f = p$ , l'énergie de Gibbs est  $G$ ,  $\Delta G = G - G^0$

$$\Delta G = G - G^0 = nRT \ln \frac{p}{p_0} \tag{1.18}$$

En divisant aux membres de l'équation molaire par  $n$ ,

$$\begin{aligned}
\frac{\Delta G}{n} &= \frac{G - G^0}{n} = RT \ln \frac{p}{p_0} \\
\Delta G &= G_m - G_m^0 = RT \ln \frac{p}{p^0} \\
G_m &= G_m^0 + RT \ln \frac{p}{p^0}
\end{aligned} \tag{1.19}$$

Exemple : Soit la réaction du type :

$$\begin{aligned}
A(g) + 2B(g) &\rightarrow 3C(g) \\
\Delta G &= 3G_m - \{G_m(A) + 2G_m(B)\} \\
\Delta G^\circ &= \sum_{\text{Produits}} nG_m^\circ(\text{produits}) - \sum_{\text{Réactifs}} nG_m^\circ(\text{réactifs}) \\
\Delta G &= \sum_{\text{Produits}} nG_m(\text{produits}) - \sum_{\text{Réactifs}} nG_m(\text{réactifs}) \\
G_m &= G_m^0 + RT \ln a_J \\
\Delta G &= 3(G_m^0(C) + RT \ln a_C) - \{(G_m^0(A) + RT \ln a_A) + 2(G_m^0(B) + RT \ln a_B)\} \\
\Delta G &= 3(G_m^0(C) + RT \ln a_C) - \{(G_m^0(A) + RT \ln a_A) + 2(G_m^0(B) + RT \ln a_B)\} \\
\Delta G &= 3G_m^0(C) - \{(G_m^0(A) + G_m^0(B)) + RT \{3 \ln a_C - \ln a_A - 2 \ln a_{AB}\}\} \\
\Delta G^0 &= 3G_m^0(C) - \{(G_m^0(A) + G_m^0(B))\} \\
RT \{3 \ln a_C - \ln a_A - 2 \ln a_B\} &= RT \ln \frac{a_C^3}{a_A * a_B^2} = RT \ln Q \\
\Delta G &= \Delta G^0 + RT \ln Q
\end{aligned} \tag{1.20}$$

### 1.7.10 Réactions à l'équilibre

L'équation ci-haut est très importante en thermodynamique chimique car elle permet de montrer la relation entre l'énergie libre de Gibbs standard de la réaction et la constante d'équilibre. Ainsi, lorsqu'une réaction aura atteint l'équilibre,  $\Delta G = 0$ , et  $Q = K$ .

$$\begin{aligned} 0 &= \Delta G^0 + RT \ln K \Rightarrow \Delta G^0 = -RT \ln K \\ -\frac{\Delta G^0}{RT} &= \ln K \\ K &= e^{-\frac{\Delta G^0}{RT}} \end{aligned} \tag{1.21}$$

Cette équation est très importante car elle permet de prévoir la constante d'équilibre. Elle peut également être utilisée pour mesurer  $\Delta G^0$  d'une réaction à la suite d'une détermination expérimentale de la constante d'équilibre de la réaction.

#### Exercice

Calculer la constante d'équilibre de la réaction :



$$\ln K = -\frac{\Delta r G^0}{RT}, R=8,3145 \text{ J/K.mol}$$

Solution

L'énergie libre de Gibbs standard de la réaction est :

$$\begin{aligned} \Delta r G^0 &= 2\Delta_f G^0(HI, g) = 2 * (1,70 \text{ kJ.mol}^{-1}) = +3,40 \text{ kJ.mol}^{-1} \\ \ln K &= \frac{3,4 \times 10^3 \text{ J.mol}^{-1}}{8,3145 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1} \times 298K} = -1.37 \\ K &= e^{-1.37} = 0,25 \end{aligned}$$

A l'équilibre, les pressions partielles de l'hydrogène et de l'iodure d'hydrogène répondent à la relation :  $\frac{p_{HI}^2}{p_{H_2}} = 0,25$

Sachant que  $p^0 = 1 \text{ bar}$ , à l'équilibre, on a :  $p_{HI}^2 = 0,25 \times p_{H_2}$

2. Calculer la constante d'équilibre de la réaction :  $N_2 + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$  à  $25^\circ\text{C}$ .  $G^0(2NH_3, g) = -16,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$

N.B : L'énergie standard de Gibbs pour les éléments ou molécules à l'état standard est nulle.

### 1.7.11 Effet des modifications des conditions réactionnelles sur les équilibres

- **Influence d'un catalyseur**

La présence d'un catalyseur ne modifie pas la constante d'équilibre d'une réaction car la valeur de  $K_{\text{éq}}$  est déterminée par  $\Delta_r G^0$ , qui représente la différence entre les énergies libres de Gibbs

standard des produits et des réactifs et dont la valeur est toujours la même, quelle que soit la façon de conduire la réaction. Par conséquent, même si la présence d'un catalyseur peut accélérer une réaction en ouvrant un trajet différent entre les réactifs et les produits, il n'y a aucun effet sur  $\Delta_r G^0$  et par conséquent aucun effet sur  $K_{\text{éq}}$ . En conséquence, la composition à l'équilibre d'un mélange réactionnel est indépendante de la présence d'un catalyseur.

### - Influence de la température

La constante d'équilibre change avec la température. L'influence de la température peut être évaluée si on applique l'équation suivante :

$$\Delta_r G^0 = \Delta_r H^0 - T \Delta_r S^0$$

Il faudra admettre que  $\Delta_r H^0$  est indépendante de la température.

Pour une température  $T_1$ ,

$$\begin{aligned} \Delta G^0 &= \Delta H^\circ - T_1 \Delta S^0 \\ \ln K_1 &= - \frac{\Delta H^\circ - T_1 \Delta S^0}{RT_1} = - \frac{\Delta H^\circ}{RT_1} + \frac{\Delta S^0}{R} \end{aligned}$$

Pour une autre température  $T_2$ ,

$$\begin{aligned} \Delta G^0 &= \Delta H^\circ - T_2 \Delta S^0 \\ \ln K_2 &= - \frac{\Delta H^\circ - T_2 \Delta S^0}{RT_2} = - \frac{\Delta H^\circ}{RT_2} + \frac{\Delta S^0}{R} \\ \ln K_1 - \ln K_2 &= - \frac{\Delta H^\circ}{RT_1} + \frac{\Delta S^0}{R} + \frac{\Delta H^\circ}{RT_2} - \frac{\Delta S^0}{R} \\ \ln \frac{K_2}{K_1} &= \frac{\Delta H^\circ}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \end{aligned}$$

Et par réarrangement,

$$\ln K_2 = \ln K_1 + \frac{\Delta_r H^0}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (1.22)$$

Cette équation est appelée équation de Van't Hoff.

Si  $T_2 > T_1$ , le terme entre parenthèses est  $> 0$ . Si  $\Delta_r H^0 > 0$ , (réaction endothermique),  $K_2 > K_1$ . Ainsi, la constante d'équilibre d'une réaction endothermique augmente avec la température. Au contraire, la constante d'équilibre d'une réaction exothermique diminue lorsque la température augmente. Les deux conclusions confirment le principe de Le Chatelier : « Lorsqu'un système en équilibre est soumis à une variation, la composition du système se modifie de façon à minimiser l'effet de cette variation ».

Une diminution de température favorise une réaction endothermique, car la chaleur libérée tend à s'opposer à la baisse de température. Une augmentation de température favorise une réaction endothermique, car la chaleur absorbée tend à s'opposer à l'élévation de température.

#### - **Influence de la pression**

La valeur de  $\Delta_r G^0$  dépend des valeurs des énergies de Gibbs standard des produits et des réactifs. Elle ne dépend donc pas de la pression.  $\ln K_{\text{éq}}$  étant proportionnel à  $\Delta_r G^0$ ,  $K_{\text{éq}}$  devient lui aussi indépendant de la pression. L'influence d'une augmentation de pression sur une réaction en phase gazeuse en équilibre est régie par la loi suivante : « Quand on comprime un système en équilibre, la composition à l'équilibre de la phase gazeuse s'ajustera de façon à réduire le nombre de molécules de la phase gazeuse ». Cet énoncé est un cas particulier du principe de Le Chatelier.

## Chapitre 2. CINETIQUE CHIMIQUE

### 2.1 Objectifs du chapitre

A la fin de ce chapitre, l'étudiant(e) devra être capable de (d'):

- Déterminer les vitesses moyenne et instantanée d'une réaction chimique.
- Déterminer la loi de vitesse et l'ordre d'une réaction.
- Déterminer les lois de vitesse intégrées et classer les réactions en différents ordres.
- Indiquer les facteurs influençant la vitesse des réactions chimiques.

### 2.2 Bref description du chapitre

Etant donné que le présent chapitre vise à familiariser l'étudiant aux concepts de la cinétique chimique, la détermination des vitesses moyenne et instantanée d'une réaction chimique seront abordées. Seront abordés ensuite la détermination de la loi de vitesse, les ordres des réactions et les lois de vitesse intégrées. Enfin, les facteurs influençant la vitesse des réactions chimiques seront passés en revue.

### 2.3 Introduction

Les applications de la chimie sont largement centrées sur les réactions chimiques. En conséquence, la valorisation d'une réaction nécessite la connaissance de plusieurs de ses caractéristiques, notamment sa stœchiométrie, son énergie et sa vitesse.

- Au point de vue stœchiométrique, une réaction est définie par ses réactifs et produits dont la nature doit être étudiée par expérimentation. Lorsque les réactifs et les produits sont connus avec exactitude, l'équation de la réaction peut être écrite et équilibrée. A ce moment, les calculs stœchiométriques peuvent être effectués.
- Au point de vue énergétique, une autre caractéristique très importante pour une réaction est l'énergie libre de Gibbs qui définira la spontanéité ou non de la réaction. La spontanéité fait référence à la tendance inhérente du processus à se produire ; cependant, elle n'implique rien quant à la vitesse.

### 2.4 Différence entre la cinétique et la thermodynamique

En thermodynamique, la variation des fonctions d'état telles que l'énergie interne, l'enthalpie et l'entropie par exemple ne dépend que des états initial et final des processus physiques ou chimiques. Ainsi, la thermodynamique ne fournit aucune information sur les états intermédiaires intervenant dans le processus. Au contraire, l'étude de ces états intermédiaires est le sujet de base de la cinétique chimique. Puisque tout système non isolé qui n'a pas encore atteint l'équilibre change spontanément avec le temps, les études théorique et expérimentale de ces changements nécessitent la variable temps. Puisque l'évolution des changements des

paramètres physico-chimiques de ce système est étudiée en fonction du temps, la vitesse à laquelle s'accomplissent ces changements devient une autre caractéristique très importante dans l'étude des réactions chimiques.

## 2.5 Importance de la cinétique chimique

L'un des principaux usages de la cinétique chimique est l'étude du mécanisme de la réaction. Elle essaie d'étudier et de comprendre la série des étapes successives d'une réaction. La compréhension du mécanisme réactionnel nous permet de trouver des moyens de faciliter la réaction.

La cinétique chimique est également appliquée à l'optimisation des conditions des procédés chimiques comme dans la synthèse organique, dans les réactions d'analyse chimique, et dans la fabrication de produits chimiques.

Une autre utilisation pratique de la cinétique chimique est la détermination et le contrôle de la stabilité des produits commerciaux comme la forme galénique des produits pharmaceutiques, les aliments, les peintures, métaux,....

## 2.6 Vitesse de réaction

### 2.6.1 Vitesse moyenne

La cinétique chimique étudie la vitesse à laquelle les changements physicochimiques se produisent. La vitesse d'un processus physicochimique est la variation d'une certaine quantité du processus sur une période de temps choisi. Dans les réactions chimiques, la quantité qui change est la concentration d'un réactif ou d'un produit. Ceci conduit à définir la vitesse d'une réaction chimique comme étant la variation de concentration d'un réactif ou d'un produit par unité de temps. Pour des réactions représentées de la manière suivante,

Réactifs → Produits ou A → B ; la vitesse de la réaction A → B est représentée par la diminution du nombre de molécules de A et par l'augmentation du nombre de molécules de B en fonction du temps.

$$\text{vitesse moyenne} = -\frac{[A]_{\text{finale}} - [A]_{\text{initiale}}}{t_{\text{final}} - t_{\text{initial}}} = \frac{[B]_{\text{finale}} - [B]_{\text{initiale}}}{t_{\text{final}} - t_{\text{initial}}}$$

$\Delta[A]$  et  $\Delta[B]$  sont les variations des concentrations (en moles par litre) dans un intervalle de temps donné ( $\Delta t$ ). La valeur de  $\Delta[A]$  est négative car [A] diminue avec le temps.  $\Delta[A] = [A]_{\text{finale}} - [A]_{\text{initiale}} < 0$ .  $\Delta[A]$  doit être affectée d'un signe négatif car la vitesse est toujours positive.

$$\text{vitesse} = -\frac{\Delta[A]}{\Delta t} = \frac{\Delta[B]}{\Delta t} \quad (2.1)$$

De telles vitesses sont appelées des vitesses moyennes parce qu'elles sont des moyennes obtenues à partir de données prises durant un certain intervalle de temps  $\Delta t$ .

Généralisation :

$$\begin{aligned}
 & aA + bB \rightarrow cC + dD \\
 \text{vitesse} &= -\frac{1}{a} \frac{\Delta[A]}{\Delta t} = -\frac{1}{b} \frac{\Delta[B]}{\Delta t} = \frac{1}{c} \frac{\Delta[C]}{\Delta t} = \frac{1}{d} \frac{\Delta[D]}{\Delta t} \\
 \text{vitesse} &= \frac{1}{a} \left( -\frac{\Delta[A]}{\Delta t} \right) = \frac{1}{b} \left( -\frac{\Delta[B]}{\Delta t} \right) = \frac{1}{c} \left( \frac{\Delta[C]}{\Delta t} \right) = \frac{1}{d} \left( \frac{\Delta[D]}{\Delta t} \right) \\
 \text{vitesse} &= \frac{1}{a} V_A = \frac{1}{b} V_B = \frac{1}{c} V_C = \frac{1}{d} V_D
 \end{aligned} \tag{2.2}$$

$V_A$  et  $V_B$  sont des vitesses moyennes de disparition de A et B, alors que  $V_C$  et  $V_D$ , sont vitesses moyennes d'apparition de C et D.

### 2.6.2 La vitesse moyenne de réaction et la stœchiométrie

Contrairement aux réactions simples du type  $A \rightarrow B$ , les coefficients stœchiométriques doivent être pris en considération dans l'écriture des équations de vitesse. La réaction suivante :  $2A \rightarrow B$  exprime que deux moles de A disparaissent pour chaque mole de B formée. Pour exprimer cette différence stœchiométrique, la vitesse de cette réaction s'exprimera de la manière suivante :

$$\text{vitesse} = -\frac{1}{2} \frac{\Delta[A]}{\Delta t} = \frac{\Delta[B]}{\Delta t}$$

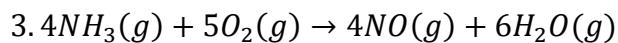
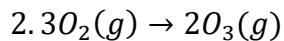
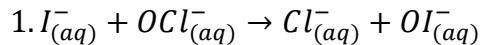
Pour des réactions beaucoup plus complexe du type,  $aA + bB \rightarrow cC + dD$ , la vitesse est donnée par :

$$\begin{aligned}
 \text{vitesse} &= -\frac{1}{a} \frac{\Delta[A]}{\Delta t} = -\frac{1}{b} \frac{\Delta[B]}{\Delta t} = \frac{1}{c} \frac{\Delta[C]}{\Delta t} = \frac{1}{d} \frac{\Delta[D]}{\Delta t} \\
 \text{vitesse} &= \frac{1}{a} v_a = \frac{1}{b} v_b = \frac{1}{c} v_c = \frac{1}{d} v_d
 \end{aligned}$$

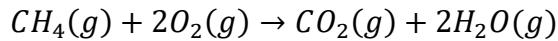
Cette formule implique que plus un réactif ou un produit de la réaction a un coefficient stœchiométrique plus élevé, plus il disparaît ou se forme beaucoup plus rapidement.

### Exercices

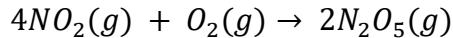
Pour chacune des réactions suivantes, écrivez l'expression de la vitesse en fonction de la disparition des réactifs et de l'apparition des produits :



4. Écrivez l'expression de la vitesse de réaction en fonction des réactifs et des produits pour



5. Soit la réaction :



Supposons que, à un moment donné durant cette réaction, le dioxygène réagit à une vitesse de  $0,024 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ .

a) À quelle vitesse le  $N_2O_5$  se forme-t-il ?

b) Quelle est la vitesse de réaction du  $NO_2$ ?

