

UNIVERSITE MOHAMED KHIDER-BISKRA-

FACULTES DES SCIENCES EXACTES
DEPARTEMENT DES SCIENCES DE LA MATIERE

Polycopié

COURS ET TRAVAUX PRATIQUES DE THERMODYNAMIQUE
ET CHIMIE DES SOLUTIONS

Cours et travaux pratique

1^{ière} année LMD

Dr. Melleaoui Malika

Maître de conférences B

(2024/2025)

Table de matière:

Partie 1: cour thermodynamique et chimie des solutions.....	4
1. Equilibres chimiques.....	4
1.1. Equilibre acido-basique.....	4
1.1.1. Définition des acides et des bases.....	4
1.1.2. Ampholyte.....	4
1.1.3. Constante d'équilibre dans les réactions acido-basiques.....	5
1.1.4. Force des acides et des bases.....	6
1.1.5. Le pH (potentiel d'hydrogène).....	6
1.1.6. Détermination du pH.....	8
1.1.7. Coefficient de dissociation (α) d'un acide.....	11
1.1.8. pH d'une solution tampon.....	12
1.1.9. pH d'une solution d'ampholyte.....	13
1.1.10. pH des solutions salines.....	13
1.2. Equilibre d'oxydo-réduction.....	15
1.2.1. Réaction d'oxydo-réduction :.....	15
1.2.2. Le nombre d'oxydation (état d'oxydation ou degré d'oxydation).....	16
1.2.3. Equilibrer une réaction oxydo-réduction.....	19
1.2.4. Réaction d'oxydo-réduction et Couple oxydant / réducteur.....	20
1.2.5. Notion de potentiel d'oxydo-réduction ou potentiel redox.....	21
1.3. Equilibre de précipitation : Solubilité et produit de solubilité.....	25
1.3.1. La solubilité « S ».....	25
1.3.2. Le produit de solubilité (ou la constante de solubilité) « K_s ».....	25
1.3.3. Règles de Précipitation.....	27
1.3.4. Les facteurs qui affectent la solubilité.....	27
2. Cinétique chimique.....	29
2.1. Définition.....	30
2.2. Vitesse d'une réaction :.....	30
2.2.1. Définition.....	30
2.2.2. Expression de la vitesse.....	30
2.3. La loi de vitesse et l'ordre d'une réaction.....	31
2.3.1. Réaction d'ordre 0.....	31
2.3.2. Réaction d'ordre 1.....	32
2.3.3. Réaction d'ordre 2.....	32

2.4.1. Influence de la température (Loi d'Arrhenius).....	33
3. Thermodynamique.....	35
3.1. Systèmes et grandeurs thermodynamiques.....	35
3.1.1. Un système.....	35
3.1.2. Variables d'état :.....	36
3.1.3. Fonction d'état :.....	36
3.2. Transformation thermodynamique	37
3.4. Premier principe de la thermodynamique.....	39
3.4.1. Le travail (W)	39
3.4.2. Chaleur échangée par un système.....	40
3.4.3. Expression de l'énergie interne et de l'enthalpie :.....	41
3.4.4. Diagramme de Clapeyron :.....	42
3.5. Thermochimie.....	45
3.5.1. Chaleur de réactions.....	45
3.5.2. Enthalpie de réactions.....	46
3.5.3. Loi de Hess :.....	46
3.5.4. La loi de Kirchhoff.....	46
3.6. Second principe de la thermodynamique :.....	47
3.6.1. Expression de l'entropie.....	47
3.6.2. Expression de l'enthalpie libre.....	48
Partie 2: travaux pratique de thermodynamique et chimie des solutions.....	49
Travail Pratique N°1 :.....	50
1- Rappel :.....	50
2- Objectifs :.....	52
3- Matériels :.....	52
4- Produits :.....	52
5- Mode Opérateur :.....	52
TPN°2 : Dosage Redox.....	54
La manganimétrie.....	54
1- Rappel :.....	54
2- But :.....	54
3- Principe de la manipulation :.....	54
4- Matériels :.....	55
5- Produits utilisés :.....	55
6- Mode Opérateur :.....	55
TPN°3 : Calorimétrie.....	56
1- Généralités :.....	56

2.	Principe de la manipulation :.....	56
3.	But :.....	57
4.	Matériels :.....	57
5.	Produits utilisés :.....	57
6.	Mode Opérateur :.....	58
TPN°4 : Mesure de la chaleur latente de fusion de la glace.....		58
1.	Principe de l'expérience.....	58
2.	L'objectif de l'expérience :.....	59
3.	Outils et matériaux de l'expérience :.....	59
4.	Mode Opérateur :.....	59
TPN°5 : Détermination de la chaleur molaire d'une réaction de neutralisation d'un acide HCl par la base NaOH.....		60
1-	Généralités :.....	60
2-	But :.....	60
3-	Matériels :.....	60
4-	Produits utilisés :.....	60
5-	Mode opératoire :.....	60
Résolution des travaux pratiques.....		60
Travail Pratique N°1 :.....		60
Travail pratique N° : 2.....		63
Travail pratique N° 3		66
Travail pratique N° 4.....		68
Travail pratique N° 5.....		68
Référence.....		70

Partie 1: cour thermodynamique et chimie des solutions

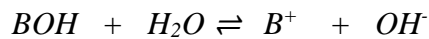
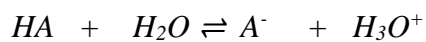
1. Equilibres chimiques

1.1. Equilibre acido-basique

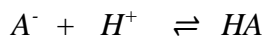
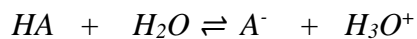
1.1.1. Définition des acides et des bases

Il existe trois définitions pour les acides et les bases :

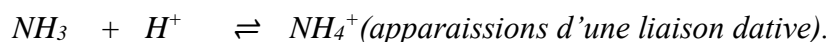
Arrhenius a défini un acide et une base comme des composés pouvant libérer des protons H^+ (acide) ou des anions hydroxylys OH^- (base).



Bronsted énonce qu'un acide est un donneur de proton et une base un accepteur de proton.



Lewis définit un acide comme un accepteur de doublet d'électrons et une base comme un donneur de doublet d'électrons.

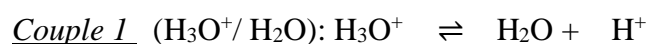


1.1.2. Ampholyte

Un ampholyte est un composé qui peut se comporter soit comme un acide soit comme une base. Les solutions correspondantes sont appelés **amphotères**.

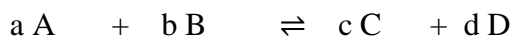
Exemple :

Soit l'eau appartenant aux deux couples suivants :



1.1.3. Constante d'équilibre dans les réactions acido-basiques

La constante d'équilibre K de toute réaction acido-basique est donnée par la loi d'action de masse:

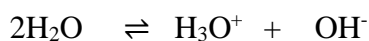


$$K = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}$$

Où $[A]$, $[B]$, $[C]$ et $[D]$: sont les concentrations des espèces A, B, C et D à l'équilibre.

➤ *Equilibre de dissociation de l'eau.*

L'autoprotolyse de l'eau est caractérisé par une constante d'équilibre notée K_e dite produit ionique de l'eau.

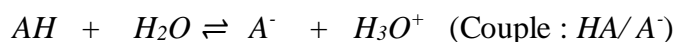


$$K = \frac{[H_3O^+] \cdot [OH^-]}{[H_2O]}$$

$$K_e = K \cdot [H_2O] = [H_3O^+] \cdot [OH^-]$$

• *Constante d'acidité*

Lorsqu'un acide faible AH est mis dans l'eau, il se produit une dissociation :

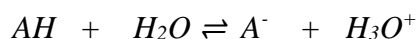


La constante d'équilibre de dissociation de l'acide HA, appelée « constante d'acidité » K_a , s'écrit :

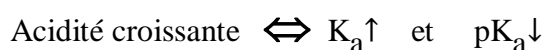
$$K_a = K \cdot [H_2O] = \frac{[H_3O^+] \cdot [A^-]}{[AH]}$$

1.1.4. Force des acides et des bases.

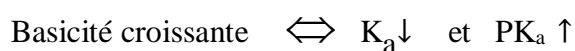
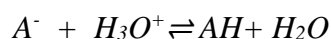
Un acide est d'autant plus fort qu'il cède plus facilement un proton H^+ .