**Correction :**

$$1. Vitesse = -\frac{\Delta[I^-]}{\Delta t} = -\frac{\Delta[OCl^-]}{\Delta t} = \frac{\Delta[Cl^-]}{\Delta t} = \frac{\Delta[OI^-]}{\Delta t}$$

$$2. Vitesse = -\frac{1}{3} \frac{\Delta[O_2]}{\Delta t} = \frac{1}{2} \frac{\Delta[O_3]}{\Delta t}$$

$$3. Vitesse = -\frac{1}{4} \frac{\Delta[NH_3]}{\Delta t} = -\frac{1}{5} \frac{\Delta[O_2]}{\Delta t} = \frac{1}{4} \frac{\Delta[NO]}{\Delta t} = \frac{1}{6} \frac{\Delta[H_2O]}{\Delta t}$$

$$4. Vitesse = -\frac{\Delta[CH_4]}{\Delta t} = -\frac{1}{2} \frac{\Delta[O_2]}{\Delta t} = \frac{\Delta[CO_2]}{\Delta t} = \frac{1}{2} \frac{\Delta[H_2O]}{\Delta t}$$

$$5. Vitesse = -\frac{\frac{1}{4} \Delta[NO_2]}{\Delta t} = -\frac{\Delta[O_2]}{\Delta t} = \frac{1}{2} \frac{\Delta[N_2O_5]}{\Delta t}$$

$$-\frac{\Delta[O_2]}{\Delta t} = \frac{1}{2} \frac{\Delta[N_2O_5]}{\Delta t}$$

(a) Puisque  $O_2$  disparait au cours du temps  $-\frac{\Delta[O_2]}{\Delta t} = 0,024 \text{ mol. L}^{-1}.s^{-1}$

Ce qui signifie que  $\frac{\Delta[O_2]}{\Delta t} = -0,024 \text{ mol. L}^{-1}.s^{-1}$

$$\frac{\Delta[N_2O_5]}{\Delta t} = -2 \frac{\Delta[O_2]}{\Delta t} = -2 * (-0,024 \text{ mol. L}^{-1}.s^{-1}) = 0,048 \text{ mol. L}^{-1}.s^{-1}$$

$$(b) Vitesse = -\frac{\frac{1}{4} \Delta[NO_2]}{\Delta t} = -\frac{\Delta[O_2]}{\Delta t}$$

$$-\frac{\Delta[NO_2]}{\Delta t} = -4 * \frac{\Delta[O_2]}{\Delta t}$$

$$V_{NO_2} = 4 * V_{O_2} = 4 * 0,024 \text{ mol. L}^{-1}.s^{-1} = 0,096 \text{ mol. L}^{-1}.s^{-1}$$

### 2.6.3 Vitesse instantanée

La vitesse moyenne d'une réaction chimique se calcule sur un intervalle de temps appréciable.

$$\text{vitesse moyenne} = -\frac{[A]_{\text{finale}} - [A]_{\text{initiale}}}{t_{\text{final}} - t_{\text{initial}}} = \frac{[B]_{\text{finale}} - [B]_{\text{initiale}}}{t_{\text{final}} - t_{\text{initial}}}$$

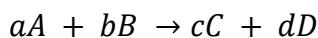
En diminuant de plus en plus les intervalles de temps sur lesquels la vitesse moyenne est calculée, on peut aboutir à la vitesse instantanée de la réaction. Celle-ci est graphiquement

donnée par la pente à la courbe de variation de la concentration au point donné. Elle est donnée par la formule suivante.

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = \frac{d[B]}{dt} \quad (2.3)$$

## 2.7 Lois de vitesse

Il a été démontré expérimentalement que la vitesse d'une réaction est proportionnelle à la concentration des réactifs. Il existe une constante  $k$  qui relie la vitesse de la réaction aux concentrations des réactifs. Celle-ci s'appelle « constante de vitesse ». La loi de vitesse est l'expression qui relie la vitesse d'une réaction à la constante de vitesse et aux concentrations des réactifs. Pour la réaction générale suivante :



la loi de vitesse prend la forme :

$$v = k[A]^x[B]^y \quad (2.4)$$

Les de valeurs de  $k$ ,  $x$  et de  $y$  doivent être déterminées expérimentalement. Les valeurs de  $x$  et de  $y$  ne sont pas toujours égales aux valeurs des coefficients stœchiométriques  $a$  et  $b$ . La somme  $x + y$  est l'ordre global (ou total) de réaction alors que l'ordre partiel de réaction est l'exposant de la concentration de l'un des réactifs dans la loi de vitesse. Celui-ci peut devenir l'ordre global de la réaction dans le cas où un seul réactif est impliqué dans l'expression de la loi de vitesse, l'ordre global est alors égal à l'ordre de réaction.

Deux types de lois de vitesse existent. L'une exprime la dépendance de la vitesse de la réaction à la concentration et est appelée la loi de vitesse différentielle (communément appelée la loi de vitesse) alors que l'autre exprime la dépendance des concentrations au temps et est appelée loi de vitesse intégrée. Les deux types de lois peuvent mathématiquement s'interconvertir.

### 2.7.1 Détermination expérimentale de la loi de vitesse

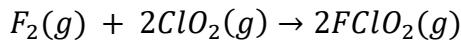
La loi de vitesse indique la manière dont la réaction se produit car il indique sa dépendance à la concentration des réactifs. Ceci se fait en déterminant expérimentalement les ordres partiels de la réaction.

#### - Méthode des vitesses initiales

Cette méthode est couramment utilisée dans la détermination expérimentale de la loi de vitesse. La vitesse initiale d'une réaction est la vitesse instantanée déterminée juste après le début de la réaction (juste après  $t = 0$ ) [7]. La vitesse instantanée doit être déterminée avant que les concentrations initiales de réactifs ne changent de manière significative car cela compliquerait le suivi de leur variation. Plusieurs expériences sont réalisées en utilisant différentes concentrations initiales, et la vitesse initiale est déterminée pour chaque essai. Les résultats

obtenus sont ensuite comparés pour voir comment la vitesse initiale dépend des concentrations initiales. Cela permet de déterminer la forme de la loi de vitesse.

En général, il est préférable de mesurer les vitesses initiales car, à mesure que la réaction se déroule, les concentrations des réactifs diminuent : il devient alors difficile de mesurer les variations précisément. De plus, il est possible que la réaction inverse : produits → réactifs se produise, ce qui peut fausser la mesure de la vitesse, car la vitesse dépendrait aussi de la concentration du produit. Ces deux complications n'existent pratiquement pas au début de la réaction.



Quelques mesures de vitesses de la réaction entre F<sub>2</sub> et ClO<sub>2</sub>

Expérience	[F <sub>2</sub> ]	[ClO <sub>2</sub> ]	Vitesse initiale (mol/L.s)
1	0,10	0,010	1,2×10 <sup>-3</sup>
2	0,10	0,040	4,8×10 <sup>-3</sup>
3	0,20	0,010	2,4×10 <sup>-3</sup>

$$v = k[F_2]^x[ClO_2]^y$$

$$De (1) : v_1 = k(0,10 \text{ mol.} L^{-1})^x * (0,010 \text{ mol.} L^{-1})^y = 1,2 \times 10^{-3} \text{ mol.} L^{-1}.s^{-1}$$

$$De (2) : v_2 = k(0,10 \text{ mol.} L^{-1})^x * (0,040 \text{ mol.} L^{-1})^y = 4,8 \times 10^{-3} \text{ mol.} L^{-1}.s^{-1}$$

$$De (1) et (2) : \frac{v_2}{v_1} = \frac{k(0,10 \text{ mol.} L^{-1})^x * (0,040 \text{ mol.} L^{-1})^y}{k(0,10 \text{ mol.} L^{-1})^x * (0,010 \text{ mol.} L^{-1})^y} = \frac{4,8 \times 10^{-3} \text{ mol.} L^{-1}.s^{-1}}{1,2 \times 10^{-3} \text{ mol.} L^{-1}.s^{-1}}$$

$$\frac{v_2}{v_1} = 4^y = 4^1$$

$$y = 1$$

$$De (3) : v_3 = k(0,20 \text{ mol.} L^{-1})^x * (0,010 \text{ mol.} L^{-1})^y = 2,4 \times 10^{-3} \text{ mol.} L^{-1}.s^{-1}$$

$$De (1) et (3) : \frac{v_3}{v_1} = \frac{k(0,20 \text{ mol.} L^{-1})^x * (0,010 \text{ mol.} L^{-1})^y}{k(0,10 \text{ mol.} L^{-1})^x * (0,010 \text{ mol.} L^{-1})^y} = \frac{2,4 \times 10^{-3} \text{ mol.} L^{-1}.s^{-1}}{1,2 \times 10^{-3} \text{ mol.} L^{-1}.s^{-1}}$$

$$\frac{v_3}{v_1} = 2^x = 2^1$$

$$x = 1$$

$$v = k[F_2][ClO_2]$$

Parce que [F<sub>2</sub>] et [ClO<sub>2</sub>] sont toutes deux élevées à la puissance un, la réaction est d'ordre un par rapport à F<sub>2</sub>, d'ordre un par rapport à ClO<sub>2</sub> et d'ordre global deux. Il est à noter que [ClO<sub>2</sub>] est élevée à la puissance un alors que son coefficient stoechiométrique dans

l'équation globale est égal à deux. L'égalité de l'ordre de réaction (un) et du coefficient de l'équation globale (un) pour  $F_2$  est une simple coïncidence dans ce cas.

Les concentrations des réactifs et la vitesse initiale permettent aussi de calculer la constante de vitesse.

$$k = \frac{\text{vitesse}}{[F_2][ClO_2]} = \frac{1,2 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot L^{-1} \cdot s^{-1}}{(0,10 \text{ mol/L})(0,010 \text{ mol/L})} = 1,2 \text{ L} \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$$

#### - Méthodes d'isolation

La méthode précédente est facilement applicable pour une réaction mettant en jeu un seul réactif. Pour une telle réaction, on mesure les vitesses initiales pour diverses concentrations et on en déduit la loi de vitesse.

Dans le cas d'une réaction qui met en jeu plus de un réactif, il est possible de déduire la loi de vitesse en déterminant l'effet sur la vitesse de la concentration de chaque réactif. On garde constantes les concentrations de tous les réactifs sauf un ; on observe alors la vitesse de la réaction en fonction de la variation de la concentration du réactif isolé. Tout changement de vitesse ne peut être causé que par des changements dus à cette substance, et cela permet d'établir l'ordre de la réaction par rapport à ce réactif particulier. La même méthode est appliquée avec le réactif suivant, et ainsi de suite. Cette méthode est appelée «méthode d'isolation».

#### 2.7.2 Les lois de vitesse intégrées

Les lois de vitesse permettent de calculer la vitesse d'une réaction à partir de la constante de vitesse et des concentrations des réactifs.

Ex :

$$v = k[F_2]^x[ClO_2]^y$$

Elles peuvent également se convertir en équations qui permettent de déterminer les concentrations des réactifs à n'importe quel moment de la réaction. De telles lois sont appelées lois de vitesses intégrées.

#### a) Les réactions d'ordre un

Une réaction d'ordre un est une réaction dont la vitesse dépend de la concentration du réactif élevée à la puissance un. Dans une réaction d'ordre un du type :



$$v = -\frac{d[A]}{dt} \quad (2.5)$$

D'après la loi de vitesse, on sait également que :

$$v = k[A] \quad (2.6)$$

Donc :

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A] \quad (2.7)$$

En isolant k, il est possible de déterminer les unités de la constante de vitesse (k) d'ordre un :

$$k = -\frac{d[A]}{[A]dt}$$

Puisque les unités de  $\Delta[A]$  et de [A] sont les moles par litre et que celle de  $\Delta t$  est la seconde, on écrit, pour unités de k :

$$\frac{\text{mol/L}}{\text{mol/L}} * \frac{1}{\text{s}} = \text{s}^{-1}$$

A l'aide du calcul intégral, il est possible de démontrer, à partir de l'équation

$$\begin{aligned} -\frac{d[A]}{dt} &= k[A] & \ln \frac{[A_t]}{[A]_0} &= -kt \\ \ln \frac{[A_0]}{[A]_t} &= kt & e^{\ln \frac{[A_0]}{[A]_t}} &= e^{-kt} \\ -\ln \frac{[A_0]}{[A]_t} &= -kt & \frac{[A_t]}{[A]_0} &= e^{-kt} \end{aligned}$$

Cette équation  $\ln \frac{[A_0]}{[A]_t} = kt$  est **la loi de vitesse intégrée** pour une réaction d'ordre un, soit une équation obtenue à partir de la loi de vitesse, qui relie la concentration d'un réactif ou d'un produit au temps de réaction. Elle peut être reformulée ainsi :

$$\begin{aligned} \ln[A]_0 - \ln[A]_t &= kt, \text{ ou} \\ \ln[A]_t &= -kt + \ln[A]_0 \end{aligned} \quad (2.8)$$

Cette équation a la forme de l'équation  $y = mx + b$ , où m est la pente de la droite qui représente l'équation :

$$\begin{aligned} \ln[A]_t &= (-k)t + \ln[A]_0 \\ y &= m x + b \end{aligned}$$

Schématiquement, elle peut être représentée par la figure suivante :

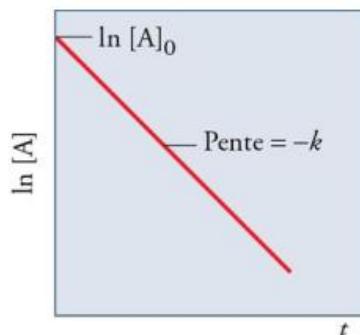


Figure 5 Evolution de  $\ln C$  en fonction du temps [6]

### La demi-vie ou temps de demi-réaction

La demi-vie ( $t_{\frac{1}{2}}$ ) d'une réaction est le temps requis pour que la concentration initiale d'un réactif diminue de moitié. L'expression de  $t_{\frac{1}{2}}$  pour une réaction d'ordre un s'obtient de la manière suivante. Selon l'équation:

$$\begin{aligned} [A]_t &= [A]_0 - \frac{1}{2}[A]_0 = \frac{1}{2}[A]_0, & \ln \frac{[A_0]}{\frac{1}{2}[A]_0} &= kt_{\frac{1}{2}}, & \ln \frac{2[A_0]}{[A]_0} &= kt_{\frac{1}{2}}, \\ t_{\frac{1}{2}} &= \frac{\ln 2}{k} = \frac{0,693}{k} \end{aligned} \quad (2.9)$$

Cette équation indique que la demi-vie d'une réaction d'ordre un est indépendante de la concentration initiale du réactif.

### b) Les réactions d'ordre deux

Une réaction d'ordre deux est une réaction dont la vitesse dépend soit de la concentration d'un réactif élevée à la puissance deux, soit des concentrations de deux réactifs différents, chacune étant élevée à la puissance un. Le type de réaction le plus simple implique une seule espèce de réactif :



$$\begin{aligned} v &= -\frac{d[A]}{dt}, \\ v &= k[A]^2 \\ k &= \frac{v}{[A]^2} = \frac{1 \text{ mol} * \text{L}^{-1} * \text{s}^{-1}}{(\text{mol} * \text{L}^{-1})^2} = \text{L} * \text{mol}^{-1} * \text{s}^{-1} \\ k &\text{ s'exprime en } \text{L} * \text{mol}^{-1} * \text{s}^{-1} \\ v &= -\frac{d[A]}{dt} = k[A]^2, \Rightarrow -\frac{d[A]}{[A]^2} = kdt, \\ \int_{[A]_0}^{[A]_t} -\frac{d[A]}{[A]^2} &= \int_{t_0}^t kdt, \quad \frac{1}{[A]_t} - \frac{1}{[A]_0} = k(t - t_0) \\ \frac{1}{[A]_t} &= kt + \frac{1}{[A]_0} \end{aligned} \quad (2.11)$$

Cette équation peut être aussi écrite sous la forme linéaire  $y = mx + b$ .

$$\begin{aligned} \frac{1}{[A]_t} &= k t + \frac{1}{[A]_0} \\ y &= m x + b \end{aligned}$$

La mise en graphe de  $\frac{1}{[A]_t}$  en fonction de  $t$  donne une droite de pente  $k$  avec son ordonnée à l'origine,  $y = \frac{1}{[A]_0}$ .

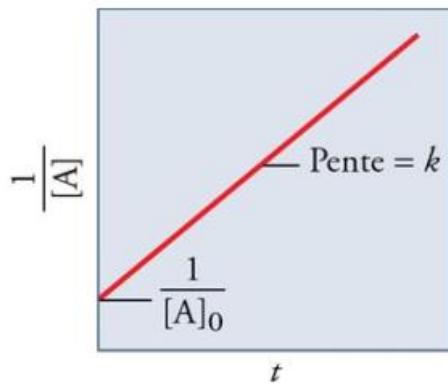


Figure 6 Evolution de  $1/[C]$  en fonction du temps [6]

Il est possible de déduire l'équation pour la demi-vie d'une réaction d'ordre deux en donnant à  $[A]$  la valeur  $[A]_t = \frac{[A]_0}{2}$  dans l'équation 3.7 :

$$\begin{aligned}
 \frac{1}{[A]_t} &= kt_{1/2} + \frac{1}{[A]_0} \\
 \frac{1}{\frac{[A]_0}{2}} &= kt_{1/2} + \frac{1}{[A]_0} \\
 \frac{2}{[A]_0} - \frac{1}{[A]_0} &= kt_{1/2} \\
 t_{1/2} &= \frac{1}{k} \frac{1}{[A]_0}
 \end{aligned} \tag{2.12}$$

La demi-vie d'une réaction d'ordre deux est inversement proportionnelle à la concentration initiale du réactif. Ce résultat a du sens puisque la demi-vie devrait être plus courte au début de la réaction lorsqu'il y a un plus grand nombre de molécules du réactif pouvant entrer en collision. La mesure des demi-vies à des concentrations initiales variées permet de déterminer si une réaction est d'ordre un ou deux.

### c) Les réactions d'ordre zéro

Les réactions d'ordre un et deux sont les plus courantes, et les réactions d'ordre zéro sont rares. Pour une réaction d'ordre zéro :



$$v = k[A]^0 = k$$

$$v = -\frac{d[A]}{dt}$$

Une réaction d'ordre zéro est donc une réaction dont la vitesse est constante, c'est-à-dire indépendante de la concentration du réactif. L'expression de sa loi de vitesse intégrée est :

$$-\frac{d[A]}{dt} = k$$

$$[A]_t = -kt + [A]_0 \quad (2.13)$$

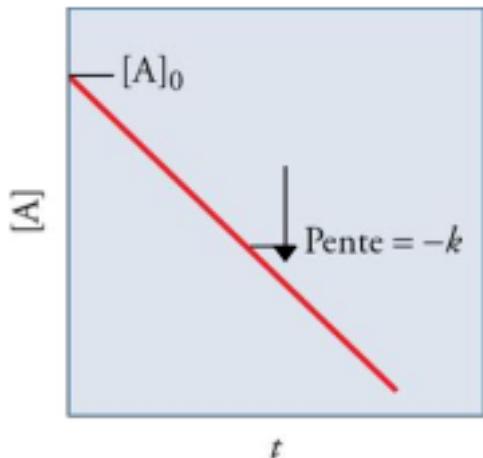


Figure 7 Evolution de C en fonction du temps [6]

#### d) Facteurs influençant les réactions chimiques

##### Effet de la température

D'une manière générale, la théorie des collisions permet d'expliquer à la fois l'influence de la concentration et de la température sur la vitesse. En fait, une température minimale fait toute la différence dans le démarrage d'une réaction. À quelques exceptions près, les vitesses de réaction augmentent avec la température.

Par exemple, il faut beaucoup moins de temps pour faire cuire un œuf dur dans de l'eau bouillante à 100 °C (environ 10 min) que dans de l'eau à 80 °C (environ 30 min). Inversement, la congélation des aliments permet de ralentir la dégradation bactérienne ; elle est donc un moyen efficace de conservation de la nourriture.

##### L'énergie d'activation $E_A$

Les réactions chimiques résultent de collisions entre les molécules des espèces régissantes. Puisque tous les chocs ne sont pas efficaces, il faut que le choc soit d'une force suffisante pour affaiblir les liaisons dans les molécules de réactifs de manière à présager, au sein du complexe activé, une rupture de ces liaisons et la formation d'autres types de liaisons conduisant aux produits finals. Cette énergie cinétique minimale requise pour que la réaction chimique soit possible est appelée l'énergie d'activation  $E_A$ .

##### L'équation d'Arrhenius

La relation exprimant la façon dont la constante de vitesse dépend de la température, connue sous le nom d'équation d'Arrhenius, s'exprime à l'aide de l'équation suivante :

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (2.14)$$

où  $E_a$  est l'énergie d'activation de la réaction (en kilojoules par mole) ; R, la constante des gaz parfaits ( $8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) ; T, la température absolue ; et e, la base du logarithme naturel. La grandeur A, appelée « facteur de fréquence », représente la fréquence des collisions. La constante de vitesse est directement proportionnelle à A et, par conséquent, à la fréquence des collisions. De plus, à cause du signe négatif associé à l'exposant  $E_a/RT$ , la constante de vitesse diminue à mesure que l'énergie d'activation augmente, et elle s'accroît quand la température augmente. Cette équation peut s'exprimer sous une forme plus pratique avec le logarithme naturel de chaque membre :

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (2.15)$$

Cette équation peut s'écrire sous forme linéaire :

$$\begin{aligned} \ln k &= \left(-\frac{E_a}{R}\right) \left(\frac{1}{T}\right) + \ln A \\ y &= m x + b \end{aligned}$$

La mise en graphe de  $\ln k$  en fonction de  $1/T$  donne une droite dont la pente, m, est égale à  $-E_a/R$  et dont l'ordonnée à l'origine, b, est  $\ln A$ .

On peut aussi utiliser une forme modifiée de l'équation d'Arrhenius, sans avoir recours au graphique, en reliant deux constantes de vitesse  $k_1$  et  $k_2$  à deux températures  $T_1$  et  $T_2$  pour calculer l'énergie d'activation ou, si l'on connaît celle-ci, pour déterminer la constante de vitesse à une autre température.

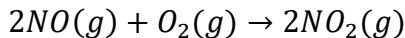
$$\begin{aligned} k_1 &= Ae^{-\frac{E_a}{RT_1}} \text{ et } k_2 = Ae^{-\frac{E_a}{RT_2}} \\ \ln k_1 &= \ln A - \frac{E_a}{RT_1} \\ \ln k_2 &= \ln A - \frac{E_a}{RT_2} \\ \ln k_1 - \ln k_2 &= \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) \end{aligned}$$

Comme les concentrations ne varient pas ici, le rapport des vitesses est le même que celui des constantes de vitesse :  $\ln k_1/k_2 = \ln v_1/v_2$ . Cette équation peut donc aussi servir à calculer une vitesse à une certaine température à partir de la vitesse connue à une autre température.

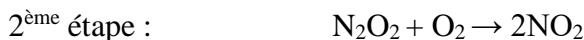
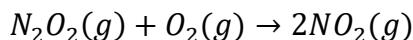
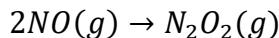
### **Relation entre les mécanismes réactionnels et les lois de vitesse**

D'une manière générale, une équation globale équilibrée n'en dit pas beaucoup sur la manière dont une réaction se produit vraiment. Dans de nombreux cas, elle représente plutôt la somme d'une série de réactions simples, souvent appelées réactions (ou étapes) élémentaires, car

celles-ci représentent le déroulement de la réaction globale au niveau moléculaire. La séquence des réactions élémentaires qui conduit à la formation des produits à partir des réactifs est appelée mécanisme réactionnel. Soit, comme exemple de mécanisme réactionnel, la réaction entre l'oxyde d'azote et l'oxygène :



Le produit ne résulte pas directement de la collision entre une molécule de NO et une molécule d' $\text{O}_2$  dans la mesure où la présence de  $\text{N}_2\text{O}_2$  est détectée pendant la réaction. Si, par exemple, la réaction se produit plutôt en deux étapes comportant chacune une réaction élémentaire :



Un intermédiaire, comme le  $\text{N}_2\text{O}_2$ , est une espèce qui apparaît dans le mécanisme réactionnel (dans les réactions élémentaires), mais non dans la réaction globale équilibrée. Il faut se rappeler qu'un intermédiaire est toujours formé dans l'une des premières réactions élémentaires et utilisé dans une réaction élémentaire ultérieure.

Le nombre de molécules de réactifs réagissant dans une réaction élémentaire correspond à la molécularité de celle-ci. Chacune des réactions élémentaires illustrées précédemment est une réaction bimoléculaire, car elle met en jeu deux molécules. Il existe aussi des réactions unimoléculaires, qui mettent en jeu une seule molécule dans le mécanisme.

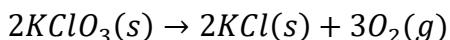
On connaît toutefois très peu de réactions trimoléculaires, qui mettent en jeu trois molécules au cours d'une même étape élémentaire. C'est parce que, dans une réaction trimoléculaire, le produit est le résultat de la rencontre simultanée de trois molécules, un phénomène beaucoup moins probable qu'une collision bimoléculaire.

Si une réaction a plus d'une étape élémentaire, la loi de vitesse de la réaction globale correspond à la loi de vitesse de l'étape limitante (ou étape déterminante), c'est-à-dire l'étape qui est la plus lente parmi toutes les étapes menant à la formation des produits.

### **La catalyse**

Un catalyseur est une substance qui augmente la vitesse d'une réaction chimique sans y être consommée. Le catalyseur peut réagir pour former un intermédiaire, mais il se retrouve toujours intact à la fin de la réaction.

Pour préparer de l'oxygène moléculaire en laboratoire, on chauffe du chlorate de potassium ; la réaction est la suivante :



Cependant, sans catalyseur, cette décomposition thermique est très lente. On peut en augmenter considérablement la vitesse en y ajoutant une petite quantité de dioxyde de manganèse ( $MnO_2$ ), une poudre noire qui agit comme catalyseur. On peut recouvrir tout le  $MnO_2$  à la fin de la réaction.

Un catalyseur accélère une réaction en la faisant procéder par un mécanisme réactionnel différent, c'est-à-dire par un ensemble de réactions élémentaires dont les cinétiques sont plus favorables que celles qui existent en son absence. La constante de vitesse  $k$  – et par conséquent la vitesse – d'une réaction dépend du facteur de fréquence  $A$  et de l'énergie d'activation  $E_a$  ; plus  $A$  est élevé ou plus  $E_a$  est basse, plus la vitesse est élevée. Dans de nombreux cas, c'est en abaissant l'énergie d'activation de la réaction qu'un catalyseur augmente la vitesse.

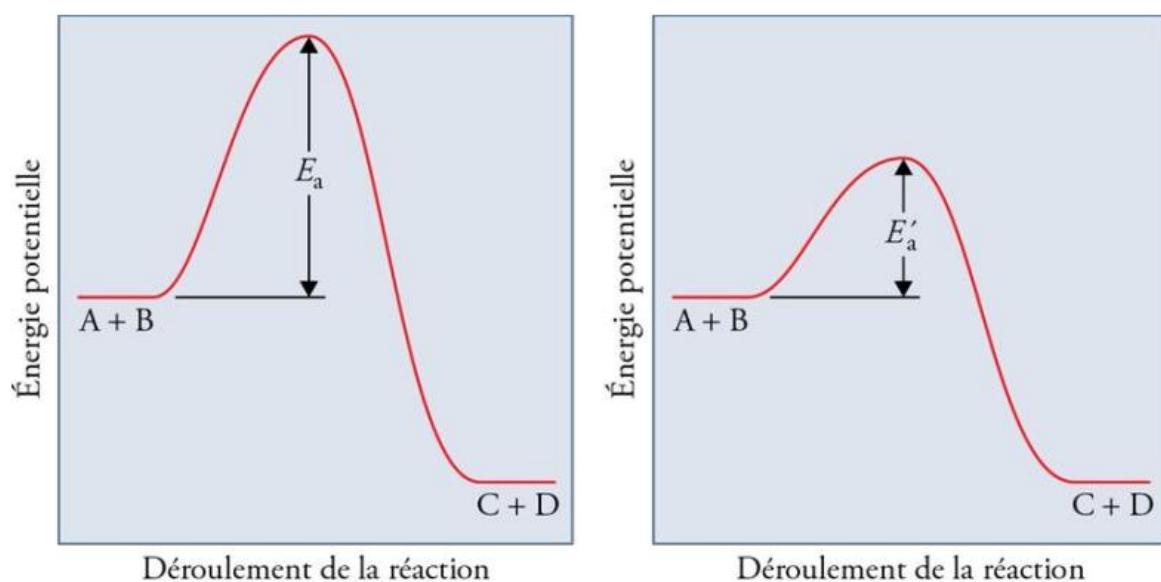


Figure 8 Comparaison des énergies d'activation des réactions catalysée et non catalysée [6]

On distingue :

- La catalyse hétérogène où les réactifs et le catalyseur sont dans des phases différentes. Habituellement, le catalyseur est un solide, et les réactifs sont des gaz ou des liquides. La catalyse hétérogène est de loin le type de catalyse le plus important en chimie industrielle.
- La catalyse homogène où les réactifs et le catalyseur sont dans la même phase, habituellement liquide. En solution liquide, les acides et les bases représentent les plus importants types de catalyseurs.

- La catalyse enzymatique. Il s'agit d'une catalyse homogène, mais cette fois chez les êtres vivants. Il s'agit d'une catalyse effectuée par des enzymes, des catalyseurs biologiques.

### Exercices

1. on étudie la réaction de décomposition du pentoxyde de diazote  $\text{N}_2\text{O}_5$  en phase liquide.

L'équation de la réaction est :



On obtient, expérimentalement, l'évolution de la concentration du réactif, au cours du temps.

T (min)	3	6	9	12	15	18
$C_{\text{réactif}}$ (mol . L <sup>-1</sup> )	2,1	1,87	1,66	1,49	1,33	1,19

- Par une méthode graphique, montrer que la réaction est d'ordre 1 par rapport au pentoxyde de diazote, et déterminer sa concentration initiale.
- Déterminer la constante de la réaction notée k.
- Définir et déterminer le temps de demi-réaction  $t_{1/2}$ , démontrant sa formule.
- Déterminer  $t_{1/4}$ , le temps de quart de réaction, qui est la durée nécessaire pour que le quart du réactif initial soit consommé.
- Déterminer  $t_{1/8}$ , le temps de huitième de réaction, qui est la durée nécessaire pour que le huitième du réactif initial soit consommé.
- Déduire des questions précédentes, l'expression de  $t_{1/n}$ , avec  $n \in \mathbb{N}^*$ .

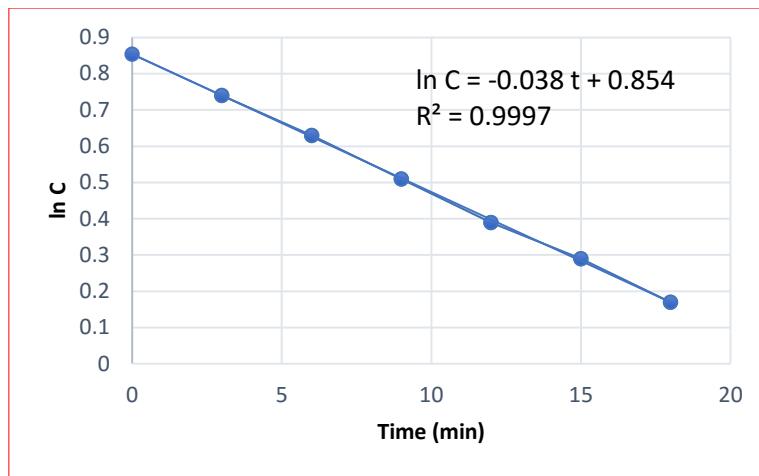
### Correction

- Puisque la réaction est d'ordre 1, elle satisfait à la relation suivante :

$$\ln C = \ln C_0 - kt$$

Le graphe  $\ln C = f(t)$  doit être une droite de pente négative  $-k$ . Pour arriver à tracer cette droite, nous devons calculer  $\ln C$  à chaque instant.

T (min)	3	6	9	12	15	18
$C_{\text{réactif}}$ (mol . L <sup>-1</sup> )	2,1	1,87	1,66	1,49	1,33	1,19
$\ln C$	0,74	0,63	0,51	0,39	0,29	0,17



Puisqu'on obtient une droite de pente négative, la réaction est d'ordre 1.