Plus un acide est fort, plus l'équilibre est déplacé dans le sens 1 et par conséquent plus K_a est grand :



- Une base est d'autant plus forte qu'elle capte plus facilement un proton H^+
(la base se protone).



Plus une base est forte, plus l'équilibre est déplacé dans le sens 1 et par conséquent plus la constante K_a du couple acido-basique AH/A^- est faible.

Remarque : -L'eau est à la fois un acide et une base. Les pK_a des 2 couples H_3O^+/H_2O

($K_a = 1$) et H_2O/OH^- ($K_a = 10^{-14}$) sont respectivement 0 et 14 à 25 °C

1.1.5. Le pH (potentiel d'hydrogène).

Le potentiel d'hydrogène (ou pH) mesure l'acidité ou la basicité d'une solution aqueuse.

Entre autre il mesure la concentration en ions H_3O^+ (mol/L) présents en solution.

D'où : $pH = -\log [H_3O^+]$

- **Domaine ou « diagramme de prédominance ».**

Tout couple acide/base faible est caractérisé par sa constante d'acidité

$$K_a = \frac{[H_3O^+] \times [Base]}{[Acide]} \Rightarrow [H_3O^+] = \frac{K_a [Acide]}{[Base]} \quad (1)$$

Sachant que : $pH = -\log [H_3O^+]$ et $pK_a = -\log K_a$

La relation (1) s'écrit: $pH = pK_a + \log \frac{[Base]}{[Acide]}$ Relation d'Henderson

si $pH = pK_a$, $[Acide] = [Base]$

si $pH > pK_a$, $[Acide] < [Base]$: la base est l'espèce prédominante.

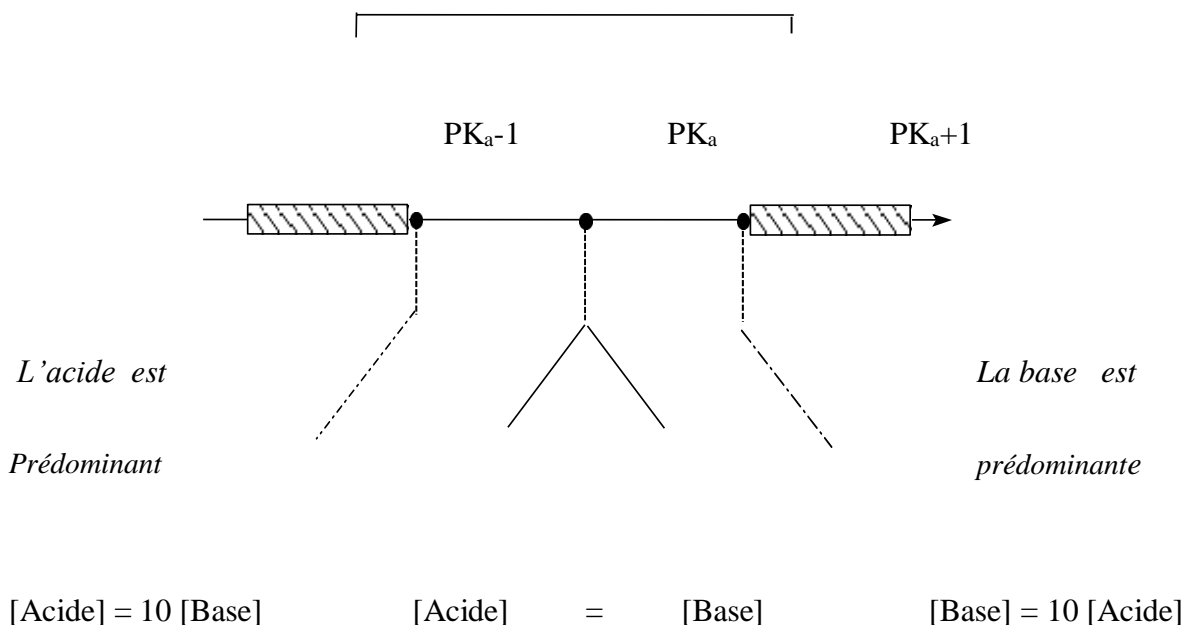
si $pH < pK_a$, $[Acide] > [Base]$: l'acide est l'espèce prédominante.

On appelle "diagramme de prédominance" une représentation graphique délimitant les domaines de concentration.

Le diagramme de prédominance correspondant à l'exemple précédent est le suivant :

Coexistence des 2 espèces :

acide et base faibles



1.1.6.Détermination du pH

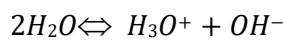
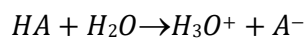
➤ pH de l'eau.

Dans le cas de l'eau pure on a :

- les quantités en $[H_3O^+]$ et $[OH^-]$ sont équivalentes
- l'autoprotolyse de l'eau donne : $K_e = [H_3O^+].[OH^-] \Rightarrow K_e = [H_3O^+]^2$ d'où le pH de l'eau pure: $pH(eau) = -\log [H_3O^+] = -\log (K_e)^{1/2} = -1/2 \log K_e = 1/2 \cdot 14 = 7$

• PH d'un acide fort

Un acide fort **AH** est une espèce qui se dissocie totalement selon la réaction suivante :



Les espèces en solution sont : A^- , OH^- , H_3O^+

Relations :

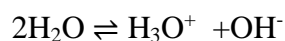
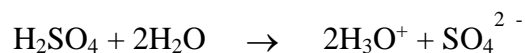
- Equation d'électroneutralité: $[A^-] + [OH^-] = [H_3O^+]$
- Equation de conservation de la masse : $[A^-] = Ca$
- Le produit ionique de l'eau : $[H_3O^+].[OH^-] = K_e = 10^{-14}$

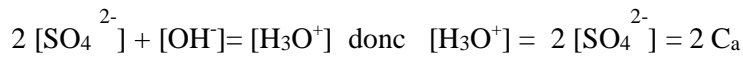
Approximation : Le milieu est acide donc : $[H_3O^+] \gg [OH^-]$ on trouve que

$$[H_3O^+] \cong [A^-] = Ca$$

pH = -log Ca.

• Cas d'un diacide :





$$\text{pH} = -\log 2C_a$$

- **PH d'une base forte**

Une base forte B est une espèce qui se dissocie totalement selon la réaction suivante :



- Equation d'électroneutralité: $[\text{OH}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{BH}^+]$
- Equation de conservation de la masse : $[\text{BH}^+] = C_b$
- Le produit ionique de l'eau : $[\text{H}_3\text{O}^+].[\text{OH}^-] = K_e = 10^{-14}$

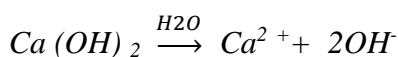
Approximation : Le milieu est basique donc : $[\text{H}_3\text{O}^+] \ll [\text{OH}^-]$ on trouve que

$$[\text{BH}^+] \cong [\text{OH}^-] = C_b$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_e}{[\text{OH}^-]} = \frac{K_e}{[\text{BH}^+]} = \frac{K_e}{C_b} \text{ Donc } \text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log \frac{K_e}{C_b}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_e + \log C_b \text{ donc } \mathbf{\text{pH} = 14 + \log C_b}$$

- **Cas d'une di-base :**



- Equation d'électroneutralité: $[\text{OH}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] + 2 [\text{Ca}^{2+}]$
- Equation de conservation de la masse : $[\text{Ca}^{2+}] = C_b$
- Le produit ionique de l'eau : $[\text{H}_3\text{O}^+].[\text{OH}^-] = K_e = 10^{-14}$

Approximation : Le milieu est basique : $[\text{H}_3\text{O}^+] \ll [\text{OH}^-]$ on trouve que

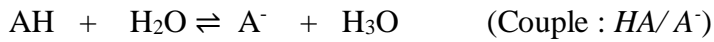
$$2[\text{Ca}^{2+}] \cong [\text{OH}^-] = 2C_b$$

$$\text{pH} = \text{p}K_e + \log 2 C_b \text{ donc } \mathbf{\text{pH} = 14 + \log 2 C_b}$$

➤ **pH d'un acide faible**

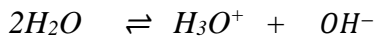
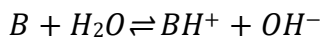
Soit C_a la concentration de l'acide faible HA

faiblement dissociable.