$\ln C = -0.038 t + 0.854$ , la concentration initiale correspond à la concentration pour laquelle  $t=0$  min.  $\ln C = 0.854$

$$C = e^{0.854} \text{ mol/L} = 2,35 \text{ mol/L}$$

$$\ln C = \ln C_0 - kt$$

$$\ln C = 0,854 - 0,038t$$

$$-k = -0,038$$

$$k = 0,038 \text{ min}^{-1}$$

La pente peut être calculée à l'aide des données du graphique en prenant deux points :

$$p = \frac{0,17 - 0,74}{(18 - 3)\text{min}} = -0,038 \text{ min}^{-1}$$

$$-k = -0,038$$

$$k = 0,038 \text{ min}^{-1}$$

c. A  $t_{1/2}$ , on a  $C = C_0/2$

$$\ln \frac{C_0}{2} = \ln C_0 - kt_{1/2}$$

$$\ln \frac{C_0}{2C_0} = -kt_{1/2}$$

$$-\ln 2 = -kt_{1/2}$$

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{\ln 2}{0,038 \text{ min}^{-1}} = 18,24 \text{ min}$$

d. Au  $t_{1/4}$ , on a consommé le quart de la concentration initiale.  $C = 3C_0/4$ ,

$$\ln \frac{3C_0}{4} = \ln C_0 - kt_{1/4}$$

$$\ln \frac{3C_0}{4C_0} = -kt_{1/4}$$

$$\ln 3 - \ln 4 = -kt_{1/4}$$

$$t_{1/4} = \frac{\ln(4/3)}{k} = \frac{\ln(4/3)}{0,038 \text{ min}^{-1}} = 7,6 \text{ min}$$

e. Au  $t_{1/8}$ , on a consommé le huitième de la concentration initiale.  $C = C_0 - C_0/8 = 7C_0/8$ ,

$$\ln \frac{7C_0}{8} = \ln C_0 - kt_{1/8}$$

$$\ln \frac{7C_0}{8C_0} = -kt_{1/8}$$

$$t_{1/8} = \frac{\ln\left(\frac{8}{7}\right)}{k} = 3.51 \text{ min}$$

f. Au  $t_{1/n}$ , on a consommé le huitième de la concentration initiale.  $C = C_0 - C_0/n = (n-1)C_0/n$ ,

$$\ln \frac{(n-1)C_0}{n} = \ln C_0 - kt_{1/n}$$

$$t_{1/n} = \frac{\ln \frac{n}{n-1}}{k}$$

2. Soit la réaction suivante :



Les données suivantes sont obtenues à 360 K.

	Vitesse de disparition de X (mol • L <sup>-1</sup> • s <sup>-1</sup> )	[X] (mol/L)	[Y] (mol/L)
1	0,147	0,10	0,50
2	0,127	0,20	0,30
3	4,064	0,40	0,60
4	1,016	0,20	0,60
5	0,508	0,40	0,30

Déterminez : a) l'ordre de la réaction ; b) la vitesse initiale de disparition de X quand sa concentration est de 0,30 mol/L et quand celle de Y est de 0,40 mol/L.

### Correction

a. Comparons  $v_2$  et  $v_4$  :

$$\frac{v_4}{v_2} = \frac{k(0,20)^a(0,60)^b}{k(0,20)^a(0,30)^b} = \frac{1,016}{0,127} = 8$$

$2^b = 2^3$ ,  $b = 3$  ; la réaction est d'ordre 3 par rapport à Y

Comparons  $v_3$  et  $v_4$  :

$$\frac{v_3}{v_4} = \frac{k(0,40)^a(0,60)^b}{k(0,20)^a(0,60)^b} = \frac{4,064}{1,016} = 4$$

$2^a = 2^2$ ,  $a = 2$ ; la réaction est d'ordre 2 par rapport à X. La réaction est d'ordre global 5.

b.  $v = k[X]^2[Y]^3$

$$k = \frac{v}{[X]^2[Y]^3}$$

En considérant par exemple la vitesse 5, on aura :

$$k = \frac{v}{[X]^2[Y]^3} = \frac{0,508 \text{ mol/L.s}}{(0,40 \text{ mol/L})^2 * (0,30 \text{ mol/L})^3} = 117.6 \text{ L}^4/\text{mol}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$v = k[X]^2[Y]^3 = 117.6 \text{ L}^4/\text{mol}^{-4} \cdot \text{s}^{-1} * \left(0,30 \frac{\text{mol}}{\text{L}}\right)^2 * \left(0,40 \frac{\text{mol}}{\text{L}}\right)^3$$

$$v = 0,677 \text{ mol/L.s}$$

3. En milieu gazeux, on étudie la réaction de décomposition de l'éthanal, en monoxyde de carbone et en méthane. La réaction est totale et s'effectue à température de 480 °C. Au cours de cette réaction, on mesure la pression totale P au cours du temps :

t(h)	0	1/6	1/3	1/2	2/3	5/6	1
P(bar)	0,42	0,49	0,55	0,58	0,61	0,64	0,66

On admet que le réactif et les produits sont des gaz parfaits.  $R = 0,082 \text{ bar} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3$

- a. Exprimer la concentration molaire de l'éthanal en fonction de sa pression partielle  $P_1$ .
- b. Exprimer  $P_1$  en fonction de P et  $P_0$  pression initiale.
- c. Calculer la concentration molaire de l'éthanal aux instants du tableau.
- d. Montrer que cette décomposition est une réaction de second ordre par rapport à l'éthanal et calculer sa constante de vitesse.
- e. Déterminer le temps de demi-réaction  $t_{1/2}$ , par calcul, puis graphiquement.
- f. En justifiant compléter le tableau suivant :

t(h)			
$C_{CH_3CHO} (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$\frac{C_0}{4}$	$\frac{C_0}{8}$	$\frac{C_0}{16}$

4. Le tableau ci-dessous donne la variation de la constante de vitesse en fonction de la température pour la réaction d'ordre un suivante :



Déterminez l'énergie d'activation de cette réaction à l'aide d'un graphique.

T (K)	k (s <sup>-1</sup> )
273	$7,87 \times 10^3$
298	$3,46 \times 10^5$
318	$4,98 \times 10^6$
338	$4,87 \times 10^7$

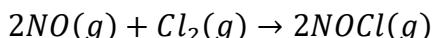
5. Soit la réaction suivante :



Pour les mêmes concentrations, cette réaction est  $1,50 \times 10^3$  fois plus rapide à 250 °C qu'à 150 °C. Calculez son énergie d'activation. Considérez que le facteur de fréquence (A) est constant.

5. La constante de vitesse d'une réaction d'ordre un est de  $4,60 \times 10^{-4}$  s<sup>-1</sup> à 350 °C. Si l'énergie d'activation est de 104 kJ/mol, calculez la température à laquelle sa constante de vitesse est de  $8,80 \times 10^{-4}$  s<sup>-1</sup>.

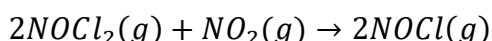
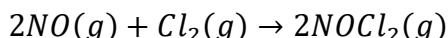
6. Soit la réaction suivante :



La loi de vitesse de cette réaction est  $v = k[NO][Cl_2]$ .

a) Quel est l'ordre de cette réaction ?

b) Pour cette réaction, on a proposé un mécanisme mettant en jeu les réactions élémentaires suivantes :



Si ce mécanisme est adéquat, qu'est-ce que cela implique à propos des vitesses relatives de ces deux réactions élémentaires ? Quelle est l'étape limitante ?

7. Dans le cas de la réaction  $X_2 + Y + Z \rightarrow XY + XZ$ , on constate ce qui suit : si l'on double la concentration de  $X_2$ , la vitesse de la réaction double ; si l'on triple la concentration de Y, la vitesse triple ; si l'on double la concentration de Z, il n'y a aucun changement de vitesse.

a) Quelle est la loi de vitesse de cette réaction ? b) Pourquoi une modification de la concentration de Z n'a-t-elle aucune effet sur la vitesse ? c) Suggérez un mécanisme pour cette réaction qui soit en accord avec la loi de vitesse.

# Chapitre 3. GENERALITES SUR L'EQUILIBRE CHIMIQUE

## 3.1 Objectifs du chapitre

A la fin de ce chapitre, l'étudiant(e) devra être capable de (d'):

- Déterminer la constante d'équilibre et de l'appliquer à la prédiction du sens d'évolution d'une réaction d'équilibre.
- Déterminer la constante d'équilibre en phase homogène ou hétérogène et celle des réactions successives.
- Déterminer la composition chimique du système à l'équilibre.
- Indiquer les facteurs influençant l'équilibre chimique.

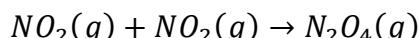
## 3.2 Bref description du chapitre

Etant donné que le présent chapitre vise à familiariser l'étudiant aux concepts de l'équilibre chimique, la détermination la constante d'équilibre et son l'application à la prédiction du sens d'évolution d'une réaction d'équilibre sera abordée. Seront abordés ensuite la détermination de la constante d'équilibre en phase homogène ou hétérogène et celle des réactions successives. Enfin, la détermination de la composition chimique du système à l'équilibre sera faite et les facteurs influençant l'équilibre chimique indiquées.

## 3.3 Introduction

En chimie, lorsqu'on fait des calculs stœchiométriques des réactions, l'on considère dans la plupart des cas que les réactions se déroulent jusqu'à la consommation définitive des réactifs. Malheureusement, certaines réactions s'arrêtent avant que les réactifs ne s'épuisent. Pour de telles réactions appelées des réactions réversibles ou d'équilibre, les produits sont essentiellement formés au début de la réaction. Aussitôt que des molécules des produits apparaissent, leur décomposition s'amorce. Quand les vitesses des réactions de formation et de déformation des produits de la réaction s'égalisent, les concentrations des réactifs et des produits ne changent plus dans le temps. On dira que l'équilibre chimique est atteint. Les concentrations de tous les réactifs et produits restent constants dans le temps. Aucune transformation nette n'est observée mais une activité continue au niveau moléculaire a toujours lieu.

Exemple : Formation de tétraoxyde de diazote ( $N_2O_4$ ) à partir du dioxyde d'azote ( $NO_2$ ).



Le réactif,  $\text{NO}_2$ , est un gaz brun foncé, et le produit,  $\text{N}_2\text{O}_4$ , est un gaz incolore. Lorsque le  $\text{NO}_2$  est placé dans un récipient en verre sous vide et scellé à 25°C, la couleur initiale brune foncée diminue en intensité au fur et à mesure de sa conversion en  $\text{N}_2\text{O}_4$  incolore. Cependant, même sur une longue période, le contenu du récipient de réaction ne devient pas incolore. Au contraire, l'intensité de la couleur brune finit par devenir constante, ce qui signifie que la concentration de  $\text{NO}_2$  ne change plus. Cette observation est une indication claire que la réaction s'est arrêtée avant d'être achevée. En fait, le système a atteint l'équilibre chimique, l'état où les concentrations de tous les réactifs et produits restent constantes dans le temps.

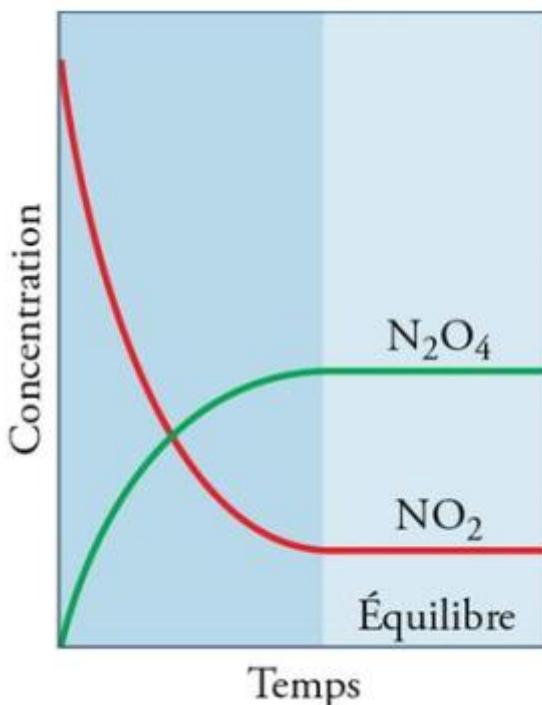
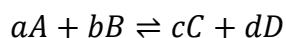


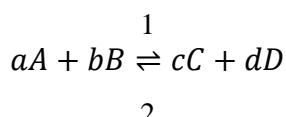
Figure 9 Evolution d'une réaction d'équilibre [6]

### 3.4 Constante d'équilibre

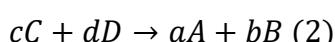
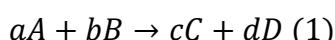
Soit la réaction réversible du type :



Si nous avons une réaction réversible du type :



Elle peut être décomposée de la manière suivante :



En déterminant leurs équations de vitesse, on obtient :

$$v_1 = k_1 * [A]^a * [B]^b$$

$$v_2 = k_2 * [C]^c * [D]^d$$

A l'équilibre,

$$v_1 = v_2$$

$$v_1 = v_2 = k_1 * [A]^a * [B]^b = k_2 * [C]^c * [D]^d$$

$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[C]^c * [D]^d}{[A]^a * [B]^b} \quad (3.1)$$

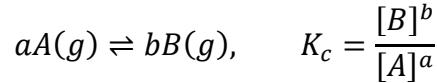
$K$  est appelée la constante d'équilibre liée aux concentrations molaires. Elle est généralement notée  $K_c$  et dépend de la température.

### 3.5 Modes d'expression des constantes d'équilibre

L'expression des constantes d'équilibre en utilisant les concentrations des réactifs et des produits. Celle-ci dépend de la nature des phases des réactifs et des produits qui définira le type d'unités de concentration à utiliser.

#### a) L'équilibre homogène

Un équilibre homogène est un équilibre dans lequel toutes les espèces chimiques impliquées sont dans la même phase. Soit la réaction en phase gazeuse suivante :



Cette constante est une constante d'équilibre associée aux concentrations. Sur base de l'équation d'état des gaz parfaits,

$$PV = nRT ,$$

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

$$[B] = \frac{n_B}{V} = \frac{P_B}{RT} ,$$

$$[A] = \frac{n_A}{V} = \frac{P_A}{RT}$$

$$K_c = \frac{[B]^b}{[A]^a} = \frac{\left(\frac{P_B}{RT}\right)^b}{\left(\frac{P_A}{RT}\right)^a} = \frac{\frac{1}{(RT)^b} * (P_B)^b}{\frac{1}{(RT)^a} * (P_A)^a} = (RT)^{(a-b)} * \frac{(P_B)^b}{(P_A)^a}$$

$$K_c = \frac{[B]^b}{[A]^a} = (RT)^{(a-b)} * \frac{(P_B)^b}{(P_A)^a} ,$$

$$\frac{K_c}{(RT)^{(a-b)}} = \frac{(P_B)^b}{(P_A)^a} = K_p$$

$$K_p = K_c * (RT)^{(b-a)} = \frac{[B]^b}{[A]^a} * (RT)^{(b-a)} = \frac{(P_B)^b}{(P_A)^a}$$

$$K_p = K_c * (RT)^{\Delta n} \quad (3.2)$$

$K_p$  est une constante liée aux pressions partielles des réactifs et des produits. R est la constante des gaz parfaits  $8,314 \text{ kPa} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ .

### b) L'équilibre hétérogène

Un équilibre hétérogène est une réaction réversible dont les réactifs et les produits sont dans de phases différentes. Par exemple, si on chauffe du carbonate de calcium dans un contenant fermé, le système atteint l'équilibre suivant :



Les deux solides et le gaz constituent trois phases distinctes. A l'équilibre, la constante d'équilibre pourrait s'exprimer de la manière suivante :

$$K'_c = \frac{[\text{CaO}][\text{CO}_2]}{[\text{CaCO}_3]}$$

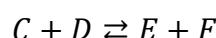
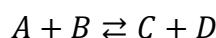
Expérimentalement, la position d'un équilibre hétérogène ne dépend pas des quantités de solides ou de liquides purs présents. Ceci est dû au fait que les concentrations de solides et de liquides purs ne peuvent pas changer. Ce sont des propriétés intensives. Une expression simplifiée de la constante d'équilibre donnée plus haut de la manière suivante :

$$K_c = K'_c \frac{[\text{CaCO}_3]}{[\text{CaO}]} = [\text{CO}_2] \quad (3.3)$$

Cette expression simplifiée,  $K_c = [\text{CO}_2]$ , peut être obtenue en remplaçant directement les concentrations par les activités. En thermodynamique, l'activité d'un solide pur vaut 1. Ainsi, les termes des concentrations pour le  $\text{CaCO}_3$  et le  $\text{CaO}$  valent tous les deux l'unité.. Il en est de même pour les liquides purs : l'activité vaut aussi 1. Un réactif ou un produit liquide doit être omis dans l'expression de la constante d'équilibre.