- L'équilibre d'auto-protolyse d'eau : $2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$
- Equation d'électroneutralité : $[A^-] + [OH^-] = [H_3O^+]$
- Equation de conservation de la masse : $[A^-] + [HA] = C_a$
- Le produit ionique de l'eau : $[H_3O^+] \cdot [OH^-] = K_e = 10^{-14}$
- La constante d'acidité $K_a = \frac{[H_3O^+] \times [A^-]}{[HA]}$

Approximation



- Equation d'électroneutralité : $[OH^-] = [H_3O^+] + [BH^+]$
- Equation de conservation de la masse : $C_b = [BH^+] + [B]$
- La constante de basicité : $K_b = \frac{[BH^+] \times [OH^-]}{[B]}$

Approximation :

Les deux approximations à appliquer dans ce cas sont

Le milieu est basique donc : $[H_3O^+] \ll [OH^-]$ donc $[BH^+] \cong [OH^-]$

La base est faible donc dissociation faible : $[BH^+] \ll [B] \Rightarrow C_b = [B]$

On remplace les deux approximations dans la constante de basicité on trouve :

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

$$[OH^-] = \sqrt{K_b \times C_b} \quad \text{On a aussi } [OH^-] = \frac{K_e}{[H_3O^+]}$$

$$\sqrt{K_b \times C_b} = \frac{Ke}{[H_3O^+]} \Rightarrow [H_3O^+] = \frac{Ke}{\sqrt{K_b \times C_b}}$$

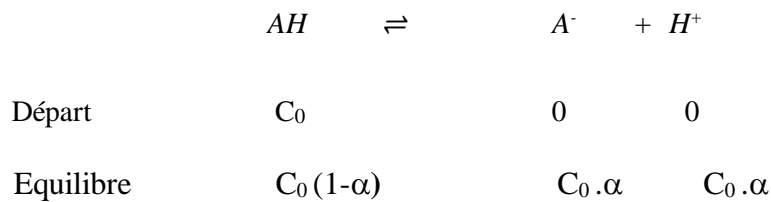
$$\begin{aligned} \text{PH} = -\log[H_3O^+] &= -\log \frac{Ke}{\sqrt{K_b \times C_b}} \Rightarrow \text{PH} = -\log Ke - \log \sqrt{K_b \times C_b} \\ &= \text{PKe} + \frac{1}{2}(\log K_b + \log C_b) \\ \text{PH} &= \text{PKe} + \frac{1}{2}(\log C_b - \text{PK}_b) \end{aligned}$$

On a également $\text{PKe} = \text{PK}_a + \text{PK}_b \Rightarrow \text{PK}_b = \text{PKe} - \text{PK}_a$ on remplace dans la relation du pH

$$\text{PH} = 7 + \frac{1}{2}(\log C_b + \text{PK}_a)$$

1.1.7. Coefficient de dissociation (α) d'un acide

Soit la dissociation d'un acide AH



α représente la fraction de l'acide dissociée : $k_a = \frac{C_0 \times \alpha^2}{1-\alpha}$

	fort	moyen	faible
acides	$\alpha = 1$	$0,1 < \alpha < 1$	$\alpha < 0,1$
	$K_a \rightarrow \infty$	$K_a > 10^{-2}$	$K_a < 10^{-2}$

- Pour les acides faibles α est petit devant 1.

De ce fait $K_a = C_0 \times \alpha^2$ ou encore $\alpha \cong (K/C_0)^{1/2}$

Exemple d'acide et de base :

- Les hydroxydes alcalins sont des bases fortes (ex : NaOH, KOH...)
- Les acides organiques sont faibles (ex : CH₃COOH, C₂H₅COOH...)
- HCl, HBr, HI, H₂SO₄, HClO₄, HNO₃ sont des acides forts.

1.1.8. pH d'une solution tampon

Une solution tampon est une solution dont le pH ne varie pas ou peu lors d'un ajout d'un acide ou d'une base, ou lors d'une dilution.

Les tampons sont utiles dans tous les types de réaction où l'on désire maintenir le pH à une valeur constante prédéterminée.

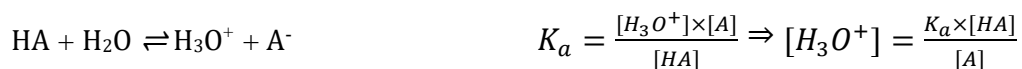
Exemples :

- * Le sang et les autres fluides cellulaires sont tamponnés à pH = 7,4
- * Les océans sont maintenus à pH=8,4

Il existe trois méthodes de préparation :

- mélange d'un acide faible et de sa base conjuguée.
- mélange d'un acide faible et un peu de base forte.
- mélange d'une base faible et un peu d'acide fort.

L'équilibre mis en jeu est :

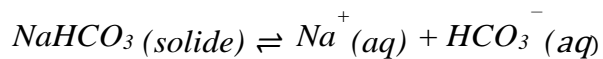


Le pH d'une solution tampon est donné par la relation :

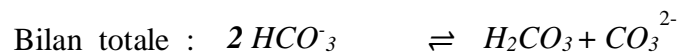
$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{base}]}{[\text{acide}]}$$

1.1.9. pH d'une solution d'ampholyte

un ampholyte est une espèce jouant à la fois le rôle d'acide et de base. Prenons l'exemple de l'hydrogénocarbonate de sodium NaHCO_3 .



L'espèce amphotère est l'anion hydrogénocarbonate HCO_3^- joue le rôle de l'acide et de la base au même temps.

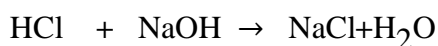


$$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_{a1} + \text{p}K_{a2}) \quad (\text{Nous remarquons que le pH est indépendant de la concentration (C)})$$

1.1.10. pH des solutions salines.

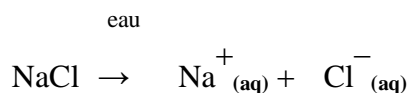
➤ d'une solution d'un sel d'acide fort et de base forte.

Exemple : NaCl (chlorure de sodium)



acide fort base forte sel

En solution aqueuse, il y a dissolution totale du sel :



Cl^- : base conjuguée (très faible) d'un acide fort (HCl). Cl^- est un ion indifférent ou spectateur; il ne participe à aucun équilibre acido-basique.

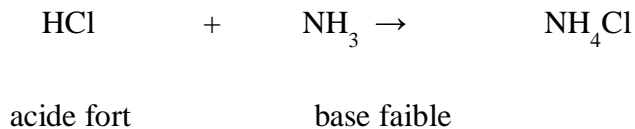
Na^+ : ion spectateur, acide conjugué (très faible) d'une base forte (NaOH); il ne

participe à aucun équilibre acido-basique.

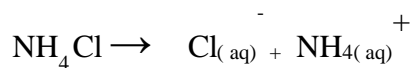
$$pH(\text{NaCl}) = pH(\text{H}_2\text{O}) = \frac{1}{2} pK_e = 7 \quad \text{à } 25^\circ\text{C}$$

➤ *pH d'une solution d'un sel d'acide fort et de base faible.*

Exemple : NH_4Cl (chlorure d'ammonium)



En solution aqueuse, il y a dissolution totale du sel :



Cl^- : ion spectateur, base conjuguée très faible d'un acide fort (HCl)

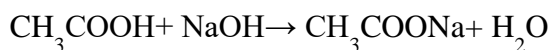
NH_4^+ : acide conjugué (faible) de la base faible NH_3 ($pK_a = 9,2$)

$$\Rightarrow pH(\text{NH}_4\text{Cl}) = pH(\text{NH}_4^+) \Rightarrow \text{pH d'un acide faible}$$

$$\Rightarrow pH = \frac{1}{2}(pK_a - \log [\text{NH}_4^+])$$

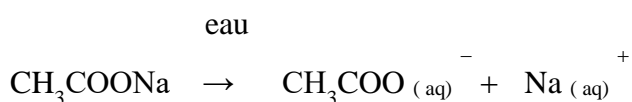
➤ *pH d'une solution d'un sel d'acide faible et de base forte.*

Exemple : CH_3COONa (acétate de sodium)



Acide faible base forte Sel

En solution aqueuse, il y a dissolution totale du sel :



Na^+ : ion spectateur, acide conjugué très faible d'une base forte (NaOH)

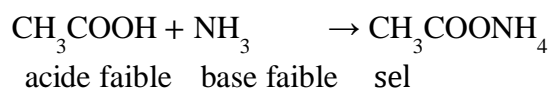
CH_3COO^- : base conjuguée (faible) de l'acide faible CH_3COOH ($\text{pK}_a = 4,8$)

$\Rightarrow \text{pH}(\text{CH}_3\text{COONa}) = \text{pH}(\text{CH}_3\text{COO}^-) \Rightarrow \text{pH}$ d'une base faible

$$\Rightarrow \text{pH} = \frac{1}{2} (\text{pK}_e + \text{pK}_a + \log [\text{CH}_3\text{COO}^-])$$

➤ ***pH d'une solution d'un sel d'acide faible et de base faible.***

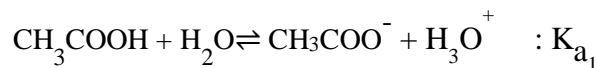
Exemple : $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ (acétate d'ammonium) de concentration C ($C = [\text{CH}_3\text{COONH}_4]$)



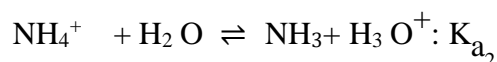
En solution aqueuse, il y a dissolution totale du sel :



CH_3COO^- est la base conjuguée faible de CH_3COOH , acide faible.