### c) Les équilibres multiples

Dans des réactions qui se déroulent en deux ou plusieurs étapes, le système est décrit à l'aide de deux constantes d'équilibre car les produits de la première étape font partie des réactifs de la deuxième :

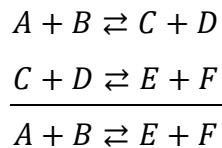


$$K_c' = \frac{[C][D]}{[A][B]}$$

Et

$$K_c'' = \frac{[E][F]}{[C][D]}$$

L'équation traduisant la réaction globale de cet équilibre peut être écrite de la manière suivante :



La constante d'équilibre  $K_c$  pour cette réaction est :

$$K_c = \frac{[E][F]}{[A][B]}$$

Cette expression est obtenue en multipliant les constantes d'équilibre des réactions élémentaires et se nomme la « loi des équilibres multiples » :

$$K_c = K_c' \times K_c'' = \frac{[C][D]}{[A][B]} \times \frac{[E][F]}{[C][D]} \quad (3.4)$$

**Conclusion:** Pour une réaction qui se déroule en plusieurs étapes, la constante d'équilibre de la réaction globale est égale au produit des constantes d'équilibre de chacune des réactions élémentaires.

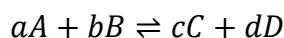
#### d) La prévision du sens de l'évolution d'une réaction

La constante d'équilibre d'une réaction peut être calculée à partir des concentrations à l'équilibre. Cette constante d'équilibre permet de calculer les concentrations inconnues des réactifs et des produits à l'équilibre. Celle-ci permet également de prédire dans quel sens aura lieu une réaction pour atteindre l'équilibre.

Lorsqu'un système réactionnel contient les réactifs et les produits, il est utile de savoir si le mélange est à l'équilibre ou non. Si le système n'est pas à l'équilibre, il est important de savoir dans quelle direction le système doit se déplacer pour atteindre l'équilibre. Si la concentration de l'un des réactifs ou produits est nulle, le système se déplacera dans la direction qui produit le composant manquant. Cependant, si toutes les concentrations initiales sont différentes de zéro, il est plus difficile de déterminer la direction du mouvement vers l'équilibre.

Pour déterminer le sens de déplacement de l'équilibre dans de tels cas, on utilise le quotient de réaction,  $Q_c$ . Le quotient de réaction est obtenu en appliquant la loi de l'action de masse en utilisant les concentrations initiales au lieu des concentrations d'équilibre.

Soit la réaction :



La constante d'équilibre  $K_c$  pour la réaction est :

$$K_c = \frac{[C]_{eq}^c * [D]_{eq}^d}{[A]_{eq}^a * [B]_{eq}^b}$$

Le quotient réactionnel ( $Q_c$ ) est le nom de la grandeur obtenue quand on utilise les concentrations initiales dans l'expression de la constante d'équilibre.

$$Q_c = \frac{[C]^c * [D]^d}{[A]^a * [B]^b} \quad (3.5)$$

Pour déterminer le sens de l'évolution de la réaction nette, il faut comparer les valeurs de  $Q_c$  et de  $K_c$ . Trois cas sont possibles :

- Si  $Q < K$ , l'équilibre se déplace vers la droite.
- Si  $Q = K$ , le système est à l'équilibre et  $\Delta G = 0$ .
- Si  $Q > K$ , l'équilibre se déplace vers la gauche.

#### e) Le calcul des concentrations à l'équilibre

Connaissant la constante d'équilibre pour une réaction donnée, le calcul des concentrations des espèces chimiques du mélange devient facile. Les étapes suivantes sont appliquées [6]:

- Ecriture de l'équation de la réaction et calcul de  $Q_c$ . La comparaison de  $Q_c$  et de  $K$  permet de connaître le sens d'évolution de la réaction.
- Expression des concentrations de toutes les espèces chimiques à l'équilibre suivant le sens d'évolution déterminé : cette étape tient compte des concentrations initiales et de la variation relative permettant au système d'atteindre l'équilibre. Cette variation du nombre de mole ou de la concentration d'une certaine espèce chimique est représentée par une variable inconnue notée  $x$ .
- Expression de la constante d'équilibre en fonction des concentrations à l'équilibre. La valeur de la constante d'équilibre étant connue, isoler  $x$ .
- Déduction des concentrations à l'équilibre de toutes les espèces chimiques à partir des concentrations initiales et de la valeur de  $x$  calculée.

#### f) Les facteurs qui influencent l'équilibre chimique

L'équilibre chimique s'établit entre une réaction directe et la réaction inverse correspondante. Il s'agit d'un équilibre instable car toute modification des conditions expérimentale peut l'influencer et déplacer sa position de manière à former une plus ou moins grande quantité d'un produit désiré.

Les différentes conditions expérimentales pouvant l'influencer sont la concentration, la pression, le volume et la température.

### **g) Le principe de Le Chatelier**

Une règle générale appelée aussi principe de Le Chatelier permet de prédire le sens d'évolution d'un système à l'équilibre quand une modification de la concentration, de la pression, du volume ou de la température se produit. Celle-ci stipule que si une contrainte (un facteur extérieur) agit sur un système à l'équilibre, le système réagit de manière à s'opposer partiellement à cette contrainte. Ce principe permet de prédire les effets de telles modifications.

- **Les modifications de la concentration**

Dans une réaction réversible à l'équilibre, tous les réactifs et tous les produits sont présents dans le système. Par conséquent, une augmentation des concentrations des réactifs déplace l'équilibre vers la droite, alors qu'une diminution de la concentration des produits déplace l'équilibre vers la droite en conformité avec le principe de Le Chatelier.

Quand la concentration d'un réactif est augmentée, le quotient réactionnel devient plus petit par rapport à K et la vitesse de la réaction directe devient plus grande par rapport à celle de la réaction inverse. L'augmentation de la vitesse de la réaction directe favorise une plus grande formation de produits. L'accroissement de la concentration des produits s'accompagne de l'accroissement de la vitesse inverse. Un nouvel équilibre s'établit lorsque les deux vitesses réégalisent.

- **Les modifications de la pression et du volume**

La modification de la pression n'a pas d'influence sur la concentration des liquides et les solides car ils sont très incompressibles. Par contre, elle modifie la concentration des gaz leur état d'équilibre. Dans le cas des gaz parfaits,

$$PV = nRT$$

$$P = \left(\frac{n}{V}\right) RT$$

P et V sont inversement proportionnels, alors que la concentration du gaz est directement proportionnelle à la pression.

En conséquence, une augmentation de pression (donc une diminution de volume) favorisera le déplacement de l'équilibre dans le sens de la réaction nette qui contribue à faire diminuer le nombre total de moles de gaz. Une diminution de pression (donc une augmentation de volume) favorisera le déplacement dans le sens de la réaction nette qui contribue à faire augmenter le nombre total de moles de gaz (ici, la réaction directe). Dans le cas des réactions à nombre de moles constant, la modification de la pression (ou du volume) n'a aucun effet sur la position d'équilibre.

### - Les modifications de la température

Les modifications de la concentration, de la pression ou du volume modifient uniquement la position d'équilibre mais n'influencent pas la valeur de la constante d'équilibre. Seule une modification de la température peut la faire varier.

Conformément au principe de Le Chatelier, une augmentation de température favorise une réaction endothermique alors qu'une diminution de température favorise une réaction exothermique. Dans le cas présent, le principe de Le Chatelier est une interprétation qualitative de relations quantitatives dont  $\Delta H^\circ$ , T et K. L'équation reliant ces trois variables se nomme l'équation ou la loi de Van't Hoff. Elle décrit la dépendance de la constante d'équilibre en fonction de la température absolue, ainsi :

$$\ln K = \frac{-\Delta H^\circ}{RT} + C$$

Cette relation correspond à l'équation d'une droite de  $\ln K$  en fonction de  $1/T$  dont la pente m est égale à  $-\Delta H^\circ/R$ . La pente de la droite est négative dans une réaction endothermique car  $\Delta H^\circ$  est positive et positive dans une réaction exothermique car  $\Delta H^\circ$  est négative.

Cette relation permet de relier deux valeurs de K obtenues à deux températures différentes.

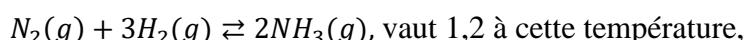
$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{-\Delta H^\circ}{RT} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

### Le rôle d'un catalyseur

Un catalyseur est une substance chimique qui augmente la vitesse d'une réaction et qui est régénérée à la fin de la réaction. Dans une réaction réversible, un catalyseur influence de la même manière la vitesse des réactions directe et inverse, car la barrière de l'énergie d'activation est changée de la même valeur dans les deux sens. Le catalyseur ne change pas la constante d'équilibre car il ne modifie la position d'équilibre d'un système. Avant l'équilibre, le catalyseur augmente les vitesses des réactions directe et inverse du mélange réactionnel de sorte que l'équilibre est atteint plus rapidement. Le catalyseur décroît le temps requis pour atteindre l'équilibre.

### Exercices

- Au début d'une réaction donnée, il y a 0,249 mol de N<sub>2</sub>,  $3,21 \times 10^{-2}$  mol de H<sub>2</sub> et  $6,42 \times 10^{-4}$  mol de NH<sub>3</sub> dans un contenant de 3,50 L, à 375 °C. Si la constante d'équilibre K<sub>c</sub> pour la réaction :



- dites si ce système est à l'équilibre.
- Si non, dites dans quel sens la réaction aura tendance à évoluer.

### Résolution :

Les concentrations initiales des espèces en jeu sont :

$$[N_2]_0 = \frac{0,249 \text{ mol}}{3,50L} = 0,0711 \text{ mol/L}$$

$$[H_2]_0 = \frac{3,21 \times 10^{-2} \text{ mol}}{3,50L} = 9,17 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$[NH_3]_0 = \frac{6,42 \times 10^{-4} \text{ mol}}{3,50L} = 1,83 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

b) Ensuite, nous écrivons :

$$Q_c = \frac{[NH_3]_0^2}{[N_2]_0[H_2]_0^3} = \frac{(1,83 \times 10^{-4})^2}{(0,0711)(9,17 \times 10^{-3})^3} = 0,611$$

On constate que  $Q_c$  est inférieur à  $K_c$  ( $0,611 < 1,2$ ). Le système n'est donc pas à l'équilibre, ce qui se traduira par une augmentation de la concentration de  $NH_3$  et une diminution des concentrations de  $N_2$  et de  $H_2$ .

Autrement dit, la réaction nette évoluera vers la droite jusqu'à ce que l'équilibre soit atteint de sorte que  $Q_c$  devienne égal à  $K_c$ .

2. À 430 °C, la constante d'équilibre  $K_c$  pour la réaction  $H_2(g) + I_2(g) \rightarrow 2HI(g)$  vaut 54,3. En supposant que les concentrations initiales d' $H_2$ , d' $I_2$  et de  $HI$  sont respectivement de 0,00623 mol/L, de 0,00414 mol/L et de 0,0224 mol/L, calculez les concentrations de ces espèces à l'équilibre.

### Résolution

$$Q_c = \frac{[HI]_0^2}{[H_2]_0[I_2]_0} = \frac{(0,0224)^2}{(0,00623)(0,00414)} = 19,5$$

Puisque  $Q_c$  (19,5) <<  $K_c$  (54,3), la réaction nette évoluera de la gauche vers la droite jusqu'à ce que  $Q_c = K_c$ . Il y aura donc une diminution d' $H_2$  et d' $I_2$  et une augmentation de  $HI$ .

Soit  $x$  la diminution de la concentration (en moles par litre) d' $H_2$  et d' $I_2$  à l'équilibre. Selon la stœchiométrie de la réaction, l'augmentation de la concentration de  $HI$  doit être de  $2x$ . Nous écrivons alors :

	$H_2(g)$	+	$I_2$	$\rightleftharpoons$	$2HI$
$C_0$ (mo/L)	0,00623		0,00414		0,00224
Variation (mo/L)	$-x$		$-x$		$+2x$
$C_{\text{éq}}$ (mo/L)	$(0,00623 - x)$		$(0,00414 - x)$		$(0,00224 + 2x)$

La constante d'équilibre est :

$$K_c = \frac{[HI]_{\text{éq}}^2}{[H_2]_{\text{éq}} [I_2]_{\text{éq}}} = \frac{(0,00224 + 2x)^2}{(0,00623 - x)(0,00414 - x)} = 54,3$$

L'équation du second degré est résolue en extrayant les racines carrées :

$$ax^2 + bx + c = 0$$

$$\Delta = b^2 - 4ac$$

$$x = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$$

$$54,3(0,00623 - x)(0,00414 - x) = (0,00224 + 2x)^2$$

$$50,3x^2 - 0,654x + 8,98 \times 10^{-4} = 0$$

$$x = \frac{-0,654 \pm \sqrt{(-0,654)^2 - 4(50,3)(8,9 \times 10^{-4})}}{250,3}$$

$$x = 0,0114 \text{ mol/L} \text{ ou } x = 0,00156 \text{ mol/L}$$

La première solution est physiquement impossible, car les quantités d' $H_2$  et d' $I_2$  qui auraient réagi seraient supérieures aux quantités initiales. La seconde solution est donc la bonne.

Les concentrations à l'équilibre sont :

$$[H_2] = (0,00623 - 0,00156) \text{ mol/L} = 0,00467 \text{ mol/L}$$

$$[I_2] = (0,00414 - 0,00156) \text{ mol/L} = 0,00258 \text{ mol/L}$$

$$[HI] = (0,00224 - 2 \times 0,00156) \text{ mol/L} = 0,0255 \text{ mol/L}$$

## Chapitre 4. EQUILIBRE ACIDE-BASE

### 4.1 Objectifs du chapitre

A la fin de ce chapitre, l'étudiant(e) devra être capable de (d'):

- Définir les acides et les bases selon les théories d'Arrhenius, Brønsted et Lewis.
- Définir un couple acide/base sur la base de la réaction d'ionisation de ces substances
- Calculer le produit ionique de l'eau et en déduire le pH et le pOH
- Calculer la constante d'acidité ou de basicité des acides ou bases faibles
- Calculer les pH des solutions d'acides faibles ou d'acides forts
- Calculer les pH des solutions de bases faibles ou de bases fortes
- Calculer les pH des solutions salines
- Calculer les pH des solutions tampons

### 4.2 Bref description du chapitre

Etant donné que le présent chapitre vise à familiariser l'étudiant aux notions de calcul des pH des solutions, différents concepts seront d'abord introduits. Il s'agira d'introduire les notions d'acide et de base selon différentes théories, la notion de couple acide-base, de produit ionique de l'eau et des constantes d'acidité et de basicité. Ensuite les notions de calculs de pH des solutions d'acides faibles, acides forts, bases faibles, bases fortes, salines et tampons.

### 4.3 Théorie acide-base

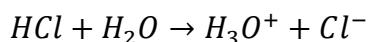
Il existe différentes définitions des acides et des bases. Selon le chimiste suédois Svante Arrhenius (fin du XXe siècle), un acide est toute substance qui s'ionise dans l'eau pour donner des ions  $H^+$  ou  $H_3O^+$ , alors qu'une base est toute substance qui s'ionise dans l'eau pour donner des ions  $OH^-$ .

Exemples :

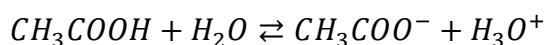
Acides :



ou



ou



Bases :



Les définitions précédentes s'appliquent uniquement aux solutions aqueuses. Pour pallier ce problème, Johannes Brønsted, un chimiste danois, et Thomas M. Lowry, un chimiste anglais (1923), proposèrent de nouvelles définitions élargies qui décrivaient un acide comme un donneur de protons ( $H^+$  ou  $H_3O^+$ ) et une base comme un accepteur de protons. Cette nouvelle définition inclut les ions et les molécules neutres.

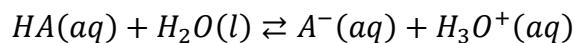
Exemples :



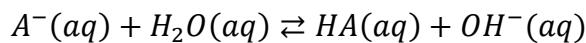
Dans cette équation, l'ion ammonium et l'ammoniac se comportent respectivement comme un acide et une base. Le premier est donneur de proton alors que le second est accepteur de protons.

#### 4.4 Les couples acide-base conjugués

La définition des acides et des bases de Brønsted-Lowry permet de définir un autre concept ; celui de couple acide-base conjugué. Selon ce concept, chaque base a un acide correspondant ou vice-versa. Il s'illustre à l'aide des équations suivantes :



acide<sub>1</sub>      base<sub>2</sub>      base<sub>1</sub>      acide<sub>2</sub>

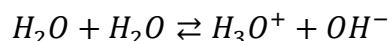


base<sub>1</sub>      acide<sub>2</sub>      acide<sub>1</sub>      base<sub>2</sub>

Le couple acide/base s'écrit de la manière suivante : HA/A<sup>-</sup>. Sur base des équations précédentes, les couples acide-base conjugués suivants : HA/A<sup>-</sup>, H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>/H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>O/OH<sup>-</sup>.