NH_4^+ est l'acide conjugué faible de NH_3 , base faible.



Or, le mélange d'un acide faible et d'une base faible donne une solution faiblement acide ou faiblement basique $\Rightarrow \text{pH}$ est voisin de 7.

On montre que si : $[\text{H}_3\text{O}^+] \ll C$ et $[\text{OH}^-] \ll C$, en faisant le produit $\text{K}_{a_1} \cdot \text{K}_{a_2}$

$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{pK}_{a_1} + \text{pK}_{a_2})$. le pH est indépendant de C. Ici : $\text{pH} = 1/2 (4,8 + 9,2) = 7$

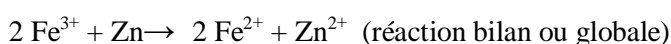
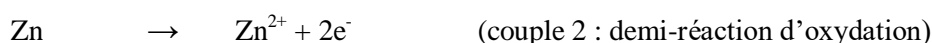
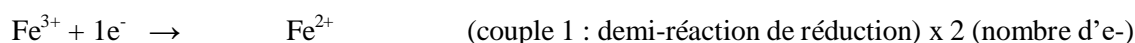
1.2. Equilibre d'oxydo-reduction

1.2.1. Réaction d'oxydo-réduction : une réaction au cours de laquelle on a échange

d'électrons entre deux couples redox (ox1/red1) et (ox2/red2).

- **Oxydation** : on a perte d'électron.
- **Réduction** : on a gain des électrons.
- Réducteur : **une espèce chimique capable de donner des électrons, on le note red.**
- Oxydant : **une espèce chimique capable de capter des électrons on le note par ox.**

Exemple : Oxydation du zinc par le fer ; les couples redox sont : $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ et Zn^{2+}/Zn



Dans le sens 1, l'oxydant est Fe^{3+} et il oxyde le métal en ion Zn^{2+} . Il est réduit en Fe^{2+} (ion ferreux)

Dans le sens 2, l'oxydant est Zn^{2+} oxyde Fe^{2+} en Fe^{3+} (ion ferrique) et est réduit en zinc (métal)

1. 2.2. Le nombre d'oxydation (état d'oxydation ou degré d'oxydation)

Le nombre d'oxydation (**n.o**) d'un atome est la charge électrique entière, positive, négative ou nulle que cet atome prendre ou tend à prendre, au sein d'une molécule. Il est conventionnellement écrit en chiffres romains.

Nous allons donc attribuer à chaque élément chimique un nombre d'oxydation en suivant les règles suivantes :

Règle 1 :

Le nombre d'oxydation d'un élément dans un corps pur simple atomique ou moléculaire est égal à 0

Exemple : Cu : n.o(Cu) = 0, Cl₂ : n.o(Cl) = 0.

Règle 2 :

Le nombre d'oxydation d'un élément dans un ion monoatomique est égal à la charge de cet ion.

Exemple : O^{2-} : " n.o(O) = -II, Ca^{2+} : n.o(Ca) = +II.

Règle 3 :

La somme de tous les n.o des éléments dans :

Une molécule neutre

est égale à 0.

Exemple : H_2O :

n.o(O) + 2n.o (H=0)

Un ion est égal à la charge de cet ion.

Exemple : NO_3^- : n.o(N) + 3n.o(O) = -1

Règle 4 :

Dans des composés, les éléments métalliques ont des n.o positifs :

Les éléments du groupe 1A (alcalins) ont toujours un n.o de +I.

Exemple : $NaCl$: n.o(Na) + n.o(Cl) = 0 comme n.o(Na) = +I, n.o(Cl) = -I

Les éléments du groupe 2A (alcalino-terreux) ont toujours un n.o de +II.

Exemple : CaF_2 : n.o (Ca) + 2n.o(F) = 0 comme n.o(Ca) = +II, n.o(F) = -I

Règle 5 :

Dans des composés, les éléments non métalliques suivants ont les n.o indiqués dans le tableau suivant

Non métal	Nombre d'oxydation	exemple
fluore	-I	Mg <u>F</u> ₂
Hydrogène	+I	<u>H</u> ₂ O
Oxygène	-II	CO <u>O</u> ₂
Groupe 7A	-I	CC <u>l</u> ₄
Groupe 6A	-II	H <u>S</u> ₂
Groupe 5A	-III	<u>N</u> H ₃

L'oxygène combiné à un degré d'oxydation égal à (-II) sauf dans le cas où l'oxygène est lié au fluore (F₂O) ou son degré d'oxydation est (+II) et dans les peroxydes (H₂O₂ ; K₂O₂ ; Na₂O₂) où le degré d'oxydation est (-I)

L'hydrogène combiné à un degré d'oxydation égal à (+I) sauf dans le cas des hydrures métalliques ou il est à l'état d'oxydation (-I) ; exemples : LiH, NaH, CaH₂.

Exemple :

$$\text{n.o. (Cl) dans HClO}_4 \quad 1 + x + 4(-2) = 0 \Rightarrow x = +7 \Rightarrow \text{n.o}$$

(Cl):+VII

n.o. (Mn) dans MnO₄⁻

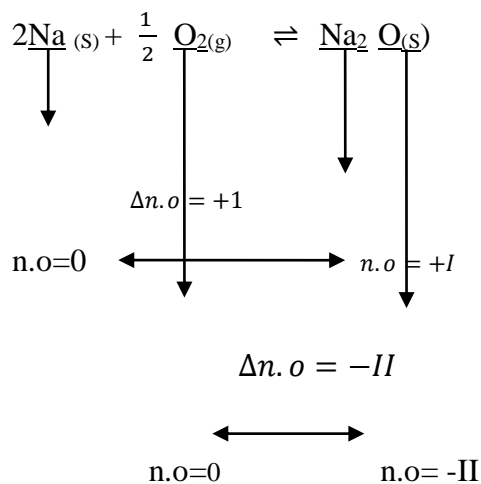
$$x + 4(-2) = -1 \Rightarrow x = +7 \Rightarrow \text{n.o(Mn) :+VII}$$

n.o. (Cr) dans Cr₂O₇²⁻

$$2x + 7(-2) = -2 \Rightarrow x = +6 \Rightarrow \text{n.o (Cr):+VI}$$

Lorsqu'un élément est oxydé, son nombre d'oxydation augmente.

Lorsqu'un élément est réduit, son nombre d'oxydation diminue.



le sodium cédé un électron à l'oxygène, il s'est oxydé → son n.o a augmenté.

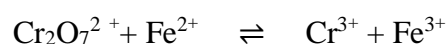
l'oxygène a gagné des électrons, il s'est réduit → son n.o a diminué

1. 2.3. Equilibrer une réaction oxydo-réduction :

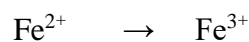
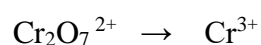
Il existe plusieurs méthodes pour équilibrer les réactions oxydo-réduction, nous citons ici une parmi ces méthodes :

Pour équilibrer une réaction oxydo-réduction, il faut suivre les étapes suivantes (1-5) :

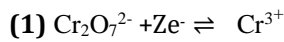
Soit l'exemple suivant : Equilibrer la réaction suivante en milieu acide :



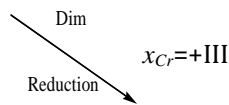
Etape 1 : Séparer entre les deux demi-réactions



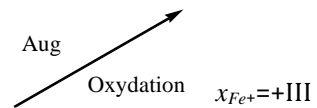
Etape 2 : Calculer le nombre d'oxydation pour voir est ce que une augmentation ou une diminution de N.O ⇒ type (oxydation ou réduction) ⇒ les électrons à gauche ou à droit.



$$2x_{\text{Cr}} + 4(-2) = -2$$



$$x_{\text{Fe}^{2+}} = +\text{II}$$



$$x_{\text{Cr}} = +\text{VI}$$

$$x_{\text{Cr}} = +\text{III}$$

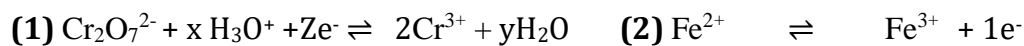
Etape 3 : Intégrer le milieu :

Si on a le milieu acide : il faut ajouter le H_3O^+ et H_2O

Si on a le milieu basique : il faut ajouter le OH^- et H_2O

Question : A quel côté nous ajoutons les ions de : H_3O^+ et OH^- ?

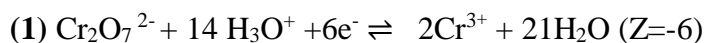
Réponse : Il faut ajouter les ions en H_3O^+ à coté les électrons et les ions en OH^- l'inverse de position des électrons.



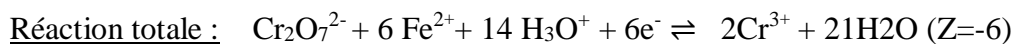
$$\begin{array}{l} \text{Oxygène :} \\ \text{Hydrogène :} \end{array} \left\{ \begin{array}{l} 7+x=y \\ 3x=2y \end{array} \right. \Rightarrow \left\{ \begin{array}{l} y=x+2 \\ 3x=2(x+2) \end{array} \right.$$

$$\Rightarrow \left\{ \begin{array}{l} y=x+2 \\ 3x=4+2x \end{array} \right. \Rightarrow \left\{ \begin{array}{l} y=21 \\ x=14 \end{array} \right.$$

Etape 4 : Vérification la conservation de la matière et la conservation de la charge



Etape 5 : Vérification si la réaction totale est équilibrée ou non (voir les charges)



1.2.4. Réaction d'oxydo- réduction et Couple oxydant / réducteur

Une pile électrochimique est une source de puissance capable de fournir l'énergie au circuit extérieur.

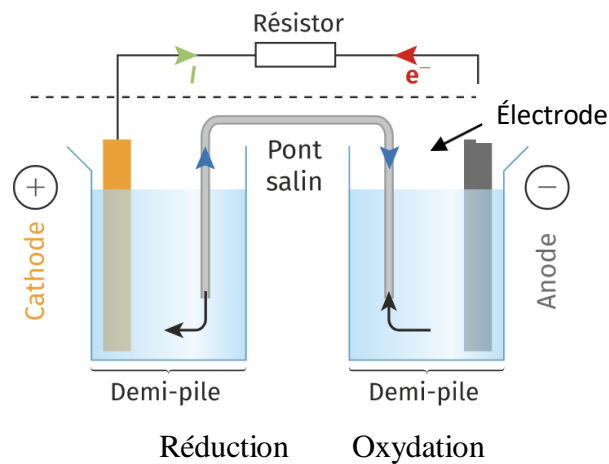
Une pile est constituée de deux cellules distinctes ou demi piles dont la communication est

assurée par un pont ionique (dit aussi pont salin constitué d'un sel : KNO_3 ; NH_4OH).

Une demi-pile est constituée d'un oxydant et son réducteur (même élément chimique).

On appelle électrode un conducteur assurant la jonction entre la cellule (demi-pile) et le circuit extérieur (lame de cuivre, zinc, fer, platine, graphite,).

- Une électrode siège d'une oxydation est dite anode.
- Une électrode siège d'une réduction est dite cathode.



On symbolise une pile électrochimique par :

(-) Electrode (1)/red₁/ox₁//ox₂/red₂/Electrode (2) (+)

1. 2.5. Notion de potentiel d'oxydo-réduction ou potentiel redox

➤ Définition du potentiel redox

Le potentiel redox : est une grandeur empirique exprimée en volt (V) et notée E.

Cette mesure est appliquée aux couples d'oxydo-réduction pour prévoir la réactivité des espèces chimiques entre elles.

-Le potentiel standard (ou normal) E° : C'est le potentiel d'une électrode redox, par rapport à une Electrode Normale à Hydrogène (ENH), c'est-à-dire au couple (H^+/H_2)

de potentiel nul.

E° est une constante caractéristique du couple redox considéré peut être positif ou négatif.

Exemple :

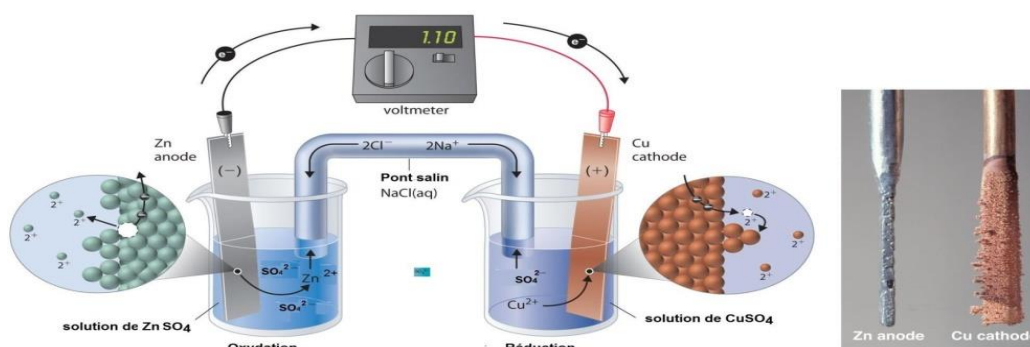
couple	$E^\circ(\text{v})$ a 25°C
$\text{MnO}_4^- (\text{aq}) / \text{Mn}^{2+} (\text{aq})$	1,51
$\text{Ag}^+ (\text{aq}) / \text{Ag}(\text{s})$	0,80
$\text{Zn}^{2+} (\text{aq}) / \text{Zn}(\text{s})$	-0,76

➤ **Mesure du potentiel redox**

La mesure d'un potentiel redox se fait expérimentalement à l'aide de deux demi-piles.

Les deux demi-piles forment une pile électrique fournissant un courant continu, alimenté par les réactions chimiques qui ont lieu spontanément aux électrodes.

Le sens du courant indique le couple de plus fort potentiel et la mesure de la force électromotrice correspond au potentiel d'oxydo-réduction



Exemple de la pile Daniell : elle est constituée des couples Cu^{2+}/Cu et Zn^{2+}/Zn

La lame de zinc est le siège d'une oxydation : $\text{Zn}(\text{s}) \rightarrow \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \Rightarrow$ c'est l'anode

La lame de cuivre est le siège d'une réduction : $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}(\text{s}) \Rightarrow$ c'est la cathode

la réaction globale est : $\text{Zn}(\text{s}) + \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) \rightarrow \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + \text{Cu}(\text{s})$

Le passage du courant électrique dans les solutions est assuré par le mouvement des ions, les cations du pont salin vont vers la cathode et les anions vers l'anode.

Le potentiel de la pile (cellule) correspond à la différence de potentiel entre les deux compartiments, celui de droite (la cathode) moins celui de gauche (l'anode).

$$E_{\text{pile}} = E_{(+)} \text{ cathode} - E_{(-)} \text{ anode}$$

Equation de Nernst:

L'équation de Nernst permet de calculer le potentiel d'un couple redox



À 25 °C, pour des espèces dissoutes en solution, la loi de Nernst

s'écrit :

$$E_{\text{Ox/Red}} = E_{\text{Ox/Red}}^0 + \frac{RT}{nF} \text{Ln} \frac{[\text{Ox}]^a}{[\text{Red}]^b}$$

a et b sont les coefficients

stœchiométriques.

n : nombre d'électrons échangés

E^0 : Potentiel standard (1 mol.L⁻¹ ; 1 atm)

R : constante des gaz parfaits = 8,31 J.K⁻¹.mol⁻¹

F : constante de Faraday = 96500 C

T : Température (K)

Par ailleurs, cette équation est le plus souvent utilisée à 25°C, et à cette température

on obtient $RT/F \ln \approx 0,059 \log \approx 0,06 \log$ car ($\ln x = 2,3 \log x$).

$$E_{\text{Ox/Red}} = E_{\text{Ox/Red}}^0 + \frac{0,06}{n} \text{Ln} \frac{[\text{Ox}]^a}{[\text{Red}]^b}$$

NB/ Dans le cas du potentiel redox de la pile, c'est-à-dire équation bilan, l'équation de Nernst

s'écrit :



Avec : $E_{\text{pile}} = E_{(+)} \text{ cathode} - E_{(-)} \text{ anode}$ et

$$\Delta E^0_{\text{pile}} = E^0(\text{Ox/Red})_{\text{cathode}} - E^0(\text{Ox/Red})_{\text{anode}}$$

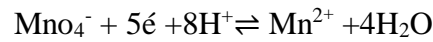
$$E_{ox/red} = \Delta E^\circ + \frac{0.06}{n} \log \frac{[Ox_1]^a [Red_2]^b}{[Red_1][Ox_2]^d}$$

Remarque :

Le potentiel d'un couple redox peut aussi dépendre de la quantité de protons présents en solution, donc du pH de la solution.