#### 4.5 Les propriétés acido-basiques de l'eau

L'eau est un solvant particulier car il se comporte à la fois comme un acide ou comme une base. Elle est un électrolyte très faible qui conduit mal l'électricité à l'état pure suite à sa faible ionisation. L'équation d'auto-ionisation ou d'autoprotolyse de l'eau est écrite de la manière suivante :



acide<sub>1</sub>      base<sub>2</sub>      acide<sub>2</sub>      base<sub>1</sub>

#### 4.6 Le produit ionique de l'eau

La concentration en ions hydronium (H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>) joue un rôle primordial dans l'étude des réactions acido-basiques en solution aqueuse. Elle indique si la solution est acide ou basique. Suite au taux d'ionisation très faible de l'eau, sa concentration demeure pratiquement inchangée au cours son auto-ionisation. Sa constante d'équilibre d'auto-ionisation s'écrit de la manière suivante:

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

Cette constante d'équilibre représentant l'auto-ionisation de l'eau est généralement écrite  $K_{eau}$  qui est appelée produit ionique de l'eau.

$$K_{eau} = [H_3O^+][OH^-] \quad (4.1)$$

Il exprime le produit des concentrations molaires des ions  $H_3O^+$  et  $OH^-$  à une température donnée. Dans l'eau pure à 25 °C, les concentrations d'ions  $H_3O^+$  et  $OH^-$  sont égales et ont pour valeurs :  $[H_3O^+] = 1,0 \times 10^{-7}$  mol/L et  $[OH^-] = 1,0 \times 10^{-7}$  mol/L. Donc, selon l'équation à 25 °C :

$$K_{eau} = (1,0 \times 10^{-7})(1,0 \times 10^{-7}) = 1,0 \times 10^{-14}$$

#### 4.7 Le pH : une mesure du degré d'acidité

Puisque les concentrations d'ions  $H_3O^+$  et  $OH^-$  en solutions aqueuses sont habituellement des valeurs très petites et peu commodes dans les calculs, le biochimiste danois Søren Sørensen proposa, en 1909, une grandeur plus pratique appelée « pH ». Le pH d'une solution est le logarithme négatif de la concentration d'ions hydronium (en moles par litre) :

$$pH = -\log[H_3O^+] \quad (4.2)$$

$$\log[H_3O^+] = 10^{-pH} \quad (4.3)$$

On peut également établir une échelle de pOH, analogue à l'échelle de pH, en utilisant le logarithme négatif de la concentration d'ions hydroxyde. Donc, le pOH est :

$$pOH = -\log[OH^-] \quad (4.4)$$

La constante du produit ionique de l'eau est :

$$[H_3O^+][OH^-] = K_{eau} = 1,0 \times 10^{-14}$$

Si l'on prend le logarithme négatif de chaque côté, on obtient :

$$-\log([H_3O^+][OH^-]) = -\log(1,0 \times 10^{-14})$$

$$-\log[H_3O^+] - \log[OH^-] = 14$$

D'après les définitions de pH et de pOH, on obtient :

$$pH + pOH = 14 \quad (4.5)$$

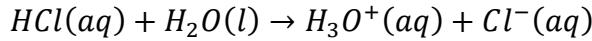
Cette équation fournit une autre façon d'exprimer la relation entre la concentration des ions  $H_3O^+$  et celle des ions  $OH^-$ .

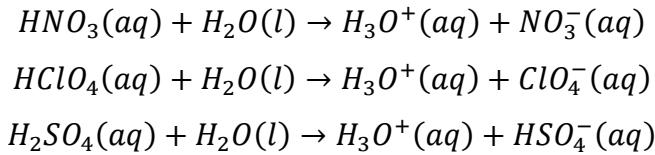
#### 4.8 Force des acides

##### Cas des acides forts

Les acides forts sont des électrolytes forts qui s'ionisent complètement ou presque dans l'eau.

La plupart des acides forts sont des acides inorganiques, par exemple l'acide chlorhydrique ( $HCl$ ), l'acide nitrique ( $HNO_3$ ), l'acide perchlorique ( $HClO_4$ ) et l'acide sulfurique ( $H_2SO_4$ ).



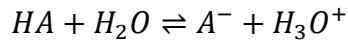


Le pH des solutions d'acides forts se calcule selon la formule :

$$pH = -\log[H_3O^+] = -\log[HA]_0 \quad (4.6)$$

### Cas des acides faibles

Les acides faibles sont des électrolytes faibles qui ne s'ionisent que partiellement dans l'eau. A l'équilibre, une solution aqueuse d'acide faible contient un mélange de molécules d'acide non ionisées, d'ions  $H_3O^+$  et de molécules de la base conjuguée de l'acide.



La constante d'équilibre pour cette ionisation acide, appelée constante d'ionisation d'un acide ( $K_a$ ), est donnée par :

$$K_a = \frac{[A^-] * [H_3O^+]}{[HA]} \approx \frac{[H_3O^+]^2}{C_a}$$

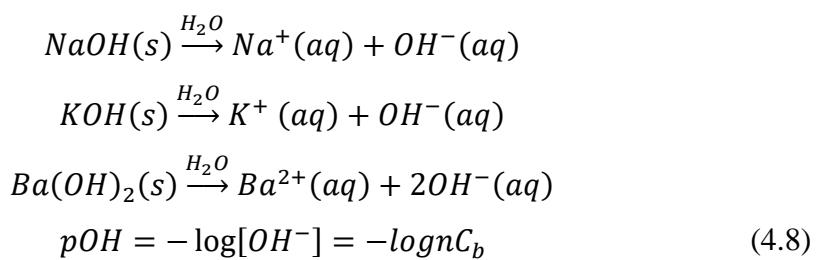
A une température donnée, la mesure quantitative de la force de l'acide HA correspond à la valeur de  $K_a$ . Plus cette valeur est élevée, plus l'acide est fort, c'est-à-dire que la concentration à l'équilibre d'ions  $H_3O^+$  provenant de l'ionisation est plus élevée.

$$\begin{aligned} [H_3O^+] &= \sqrt{K_a * C_a} \\ pH &= -\log[H_3O^+] = \frac{1}{2}pK_a - \frac{1}{2}\log C_a \end{aligned} \quad (4.7)$$

### 4.9 Force des bases

#### Cas des bases fortes

Les bases fortes sont aussi des électrolytes forts qui s'ionisent complètement dans l'eau. Elles comprennent les hydroxydes de métaux alcalins et de certains métaux alcalino-terreux, comme NaOH, KOH et Ba(OH)<sub>2</sub>:



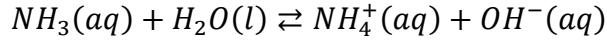
avec n désignant le nombre de moles d'ions  $OH^-$  produit par la base.  $nC_b$  équivaut à la normalité de la base. Selon l'équation (4.5),

$$pH = 14 - pOH$$

$$pH = 14 + \log C_b \quad (4.9)$$

### Cas des bases faibles

Les bases faibles, comme les acides faibles, sont des électrolytes faibles qui ne s'ionisent que partiellement dans l'eau. Par exemple, l'ammoniac est une base faible dans l'eau :



$$K_b = \frac{[NH_4^+] * [OH^-]}{[NH_3]} = \frac{[OH^-]^2}{C_b}$$

où  $K_b$ , la constante d'équilibre relative à l'ionisation d'une base, est appelée constante d'ionisation d'une base.

$$[OH^-] = \sqrt{K_b * C_b}$$

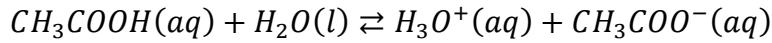
$$pOH = -\log[OH^-] = -\log(K_b * C_b)^{\frac{1}{2}}$$

$$pOH = \frac{1}{2}pK_b - \frac{1}{2}\log C_b$$

$$pH = 14 - pOH = 14 - \frac{1}{2}pK_b + \frac{1}{2}\log C_b \quad (4.10)$$

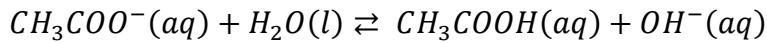
### 4.10 Constantes d'ionisation des couples acide-base conjugués

Une importante relation entre la constante d'ionisation d'un acide et celle de sa base conjuguée peut être déduite de la manière suivante. Voici l'exemple de l'acide acétique :



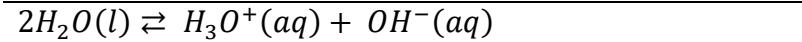
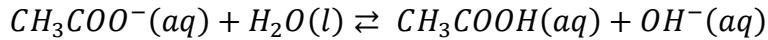
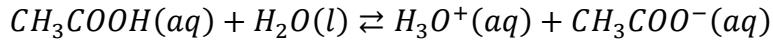
$$K_a = \frac{[H_3O^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$$

La base conjuguée ( $CH_3COO^-$ ) réagit avec l'eau selon l'équation suivante :



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

En combinant les deux équations, on aboutit à l'équation globale suivante :



La constante d'équilibre de l'équation globale s'écrit de la manière suivante :

$$K_{eau} = [H_3O^+][OH^-]$$

Ce produit correspond au produit des constantes des deux réactions successives.

$$K_{eau} = K_a K_b = \frac{[H_3O^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} \times \frac{[CH_3COOH][OH^-]}{[CH_3COO^-]} = [H_3O^+][OH^-]$$

Cet exemple illustre l'une des règles de l'équilibre chimique : quand deux réactions s'additionnent pour donner une troisième réaction, la constante d'équilibre pour cette dernière est le produit des constantes d'équilibre pour les deux premières [6]. Ainsi, pour tout couple acide-base conjugué, il est toujours vrai que :

$$\begin{aligned} K_{eau} &= K_a K_b = 10^{-14} \\ -\log K_{eau} &= -\log K_a K_b = -\log 10^{-14} \\ pK_{eau} &= pK_a + pK_b = 14 \end{aligned} \quad (4.11)$$

## 4.11 Hydrolyse des sels

L'équation d'hydrolyse du sel d'acide faible et de base forte nous permet de calculer le pH d'une solution de sel d'acide faible.

### Cas de sels d'acide faible et de base forte

$$\begin{aligned} CH_3COONa &\rightarrow CH_3COO^- + Na^+ \\ CH_3COO^- + H_2O &\rightleftharpoons CH_3COOH + OH^- \\ K_b &= \frac{[CH_3COOH] * [OH^-]}{[CH_3COO^-]} = \frac{[OH^-]^2}{C_s} \\ [OH^-] &= \sqrt{K_b * C_s} \\ pOH &= -\log[OH^-] = -\log(K_b * C_s)^{\frac{1}{2}} = \frac{1}{2}pK_b - \frac{1}{2}\log C_s \\ pH &= 14 + \log[OH^-] = 14 - \frac{1}{2}pK_b + \frac{1}{2}\log C_s \\ pH &= 14 - \frac{1}{2}pK_b + \frac{1}{2}\log C_s \\ pH &= 7 + \frac{1}{2}pK_a + \frac{1}{2}\log C_s \end{aligned} \quad (4.12)$$

### Cas d'un sel de base faible et d'acide fort

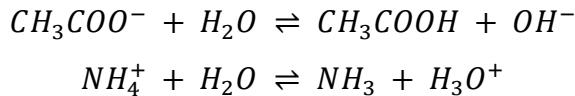
$$\begin{aligned} NH_4Cl &\rightarrow NH_4^+ + Cl^- \\ NH_4^+ + H_2O &\rightleftharpoons NH_3 + H_3O^+ \\ K_a &= \frac{[NH_3] * [H_3O^+]}{[NH_4^+]} = \frac{[H_3O^+]^2}{C_s} \\ [H_3O^+] &= \sqrt{K_a * C_s} \\ pH &= -\log [H_3O^+] = -\log (K_a * C_s)^{\frac{1}{2}} = \frac{1}{2}pK_a - \frac{1}{2}\log C_s \\ pH &= \frac{1}{2}(14 - pK_b) - \frac{1}{2}\log C_s = 7 - \frac{1}{2}pK_b - \frac{1}{2}\log C_s \\ pH &= 7 - \frac{1}{2}pK_b - \frac{1}{2}\log C_s \end{aligned} \quad (4.13)$$

### Cas de sels d'acide faible et de base faible

Soit la réaction du type :



Les acide et base conjugués de cette réaction peuvent réagir avec de l'eau selon les équations suivantes :



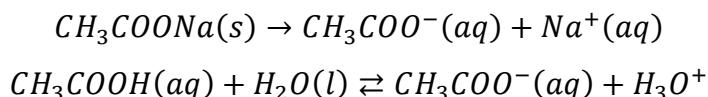
Deux acides ( $CH_3COOH$  et  $NH_4^+$ ) sont présents dans les deux équations. Les forces de leurs acidités sont comparées en utilisant leurs constantes d'acidité.

$$\begin{aligned} K_{a_1} &= \frac{[CH_3COO^-][H_3O^+]}{[CH_3COOH]} \\ K_{a_2} &= \frac{[NH_3][H_3O^+]}{[NH_4^+]} \\ K_{a_1}K_{a_2} &= \frac{[CH_3COO^-][H_3O^+]}{[CH_3COOH]} \times \frac{[NH_3][H_3O^+]}{[NH_4^+]} = [H_3O^+]^2 \\ K_{a_1}K_{a_2} &= [H_3O^+]^2 \\ [H_3O^+] &= \sqrt{K_{a_1}K_{a_2}} \\ pH &= -\log [H_3O^+] = -\log(K_{a_1} * K_{a_2})^{1/2} = \frac{1}{2}(pK_{a_1} + pK_{a_2}) \\ pH &= \frac{1}{2}(pK_{a_1} + pK_{a_2}) \end{aligned} \tag{4.14}$$

Le pH d'une telle solution dépend de la force relative de l'acide et de la base.

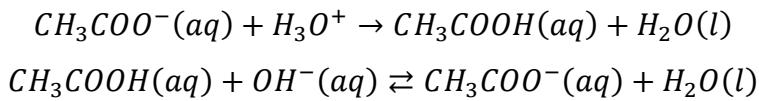
### 4.12 Les solutions tampons

Une solution tampon est une solution constituée d'un acide faible (ou d'une base faible) et de sa base conjuguée (ou de son acide conjugué). Celle-ci a la capacité de maintenir son pH presque constant malgré l'ajout de petites quantités d'acide ou de base. Si la solution tampon est constituée d'acide acétique et d'acétate de sodium ; les réactions d'ionisation suivantes sont plausibles.



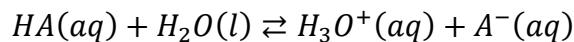
La présence de l'ion acétate qui est un ion commun affecte l'équilibre d'ionisation de l'acide faible. Selon le principe de Le Chatelier, cet équilibre se déplace vers la gauche ; ce qui conduit à une prépondérance de l'acide faible. Les deux principales espèces qui stabilisent le pH sont

l'acide acétique et sa base conjuguée. Les réactions impliquées dans cette stabilisation sont les suivantes :



Le pouvoir tampon, ou cette capacité de la solution tampon de neutraliser de l'acide ou de la base, dépend des quantités de l'acide et de sa base conjuguée qui forment le système tampon. Plus cette quantité est élevée, plus le pouvoir tampon est grand. Les deux constituants du système doivent toutefois être présents en quantités semblables.

Pour calculer le pH d'une solution tampon, on tient compte de l'ionisation de l'acide faible ( $HA$ ).



La constante d'ionisation de cet acide se calcule de la manière suivante :

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

Puisque le pouvoir tampon dépend de la proportion relative entre l'acide faible et sa base conjuguée, la concentration en ions  $H_3O^+$  de cette solution peut être calculée sur base de cette proportion et de la constante d'acidité.

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

Le pH de la solution se calcule selon la relation suivante :

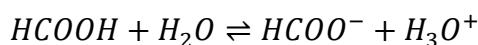
$$\begin{aligned} pH &= -\log[H_3O^+] = -\log K_a \frac{[HA]}{[A^-]} \\ pH &= -\log K_a - \log \frac{[HA]}{[A^-]} \\ pH &= pK_a + \log \frac{[A^-]}{[HA]} \end{aligned} \tag{4.15}$$

L'équation (4.15) s'appelle l'« équation de Henderson-Hasselbalch ». Elle est couramment utilisée dans le calcul des pH des solutions tampons.