Exemple :

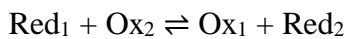
Dans le cas du couple (MnO_4^- / Mn^{2+}), des protons apparaissent dans l'expression du potentiel d'équilibre.



$$E_{eq}(MnO_4^- / Mn^{2+}) = E^\circ(MnO_4^- / Mn^{2+}) + \frac{0,059}{5} \log \frac{[MnO_4^-] \times [H^+]^8}{[Mn^{2+}]}$$

➤ ***Relation entre le potentiel standard et la constante d'équilibre (K) :***

Soit deux couples rédox : (Ox_1/Red_1) et (Ox_2/Red_2)



$$K = \frac{[Ox_1][Red_2]}{[Red_1][Ox_2]}$$

Or à l'équilibre on a : $\Delta E = 0$ c.à.d : $E_1 = E_2$

$$E_1^\circ + \frac{0.06}{n} \log \frac{[Ox_1]}{[Red_1]} = E_2^\circ + \frac{0.06}{n} \log \frac{[Ox_2]}{[Red_2]}$$

$$E_1^\circ - E_2^\circ = \frac{0.06}{n} \log \frac{[Ox_2]}{[Red_2]} - \frac{0.06}{n} \log \frac{[Ox_1]}{[Red_1]}$$

$$E_1^\circ - E_2^\circ = \frac{0.06}{n} \log \frac{[Ox_1][Red_2]}{[Red_1][Ox_2]} = \frac{0.06}{n} \log K$$

$$\log K = \frac{n(E_1^\circ - E_2^\circ)}{0.06}$$

Avec $E_1^\circ > E_2^\circ$

1.3. Equilibre de precipitation : Solubilité et produit de solubilité

Introduction

Une solution aqueuse s'obtient en dissolvant un soluté dans l'eau (le solvant).

La dissolution est le phénomène de mise en solution du soluté, on dit qu'on a une solution saturée quand on ne peut plus ajouter de soluté dans le solvant.

1.3.1. La solubilité « S »

La solubilité d'un soluté dans un solvant est la quantité maximale de composé que l'on peut dissoudre par litre de solvant.

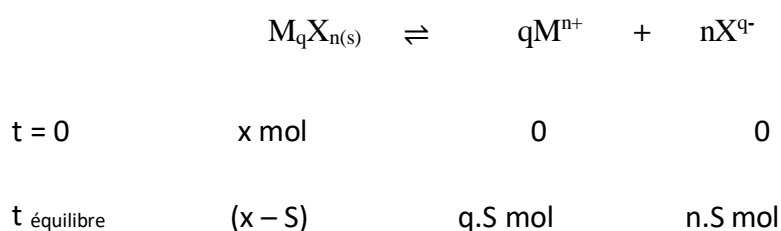
$$S = n/V \text{ (S en mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{)} \quad \text{ou} \quad S_m = m/V \text{ (S}_m \text{ en g} \cdot \text{L}^{-1}\text{)}.$$

1.3.2. Le produit de solubilité (ou la constante de solubilité) « K_s »

Certains composés ioniques sont très peu solubles, leur dissolution conduit à un équilibre. Deux phases coexistent : la phase solide et la phase aqueuse qui contient les ions dissous. À cet équilibre de dissolution est associée une constante d'équilibre appelé produit de solubilité K_s.

Par définition $pK_s = -\log K_s$ soit $K_s = 10^{-pK_s}$.

Soit, dans le cas général, la réaction de dissolution suivante :

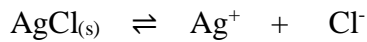


$$K_s = [M^{n+}]^q \times [X^{q-}]^n = (q.S)^q \cdot (n.S)^n$$

$$S^{(n+q)} = \frac{K_s}{q^q \times n^n}$$

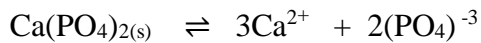
La relation entre solubilité et produit de solubilité dépend de la stoechiométrie du composé.

Exemple : AgCl_(s)



$$K_s = [\text{Ag}^+] [\text{Cl}^-] = S \cdot S \Rightarrow K_s = S^2$$

Exemple 2 : Ca(PO₄)_{2(s)}



$$K_s = [\text{Ca}^{2+}]^3 [(\text{PO}_4)^{-3}]^2 = (3S)^3 \cdot (2S)^2 \Rightarrow K_s = 108 S^5$$

Remarques

K_s est une constante sans unité pour une température donnée (la valeur de K_s varie avec le changement de la température).

Les produits de solubilité ont des valeurs faibles, souvent exprimées sous la forme 10^{-X} , ce qui justifie l'emploi fréquent de : $\text{p}K_s = -\log K_s$

➤ *Solubilité dans l'eau pure et produit de solubilité*

La solubilité s d'un composé ionique est liée au produit de solubilité K_s .

Exemple :

Étudions les solubilités du chlorure d'argent AgCl ($K_s = 1,8 \cdot 10^{-10}$, $T=25^\circ\text{C}$) et du chromate d'argent Ag₂CrO₄ ($K_s = 1,6 \cdot 10^{-12}$, $T=25^\circ\text{C}$).

Solution

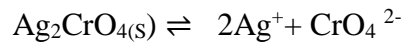
Soit la dissolution du chlorure d'argent AgCl dans l'eau pure selon la réaction d'équation :



$$K_s = [\text{Ag}^+] [\text{Cl}^-] = S * S \Rightarrow K_s = S^2 = 1.810^{-10}$$

$$S = \sqrt{K_s} = 1,34 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$$

Pour la dissolution du chromate d'argent Ag_2CrO_4 dans l'eau pure selon la réaction d'équation



$$K_s = [\text{Ag}^+]^2 [\text{CrO}_4^{2-}] = (2S)^2 * S = 4(S)^3 \Rightarrow S = \sqrt[3]{\frac{K_s}{4}} = 7,37 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$$

Nous constatons que $S(\text{AgCl}) < S(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)$ Alors que $K_s(\text{AgCl}) > K_s(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)$

1.3.3. Règles de Précipitation

La comparaison du produit ionique $Pi = [M^{n+}] \times [X^{q-}]$ et K_s permet de savoir s'il y a précipitation ou non :

1^{er} cas : $Pi < K_s$; la solution est insaturé ; pas de précipitation.

2^{eme} cas : $Pi > K_s$; précipitation (solution sursaturée)

3^{eme} cas : $Pi = K_s$; l'équilibre (solution saturée)

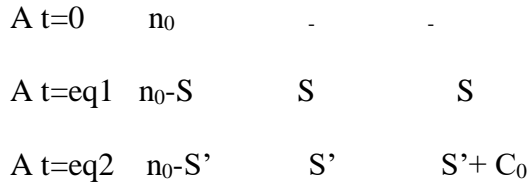
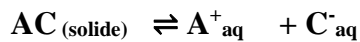
1.3.4. Les facteurs qui affectent la solubilité

➤ Effet d'ion commun

La solubilité d'un composé ionique est plus faible dans une solution contenant déjà ces ions constitutifs que dans l'eau pure, c'est l'effet **d'ions communs**.

Soit un sel AC de solubilité dans l'eau pure. Soit S' la nouvelle solubilité de AC en présence

d'un deuxième de BC de concentration C_0 , l'ion commun est C^+



$$K_s = [A^+] [C^-] = S' (S'+ C_0)$$

Exemple : AgCl en présence de KCl).