### Exercices

1. Le pH d'une solution d'acide formique ( $HCOOH$ ) 0,10 mol/L est 2,39. Quelle est la valeur de  $K_a$  de cet acide ?

### Résolution



Les principales espèces chimiques en solution seront :  $HCOOH$ ,  $H_3O^+$ ,  $HC O^-$

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

$$2.39 = -\log[H_3O^+]$$

$$-2.39 = \log[H_3O^+]$$

$$[H_3O^+] = 10^{-2.39} mol \cdot L^{-1}$$

Posons,

$$10^{-2.39} = x * 10^{-3}, \log 10^{-2.39} = \log(x * 10^{-3})$$

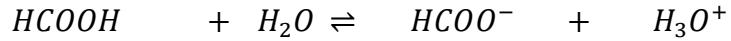
$$-2.39 = -3 + \log x$$

$$3 - 2.39 = \log x, \log x = 0.61 \approx 0.60$$

$$\log x = 0.60 = 2 * 0.3 = 2 \log 2 = \log 2^2$$

$$x = 4$$

$$[H_3O^+] = 4 * 10^{-3} mol \cdot L^{-1}$$



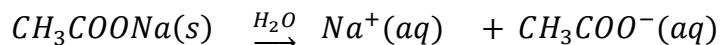
Conc.initiale (mol/L)	0,10	0	0
Variation (mol/L)	$-4 \times 10^{-3}$	$+4 \times 10^{-3}$	$+4 \times 10^{-3}$
Conc. à l'éq. (mol/L)	$0,10 - 4 \times 10^{-3}$	$+4 \times 10^{-3}$	$+4 \times 10^{-3}$

$$K_a = \frac{[HC O^-] * [H_3O^+]}{[HCOOH]} = \frac{4 * 10^{-3} * 4 * 10^{-3}}{96 * 10^{-3}} = 1,6 * 10^{-4}$$

2. Calculez le pH d'une solution d'acétate de sodium,  $CH_3COONa$ , à 0,15 mol/L. Quel est le pourcentage d'hydrolyse ?

### Résolution

Au cours de la dissolution de l'acétate de sodium ( $CH_3COONa$ ), les principales espèces en solution sont :  $CH_3COO^-$ ,  $Na^+$ .



Conc. initiale (mol/L)	0,15	0	0
Variation (mol/L)	$-0,15$	$+0,15$	$+0,15$
Conc. à l'éq. (mol/L)	0	0,15	0,15

Dans l'équation précédente, seul l'ion acétate peut s'hydrolyser.



Soit  $x$  la concentration à l'équilibre des ions  $CH_3COO^-$  et  $OH^-$  en moles par litre. On peut résumer les variations en concentrations selon le tableau suivant :

	$CH_3COO^- (aq)$	$+ H_2O(l) \rightleftharpoons CH_3COOH (aq)$	$+ OH^- (aq)$
Conc. initiale (mol/L)	0,15	0	0
Variation (mol/L)	$-x$	$+x$	$+x$
Conc. à l'éq. (mol/L)	$0,15 - x$	$x$	$x$

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

$$5,6 * 10^{-10} = \frac{x^2}{0,15-x} \approx \frac{x^2}{0,15}, x^2 = 5,6 * 10^{-10} * 0,15 = 0,84 * 10^{-10}$$

$$x = \sqrt{0,84 * 10^{-10}} = 0,916 * 10^{-5} mol * L^{-1} \approx 9,2 * 10^{-5} mol * L^{-1}$$

A l'équilibre,

$$[OH^-] = 9,2 * 10^{-5} mol * L^{-1}; pOH = -\log 9,2 * 10^{-5} = 5,04$$

$pH = 14 - pOH = 14 - 5,04 = 8,96$  (La solution est faiblement basique).

$$\text{Pourcentage d'hydrolyse} = \frac{[CH_3COO^-]_{\text{hydrolysée}}}{[CH_3COO^-]_{\text{initiale}}} * 100$$

$$\text{Pourcentage d'hydrolyse} = \frac{9,2 * 10^{-6}}{0,15} * 100 = 0,0061\%$$

3. a) Calculez le pH d'une solution de  $CH_3COOH$  0,20 mol/L.

b) Calculez le pH d'une solution contenant  $CH_3COOH$  0,20 mol/L et  $CH_3COONa$  0,30 mol/L.

4. a) Calculez le pH d'un système tampon contenant du  $CH_3COOH$  à 1,00 mol/L et du  $CH_3COONa$  à 1,00 mol/L.

b) Quel est le pH du système tampon après addition de 0,10 mol de HCl gazeux à 1 L de la solution ? Considérez que le volume de la solution ne change pas quand on ajoute le HCl.

**Résolution :**

a) Le pH de la solution tampon se calcule en appliquant l'équation de Henderson-Hasselbalch.

$$pH = pKa + \log \frac{[A^-]}{[AH]} = pKa + \log \frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$$

$$pH = -\log(1,8 \times 10^{-5}) + \log \frac{1,00}{1,00} = 4,74$$

Ce pH peut être calculé autrement en déterminant d'abord la concentration des ions  $H_3O^+$ .

	$CH_3COOH(aq)$	$+ H_2O(l) \rightleftharpoons$	$CH_3COO^-(aq)$	$H_3O^+(aq)$
Conc. initiale (mol/L)	1,00		1,00	
Variation (mol)	$-x$		$+x$	$+x$
Conc. à l'éq.	$1,00 - x$		$1,00 + x$	$+x$
	$K_a = \frac{[CH_3COO^-][H_3O^+]}{[CH_3COOH]} = \frac{(1,00 + x)x}{(1,00 - x)} = 1,8 \times 10^{-5}$			

En supposant que  $1,00 + y \approx 1,00$ ; on peut calculer la valeur de  $y$  qui est la concentration actuelle des ions  $H_3O^+$ .  $x = 1,8 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$ .

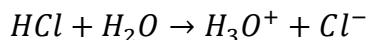
$$pH = -\log 1,8 \times 10^{-5} = 4,74$$

Validité de l'approximation : Celle-ci est valide dans les conditions qui suivent [6]:

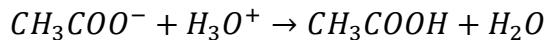
$$\frac{x}{c_0} \times 100\% \leq 5\%, 1,8 \times \frac{10^{-5}}{1,00} * 100\% = 0,0018\%. L'approximation est donc valide. Dans$$

le cas où le rapport calculé est supérieur à 5%, l'on doit résoudre l'équation du second degré.

b) Ionisation complète de HCl :

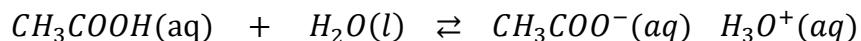
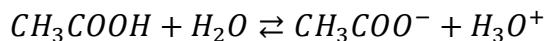


$$[H_3O^+] = [HCl] = 0,1 \text{ mol/l}$$



	$CH_3COO^-(aq)$	$+ H_3O^+(aq) \rightleftharpoons$	$CH_3COOH(aq)$	$H_2O(l)$
mol <sub>0</sub>	1,00		0,10	1,00
Variation (mol)	-0,10		-0,10	+0,10
mol <sub>f</sub>	0,90		0	1,10

L'acide acétique étant un acide faible son équilibre est influencé par la présence d'un ion commun.



mol <sub>0</sub>	1,10		0,90	
Variation (mol)	$-y$		$+y$	$+y$
mol <sub>f</sub>	$1,10 - y$		$0,90 + y$	$+y$

$$K_a = \frac{[CH_3COO^-][H_3O^+]}{[CH_3COOH]} = \frac{(0,90 + y)y}{(1,10 - y)} = 1,8 \times 10^{-5}$$

En supposant que  $0,90 + y \approx 0,90$  et que  $1,10 - y \approx 1,10$ ; on peut calculer la valeur de  $y$  qui est la concentration actuelle des ions  $H_3O^+$ .  $y = 2,2 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$ .

$$pH = -\log 2,2 \times 10^{-5} = 4,66$$

Le même pH peut être calculé en utilisant l'équation de de Henderson-Hasselbalch.

$$pH = pKa + \log \frac{[A^-]}{[AH]} = pKa + \log \frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} \quad pH = -\log(1,8 \times 10^{-5}) + \log \frac{0,90}{1,10} = 4,66$$

$$pH = -\log(1,8 \times 10^{-5}) + \log \frac{0,90}{1,10} = 4,66$$

## Chapitre 5. L'EQUILIBRE DE SOLUBILITE

### 5.1 Objectifs du chapitre

A la fin de ce chapitre, l'étudiant(e) devra être capable de (d'):

- Calculer le produit de solubilité d'une solution de sel peu soluble à partir de sa sa solubilité
- Calculer sa solubilité ou sa solubilité molaire à partir du Kps
- Montrer comment la présence d'un ion commun affecte la solubilité du sel peu soluble
- Montrer comment le pH de la solution affecte la solubilité du sel peu soluble
- Montrer comment les Kps peuvent être appliqués dans la séparation de différents ions à partir d'un mélange.

### 5.2 Bref description du chapitre

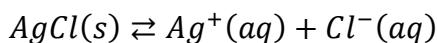
Le présent chapitre vise à introduire l'équilibre de précipitation. Pour ce faire, les notions de solubilité et de produit de solubilité seront introduites. Ensuite, les étapes de calcul du produit de solubilité à partir de la solubilité du sel peu soluble ou de sa solubilité à partir de son produit de solubilité seront démontrées. Enfin, l'application de ce type d'équilibre chimique dans les analyses chimiques de séparation d'ions sera aussi élucidée.

### 5.3 Introduction

Les réactions de précipitation jouent un rôle important dans l'industrie, en médecine et dans la vie de tous les jours. Par exemple, la préparation de nombreux produits chimiques industriels essentiels, comme le carbonate de sodium ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), fait appel aux réactions de précipitation. La dissolution de l'email des dents, principalement constitué d'hydroxyapatite  $[\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}]$ , cause la carie dentaire dans un milieu acide. Le sulfate de baryum ( $\text{BaSO}_4$ ), un composé insoluble opaque aux rayons X, est utilisé pour diagnostiquer certaines maladies du tube digestif. La prédiction quantitative de la solubilité tient compte des règles générales de l'équilibre chimique.

### 5.4 Le produit de solubilité

Soit une solution saturée de chlorure d'argent qui entre en contact avec du chlorure d'argent solide. On peut représenter l'équilibre de solubilité par l'équation chimique suivante :



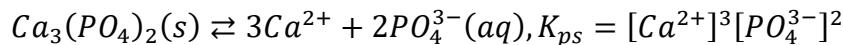
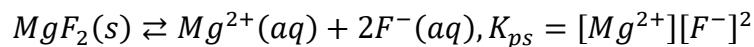
Puisque dans le cas de sels peu solubles, comme  $\text{AgCl}$ , le sel dissous dans l'eau se dissocie complètement en ions  $\text{Ag}^+$  et  $\text{Cl}^-$ , il est possible d'écrire une relation simple entre les

ions en solution et le solide non dissous. On peut écrire la constante d'équilibre pour la dissolution de AgCl de la manière suivante :

$$K_{ps} = [Ag^+][Cl^-] \quad (5.1)$$

où Kps est la constante du produit de solubilité ou simplement le produit de solubilité.

En général, le produit de solubilité (Kps) est le produit des concentrations molaires des ions qui constituent un composé, chacune de ces concentrations étant élevée à l'exposant équivalant à son coefficient stœchiométrique dans l'équation équilibrée. Voici quelques exemples qui l'illustrent :



Dans le cas de la dissolution d'un solide ionique en solution aqueuse, le système peut se trouver dans l'une des situations suivantes : 1) la solution est insaturée ; 2) la solution est saturée ; 3) la solution est sursaturée. On utilise Q, le produit ionique, pour représenter le produit des concentrations molaires des ions, chacune de ces concentrations étant élevée à la puissance équivalant à son coefficient stœchiométrique. Alors, dans le cas d'une solution aqueuse contenant des ions Ag<sup>+</sup> et Cl<sup>-</sup>, à 25 °C :

$$Q = [Ag^+]_0[Cl^-]_0 \quad (5.2)$$

L'indice 0 indique qu'il s'agit de concentrations initiales qui ne sont pas nécessairement égales aux concentrations à l'équilibre. Les relations possibles entre Q et Kps sont :

$Q < K_{ps}$ , la solution est insaturée : il n'y aura pas de précipitation

$Q = K_{ps}$ , la solution est saturée : il n'y aura pas de précipitation. On est à la limite de la solubilité.

$Q > K_{ps}$ , la solution est sursaturée : il y aura précipitation.

### Exercices

1. On ajoute 200 mL de BaCl<sub>2</sub> 0,0040 mol/L à exactement 600 mL de K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,0080 mol/L. a) Y aura-t-il formation d'un précipité ? b) Calculez la masse de précipité s'il y a lieu. c) Calculez la concentration des espèces présentes à l'équilibre.
2. Supposons que l'on verse 2,00 mL de NaOH 0,200 mol/L dans 1,00 L de CaCl<sub>2</sub> 0,100 mol/L. a) Y aura-t-il précipitation ? b) Calculez la concentration des espèces présentes à l'équilibre et la masse de précipité formée, s'il y a lieu (considérez que les volumes sont additifs).

## 5.5 La solubilité molaire et la solubilité

La solubilité peut être exprimée de deux autres façons : la solubilité molaire, qui est le nombre de moles de soluté par litre de solution saturée (mol/L), et la solubilité, qui est le nombre de grammes de soluté par litre de solution saturée (g/L). Ces grandeurs expriment la concentration des solutions saturées à une température donnée (habituellement 25 °C). La solubilité ou du produit de solubilité peuvent être calculés l'un à partir de l'autre selon les étapes suivantes. Si l'on désire calculer le produit de solubilité à partir de la solubilité, la solubilité molaire du composé doit d'abord être calculée. Ensuite, les concentrations molaires des anions et des cations sont calculées. Enfin, le produit de solubilité est déduit de ces concentrations molaires. D'autre part, si l'on désire calculer la solubilité à partir du produit de solubilité, les concentrations molaires des anions et des cations sont d'abord calculées. Ensuite la solubilité molaire du composé est calculée. Enfin, la solubilité du composé est déduite de la solubilité molaire.

### Exercices

- La solubilité du sulfate de calcium ( $\text{CaSO}_4$ ) est 0,67 g/L. Calculez la valeur de  $K_{ps}$  pour  $\text{CaSO}_4$ .

### Résolution

$\text{CaSO}_4(s)$	$\rightleftharpoons$	$\text{Ca}^{2+}(aq)$	$\text{SO}_4^{2-}(aq)$
$C_0$ (mol/L)		0	0
Variation (mol/L)	-s	+s	+s
Céq		s	s

$$K_{ps} = [\text{Ca}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = s^2$$

$$\text{La solubilité molaire du sel} = \frac{0,67 \text{ g CaSO}_4}{1 \text{ L de Sln}} \times \frac{1 \text{ mol CaSO}_4}{136,2 \text{ g CaSO}_4} = 4,9 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$K_{ps} = [\text{Ca}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = s^2 = (4,9 \times 10^{-3})^2 = 2,4 \times 10^{-5} \text{ 2.}$$

### Résolution

a.

$\text{Cu(OH)}_2(s)$	$\rightleftharpoons$	$\text{Cu}^{2+}(aq)$	$2\text{OH}^-(aq)$
$C_0$ (mol/L)		0	0
Variation (mol/L)	-s	+s	+2s
Céq		s	2s

$$K_{ps} = [Cu^{2+}][OH^-]^2 = s \times (2s)^2 = 4s^3$$

$$s = \sqrt[3]{\frac{K_{ps}}{4}} = \sqrt[3]{\frac{2,2 \times 10^{-20}}{4}} = 1,8 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$$

$$\text{Solubilité massique de } Cu(OH)_2 = \frac{1,8 \times 10^{-7} \text{ mol } Cu(OH)_2}{1 \text{ L}} \times \frac{97,57 \text{ g } Cu(OH)_2}{1 \text{ mol } Cu(OH)_2}$$

$$\text{Solubilité massique de } Cu(OH)_2 = 1,8 \times 10^{-5} \text{ g/Lb.}$$

$$[OH^-] = 2s = 2 \times 1,8 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$$

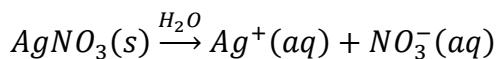
$$pH = 14 + \log[OH^-] = 14 + \log(2 \times 1,8 \times 10^{-7}) = 7,6$$

3. Calculez la solubilité du chlorure d'argent (en grammes par litre) dans une solution de nitrate d'argent à  $6,5 \times 10^{-3}$  mol/L.

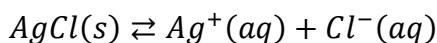
## 5.6 L'effet d'ion commun et la solubilité

Comme dans le cas de l'ionisation des bases et des acides, l'effet de l'ion commun s'applique tout aussi bien aux équilibres de solubilité [6]. La solubilité d'un composé peut être modifiée par la présence d'un ion commun. Le produit de solubilité est une constante. Par conséquent ; la précipitation d'un composé ionique en solution se produit dès que la valeur du produit ionique dépasse la valeur de la constante du produit de solubilité  $K_{ps}$  de cette substance. Dans une solution saturée de AgCl, par exemple, le produit ionique  $[Ag^+][Cl^-]$  est évidemment égal à  $K_{ps}$  et, de plus, on peut déduire par la stœchiométrie que  $[Ag^+] = [Cl^-]$ . Toutefois, cette égalité ne s'applique pas dans tous les cas.