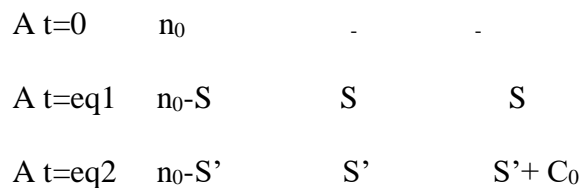
Soit la réaction suivante : $AgCl_{(s)} \rightleftharpoons Ag^+ + Cl^-$



$$K_s = [Ag^+] [Cl^-] = S*S \Rightarrow K_s = S^2$$

À cette solution on ajoute des ions Cl^- se forme KCl (avec une concentration C_0) au sel $AgCl_{(s)}$, d'après le principe de LeChatelier, l'équilibre sera déplacé vers le sens inverse (-1) \Rightarrow la formation de $AgCl_{(s)} \Rightarrow$ la solubilité de $AgCl_{(s)}$ en présence de KCl va diminuer (S').

Soit la réaction suivante : $AgCl_{(s)} \rightleftharpoons Ag^+ + Cl^-$



$$K_s = [Ag^+] [Cl^-] = S' (S'+ C_0)$$

On a deux cas :

1-Si la différence entre S et C_0 ($S - C_0$) appartient à l'intervalle : $[10^{-1} - 10^{-3}]$

\Rightarrow Il faut résoudre une équation : $K_s = S' (S'+ C_0) \Rightarrow K_s = S'^2 + S'C_0$

$\Delta = b^2 - 4ac$ (cas : $\Delta < 0$, $\Delta = 0$, $\Delta > 0$).

2- Si la différence entre S et C_0 ($S - C_0$) appartient à l'intervalle : $[10^{-4} - 10^{-7}]$

⇒ Il faut simplifier l'équation : $K_s = S' (S' + C_0) \Rightarrow K_s = S' C_0$

➤ *Effet de la Température*

K_s dépend de la température : $\log K_s = -\Delta H^\circ_{\text{dissolution}} / RT^2$

Dans tous les cas, la solubilité s'augmente quand K_s augmente.

Pour connaître le sens de variation de S quand T augmente, il suffit donc de connaître celui de K_s .

La réaction de dissolution est endothermique : **K_s augmente avec T .**

La réaction de dissolution est exothermique : **K_s diminue si T augmente.**

➤ *Influence du pH*

Ce sont les composés dont l'un des ions possède un caractère acide ou basique, c'est-à-dire libérant l'un des ions suivants

Anion : hydroxyde OH^- ; éthanoate CH_3COO^- ; Nitrite NO_2^- ; carbonates CO_3^{2-} ; hydrogénocarbonate HCO_3^- .

Cations : NH_4^+ ; éthylamonium $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3$.

Il faut ajouter l'(les) équilibre(s) acido-basique(s) de constant K_a . La solubilité augmente si le pH diminue dans ce cas.

Exemple : la solubilité de $\text{Zn}(\text{OH})_2$; ou NH_4Cl ; ou $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ va dépendre du pH

2. Cinétique chimique

• *Introduction*

La cinétique chimique en générale est l'étude de la vitesse avec laquelle s'effectuent les réactions. On peut diviser les réactions chimiques en deux catégories :

- **Réactions instantanées** : les réactifs sont consommés très rapidement (acido-basiques, les réactions de précipitations).

- **Réactions lentes** : Les réactifs ne sont consommés qu'au bout d'un certain temps (de l'ordre de la seconde, m, h) (Synthèse d'eau, la réaction d'estérification).

Avant d'approfondir dans les définitions de vitesse, il est préférable de passer par certaines notions de temps.

2. 1. Définition

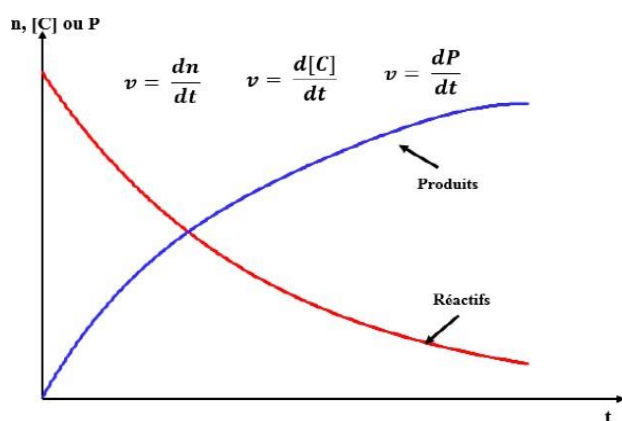
Temps zéro, t_0 (temps initial) : C'est le temps de démarrage d'une réaction chimique.

Temps de demi-réaction, $t_{1/2}$: C'est le temps nécessaire pour que la moitié de la quantité initiale mise en évidence soit transformée (disparue).

Temps infini, t_∞ : En générale la détermination de ce temps est théorique, il est déterminé lorsque la totalité des réactifs auront été transformés (99.9%) en produits et on dit que la réaction a atteint un temps infini.

2.2. Vitesse d'une réaction :

2.2.1. Définition : La vitesse d'une réaction représente la quantité de réactifs transformés ou la quantité de produits formés par unité de temps. Elle peut être exprimée en fonction de n (nombre de moles), de C (concentration molaire) ou p (pression).



2.2.2. Expression de la vitesse

Soit la réaction chimique dont l'équation bilan s'écrit :



sont les produits.

Et a , b , c et d sont les coefficients stœchiométrique.

La vitesse de cette réaction peut s'exprimer par rapport à la disparition d'un réactif ou bien

par rapport à l'apparition d'un produit par unité de temps :

$$v = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{c} \frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{d} \frac{d[D]}{dt}$$

Dans le cas où une réaction se passe en phase gazeuse alors : $[A] = -\frac{P_A}{RT}$

2.3. La loi de vitesse et l'ordre d'une réaction

L'expérience montre que l'on peut souvent représenter la vitesse v par l'expression :

$$v = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{c} \frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{d} \frac{d[D]}{dt} = K[A]^\alpha [B]^\beta$$

La relation appelée loi de vitesse.

K : Coefficient de vitesse.

α, β : Ordres partiels de la réaction respectivement par rapport à chaque réactif A, B. Ils peuvent être entiers ou fractionnés, positifs, nuls ou négatifs.

$\alpha + \beta = n$, est appelé ordre global de la réaction.

2.3. 1. Réaction d'ordre 0

Pour une réaction du type :



La vitesse est exprimée par : $v = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]^0 = k$

La vitesse est une constante indépendante de la concentration : $\int_{[A_0]}^{[A]} -d[A] = k \int_0^t dt$

D'où : $[A] = -kt + [A_0]$: cette équation représente une droite de pente opposée à la constante de vitesse k .

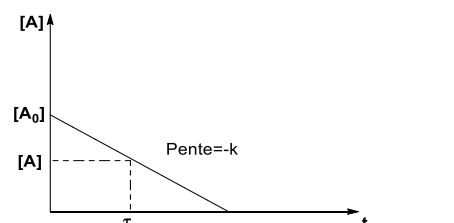
k : s'exprime en mol/Ls

Si : $t = t_{1/2} = \tau$ = demi-vie : le temps de demi-réaction c.à.d : le temps au bout duquel la moitié

du réactif s'est transformée en produit ; $[A] = \frac{[A_0]}{2}$

$$\frac{[A_0]}{2} = -kt_{1/2} + [A_0]$$

$$t_{1/2} = \tau = \frac{[A_0]}{2k}$$



D'où : $\Rightarrow k$: s'exprime en $\text{mol L}^{-1}\text{s}^{-1}$

2.3. 2. Réaction d'ordre 1

Reprenant la réaction précédente : $A \rightarrow \text{produits}$

La vitesse pour l'ordre un s'écrit alors : $v = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]$

La vitesse de cet ordre dépend de la concentration donc l'intégration de cette formule donne

$$\frac{d[A]}{[A]} = -Kdt \quad \int_{[A]_0}^{[A]_t} \frac{d[A]}{[A]} = \int_{t_0}^t -Kdt \quad \ln \frac{[A]_t}{[A]_0} = -Kt$$