Soit une solution constituée de deux substances qui ont un ion en commun, par exemple AgCl et AgNO<sub>3</sub>. En plus de la faible dissociation possible de AgCl qui constitue une première source de Ag<sup>+</sup>, il faut aussi tenir compte de la dissociation de AgNO<sub>3</sub> comme deuxième source de Ag<sup>+</sup>:



L'équilibre de solubilité est :



L'ajout du nitrate d'argent (AgNO<sub>3</sub>) à une solution saturée en AgCl accroît, la concentration des ions de [Ag<sup>+</sup>] et rend le produit ionique supérieur au produit de solubilité :

$$Q = [Ag^+]_0[Cl^-]_0 > K_{ps}$$

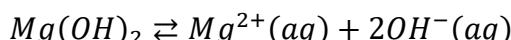
Un nouvel équilibre va s'établir par la formation d'une certaine quantité d'un précipité de chlorure d'argent, en accord avec le principe de Le Chatelier, jusqu'à ce que la valeur du produit ionique soit de nouveau égale à celle de K<sub>ps</sub>. L'ajout d'un ion déjà présent dans la solution (ion commun) se solde donc par une diminution de la solubilité du composé ionique (AgCl) en solution. Dans ce cas, [Ag<sup>+</sup>] n'est plus égale à [Cl<sup>-</sup>] à l'équilibre.

## Exercices

- Calculez la solubilité du chlorure d'argent (en grammes par litre) dans une solution de nitrate d'argent à  $6,5 \times 10^{-3}$  mol/L.
- Calculez la solubilité (en grammes par litre) de AgBr : a) dans l'eau pure ; b) dans NaBr 0,0010 mol/L.

## 5.7 Le pH et la solubilité

Le pH peut faire varier la solubilité d'un grand nombre de composés. Par exemple, voici le cas de l'hydroxyde de magnésium :



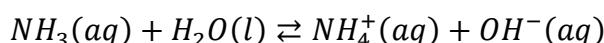
Quand on ajoute des ions OH<sup>-</sup>, le pH augmente, et l'équilibre se déplace vers la gauche (c'est encore un effet d'ion commun, en accord avec le principe de Le Chatelier), ce qui rend le Mg(OH)<sub>2</sub> moins soluble. Par contre, quand on ajoute des ions H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>, le pH diminue, et l'équilibre se déplace cette fois vers la droite, ce qui correspond à une augmentation de la solubilité du Mg(OH)<sub>2</sub>. On peut donc parvenir ainsi à dissoudre des bases ou des acides normalement insolubles en ajustant correctement le pH. Les bases insolubles ont tendance à se dissoudre en milieu acide, et les acides insolubles ont tendance à se dissoudre en milieu basique.

## Exercices

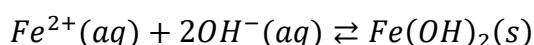
Calculez quelle devrait être la concentration d'une solution aqueuse d'ammoniac nécessaire pour amorcer la précipitation de l'hydroxyde de fer(II) dans une solution de FeCl<sub>2</sub> 0,0030 mol/L.

## Résolution

L'ammoniac réagit avec l'eau pour produire les ions OH<sup>-</sup> qui interviennent dans la précipitation de l'hydroxyde ferreux (Fe(OH)<sub>2</sub>).



La réaction de précipitation de l'hydroxyde ferreux (Fe(OH)<sub>2</sub>) est la suivante :



La concentration minimale d'ions OH<sup>-</sup> nécessaire à la précipitation de Fe(OH)<sub>2</sub> est calculée en utilisant le produit de solubilité de Fe(OH)<sub>2</sub>.

$$Kps = [Fe^{2+}][OH^-]^2$$

Sachant que FeCl<sub>2</sub> est un électrolyte fort, la concentration des ions Fe<sup>2+</sup> est égale à celle du sel (FeCl<sub>2</sub>).

$$[OH^-] = \sqrt{\frac{Kps}{[Fe^{2+}]}} = \sqrt{\frac{1,6 \times 10^{-14}}{0,0030} \frac{mol}{L}} = 2,3 \times 10^{-6} mol/L$$

L'étape suivante est le calcul de la concentration d'ammoniac capable de fournir cette concentration d'ions OH<sup>-</sup>.

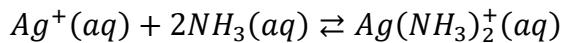
$NH_3(aq) + H_2O(l)$	$\rightleftharpoons$	$NH_4^+(aq) + OH^-(aq)$	
C <sub>0</sub> (mol/L)	x	0	0
Variation (mol/L)	$-2,3 \times 10^{-6}$	$+2,3 \times 10^{-6}$	$+2,3 \times 10^{-6}$
Céq (mol/L)	$x - 2,3 \times 10^{-6}$	$2,3 \times 10^{-6}$	$2,3 \times 10^{-6}$
	$K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]}$		
	$1,8 \times 10^{-5} = \frac{(2,3 \times 10^{-6})^2}{(x - 2,3 \times 10^{-6})}$		

En isolant x, on obtient  $x = 2,6 \times 10^{-6}$  mol/L.

Il faudra donc une concentration de NH<sub>3</sub> légèrement supérieure à  $2,6 \times 10^{-6}$  mol/L pour avoir un début de formation du précipité Fe(OH)<sub>2</sub>.

## 5.8 L'équilibre des ions complexes et la solubilité

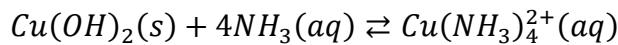
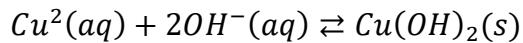
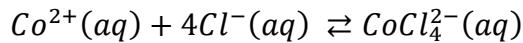
Les réactions acido-basiques de Lewis dans lesquelles un cation métallique (receveur d'un doublet d'électrons) se combine à une base de Lewis (donneur d'un doublet d'électrons) se soldent par la formation d'un ion complexe [6] :



acide      base      ion complexe

Un ion complexe peut être défini comme un ion contenant un cation métallique central lié à un ou plusieurs ions ou molécules [6]. Un tel type d'ions est impliqué dans beaucoup de phénomènes chimiques et biologiques [6].

Quelques exemples de la vie courante peuvent être énumérés : l'hémoglobine des globules rouges du sang et les cytochromes du foie sont des complexes du fer, par contre, la chlorophylle est un complexe du magnésium. D'autre part, les métaux de transition ont particulièrement tendance à former des ions complexes. Voici quelques exemples :



La formation de l'ion complexe Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub><sup>2+</sup> augmente donc la solubilité de Cu(OH)<sub>2</sub>.

Beaucoup d'ions complexes des métaux de transition ont des couleurs caractéristiques. L'on peut citer par exemple, une solution de chlorure de cobalt(II) est rose à cause de la présence

d’ions  $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ ; une solution de sulfate de cuivre (II) de cuivre qui de couleur bleue suite à la présence d’ions  $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_5^{2+}$ .

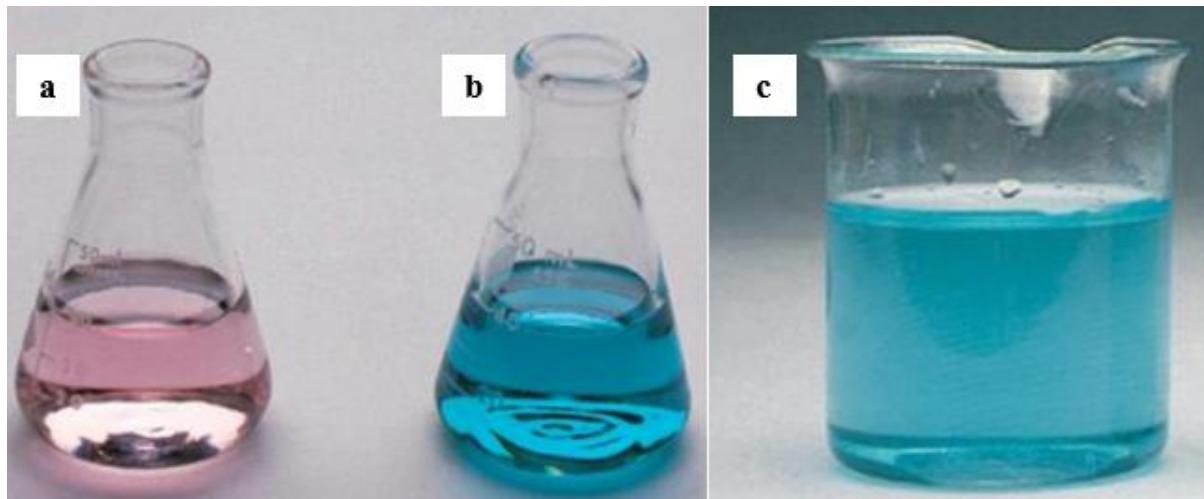
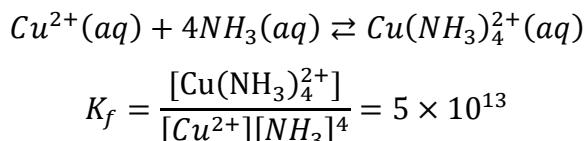


Figure 10 Quelques couleurs des ions complexes des métaux de transition (a.  $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ , b.  $\text{CoCl}_4^{2-}$ , c.  $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_5^{2+}$ ) [6]

La constante de formation  $K_f$  (aussi appelée constante de stabilité ou constante de complexation) exprime la tendance d’un ion métallique à former un ion complexe particulier ; cette constante est la constante d’équilibre pour la formation d’un ion complexe [6]. Plus la valeur de  $K_f$  est grande, plus l’ion complexe est stable.

Par exemple, la constante de formation du complexe  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$  peut être calculée de la manière suivante :



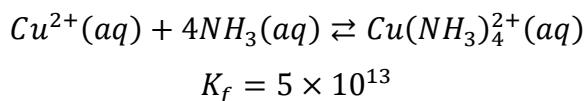
Comparativement aux constantes déjà calculées dans les sections précédentes, celle-ci est de loin très élevée, ce qui traduit la grande stabilité de l’ion complexe en solution et explique la très faible concentration d’ions cuivre(II).

### Exercices

- On ajoute 0,20 mol de  $\text{CuSO}_4$  à 1 L de solution  $\text{NH}_3$  1,20 mol/L. Quelle est la concentration des ions  $\text{Cu}^{2+}$  à l’équilibre ?

### Résolution

L’addition de  $\text{CuSO}_4$  à la solution de  $\text{NH}_3$  cause la formation d’un ion complexe selon l’équation suivante :



Puisque  $K_f$  est élevée, la réaction de formation du complexe est favorisée.

	$Cu^{2+}(aq) + 4NH_3(aq) \rightleftharpoons Cu(NH_3)_4^{2+}(aq)$		
$C_0$ (mol/L)	0,20	1,20	0
Variation (mol/L)	-0,20	-0,80	+0,20
$C_f$ (mol/L)	0	0,40	0,20

$$K_f = \frac{[Cu(NH_3)_4^{2+}]}{[Cu^{2+}][NH_3]^4} = 5 \times 10^{13}$$

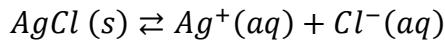
$$\frac{0,20}{x(0,40)^4} = 5 \times 10^{13}$$

$$x = [Cu^{2+}] = 1,6 \times 10^{-13} mol/L$$

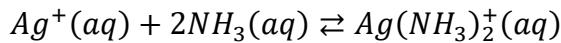
2. Calculez la solubilité molaire de AgCl dans une solution de NH<sub>3</sub> 1,0 mol/L.

### Résolution

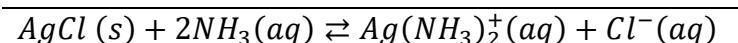
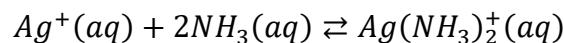
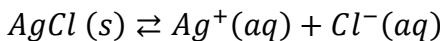
L'équilibre de précipitation de AgCl, le sel peut soluble est défini par l'équation suivante :



La réaction de complexation des ions Ag<sup>+</sup> par l'ammoniac est exprimée par l'équation suivante :



La combinaison des deux équilibres fournit l'équation globale du phénomène de précipitation-complexation.



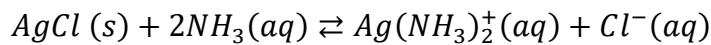
$$K_{ps} = [Ag^+][Cl^-] = 1,6 \times 10^{-10}$$

$$K_f = \frac{[Ag(NH_3)_2^+]}{[Ag^+][NH_3]^2} = 1,5 \times 10^7$$

La constante d'équilibre pour l'équation globale s'obtient en multipliant les deux constantes des deux équations intermédiaires.

$$K = K_{ps}K_f = \frac{[Ag(NH_3)_2^+][Cl^-]}{[NH_3]^2} = 2,4 \times 10^{-3}$$

En posant s la solubilité de AgCl après réaction avec NH<sub>3</sub>, on donc écrire le tableau de variation de la manière suivante :



$C_0$ (mol/L)	1,0	0	0
Variation (mol/L)	-s	-2s	+s
$C_f$ (mol/L)		1-2s	s

$$K = \frac{s \times s}{(1 - 2s)^2} = \frac{s^2}{(1 - 2s)^2} = 2,4 \times 10^{-3}$$

$$\frac{s}{1 - 2s} = 0,049$$

$$s = 0,045 \text{ mol/L}$$

La solubilité de AgCl dans 1 L de NH<sub>3</sub> 1,0 mol/L est donc 0,045 mol/L. La solubilité molaire de AgCl dans l'eau pure est  $1,3 \times 10^{-5}$  mol/L. La formation de l'ion complexe [Ag(NH<sub>3</sub>)<sup>2+</sup>] fait donc augmenter la solubilité de AgCl.

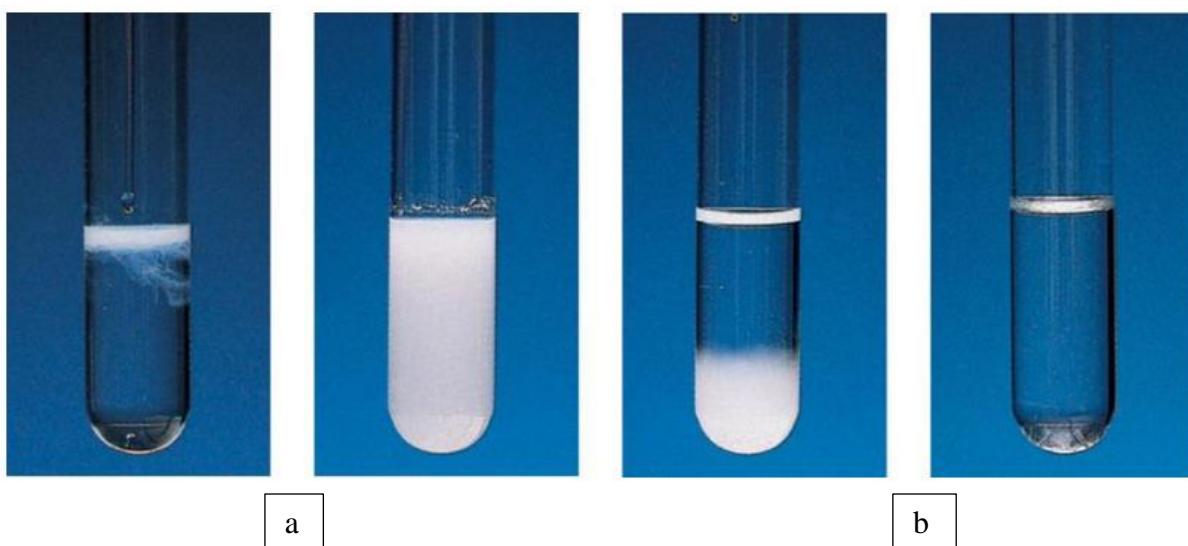


Figure 11 Dissolution des précipités par complexation (a. Formation du précipité de AgCl ; b. Dissolution du précipité de AgCl par ajout de NH<sub>3</sub> [6].

## Références bibliographiques

- [1] Atkins PW. *Éléments de chimie physique*. De Boeck Supérieur; 1998.
- [2] Pullicino M. Thermodynamique. Tout le cours.
- [3] Marchio D. *Introduction aux transferts thermiques*. Presses des MINES; 2003.
- [4] Bianchi A-M, Fautrelle Y, Etay J. *Transferts thermiques*. EPFL Press; 2004.
- [5] Gaffney J, Marley N. *General chemistry for engineers*. Elsevier; 2018.
- [6] Raymond C, Kenneth AG. *Chimie des solutions*. 4th ed.; 2014.
- [7] Zumdahl SS, Zumdahl SA, DeCoste DJ. *Chemistry*. 10th ed. Cengage Learning; 2018.