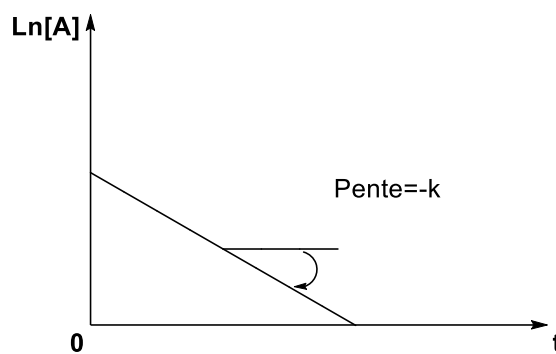
Temps de demi-vie $t_{1/2}$ pour l'ordre 1

De la même manière pour l'ordre zéro :

Temps de demi-réaction : $t = t_{1/2} = \tau = \text{demi-vie} \Rightarrow [A] = \frac{[A_0]}{2}$

$$t_{1/2} = \frac{1}{k} \ln \frac{[A_0]}{[A_0]/2} \quad \Rightarrow \quad t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$$

Le tracé de la formule donne une droite de pente $-k$ et d'ordonnée à l'origine $\ln [A]_0$. L'unité de la constante k est s^{-1}



2.3. 3. Réaction d'ordre 2

Dans un cas général : $A \rightarrow \text{Produit}$

La vitesse pour l'ordre deux s'écrit alors : $v = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]^2$

La vitesse de cet ordre dépend de la concentration donc l'intégration de cette formule donne :

$$\frac{d[A]}{[A]^2} = -Kdt \quad \int_{[A]_0}^{[A]_t} \frac{d[A]}{[A]^2} = -k \int_0^t dt$$

$$\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A_0]} = kt \quad \text{D'où} \quad k = \frac{1}{t} \left(\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A_0]} \right) \quad k : \text{s'exprime en mol}^{-1}\text{litre t}^{-1}$$

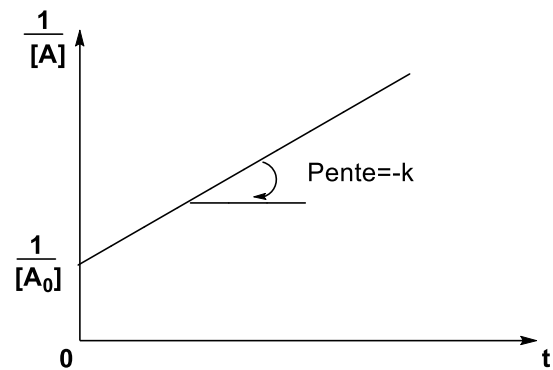
Alors on trace : $\frac{1}{[A]} = f(t)$

Temps de demi-vie $t_{1/2}$ pour l'ordre 2

De la même manière

$$\frac{1}{[A]_{t_{1/2}}} - \frac{1}{[A]_0} = K t_{1/2}$$

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



2.4. Facteurs influençant la vitesse de réaction

Ce sont essentiellement :

- Les concentrations des différents réactifs
- La température. L'effet est très important, la vitesse est souvent multipliée par 2 ou 3 pour une augmentation de température de 10 °C.
- La taille des particules de solide, celle-ci conditionnant la surface active proposée aux autres réactifs
- La présence d'un catalyseur ou inhibiteur, des corps n'intervenant pas dans le bilan de la réaction. Un catalyseur est une substance qui augmente la vitesse d'une réaction mais que l'on récupère inchangé à la fin de la réaction. Les inhibiteurs diminuent la vitesse.

2.4.1. Influence de la température (Loi d'Arrhenius)

- *Constante de vitesse*

Dans l'expression de vitesse : $v=k [A]^{\alpha} [B]^{\beta}$

k est indépendant des concentrations et du temps

k dépend de la réaction étudiée et de

la température L'unité de k dépend

de l'ordre global de la réaction.

- *Loi d'Arrhenius*

Expérimentalement, on voit que la vitesse des réactions augmente généralement avec la

température. La dépendance de la vitesse vis-à-vis de la température se trouve dans l'expression de k selon la loi d'Arrhenius :

$$K=A e^{- (E_a .RT)}$$

Ea : Energie d'activation de la réaction en kJmol⁻¹

R : Constante des gaz parfaits (R=

8,31 J/mol K)

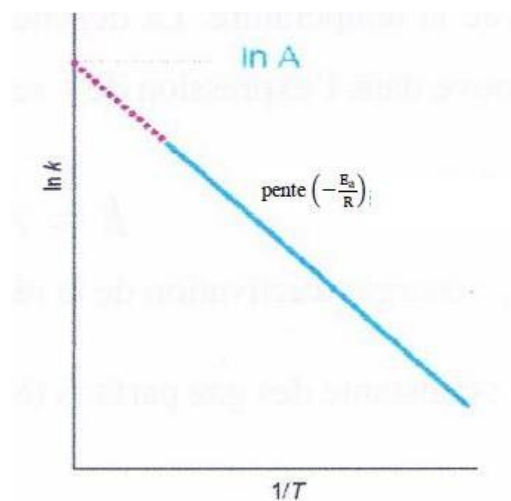
A : Constante, le facteur pré-exponentiel d'Arrhenius est proportionnel à la fréquence des chocs entre les molécules d'où le nom de facteur du fréquence qu'on lui donne également.

T : Température (K)

En introduisant le logarithme népérien à cette expression, on obtient une autre expression de la loi d'Arrhenius :

$$K = A e^{- \left(\frac{E_a}{RT} \right)} \quad \ln K = \ln A - \frac{E_a}{R} \times \frac{1}{T}$$

On trace $\ln K=f\left(\frac{1}{T}\right)$ on obtient une droite de pente $\left(-\frac{E_a}{R}\right)$



Graphique de Ln k en fonction de 1/T

3. Thermodynamique

Introduction

La thermodynamique est la science qui étudie la transformation de l'énergie en chaleur ou en travail, elle est indispensable dans la plupart des domaines scientifiques (chimie, physique, génie chimique, biologie,...).

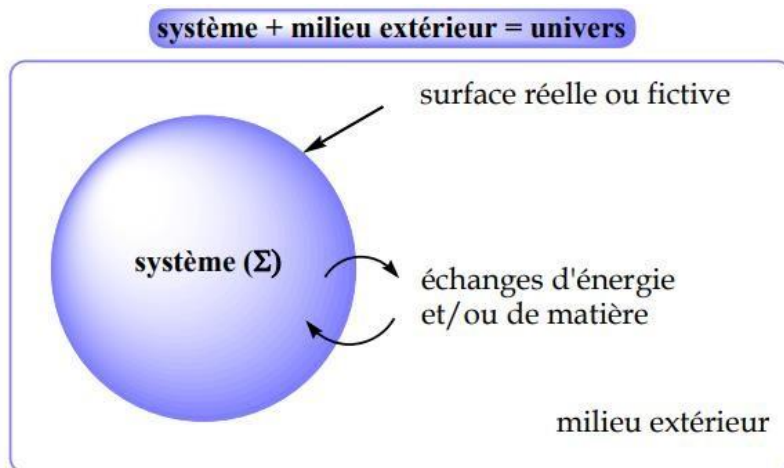
3.1. Systèmes et grandeurs thermodynamiques : Fonctions et transformations

thermodynamiques

3.1.1. Un système : est un corps ou un ensemble de corps (liquides, solides ou gazeux) de masse déterminée, délimité dans l'espace. Tout ce qui ne fait pas partie du système (le reste de l'univers) constitue le milieu extérieur.

Les échanges entre le système et le milieu extérieur sont :

- Thermique : transfert de chaleur.
- Mécanique : force de pression.
- Chimique : transfert de matière.



Selon la nature des échanges observés au cours d'une transformation, on distingue trois types de système :

- **Un système ouvert :** il échange de l'énergie (sous forme de chaleur q et/ou de travail W) et de la

matière_avec le milieu extérieur.

Exemple : en biologie la cellule est un système ouvert. Lors de la respiration cellulaire qui fournit à la cellule de l'énergie nécessaire à son fonctionnement, celle-ci décompose le glucose et d'autres molécules organiques en dioxyde de carbone, évacué par la circulation sanguine, et en eau.

-**Un système fermé** : il échange uniquement de l'énergie (q et/ ou W) avec le milieu extérieur ; (Exp :le système de refroidissement).

-Un système isolé : **il n'échange ni matière ni énergie (il n'ya aucun échange)** avec le milieu extérieur.

Exemple : une bouteille thermos ou un calorimètre.

3.1.2. Variables d'état :

Un système thermodynamique peut être décrit avec des grandeurs macroscopiques appelées **grandeurs d'état** (tels que : La quantité de matière (n), la pression (P)..)

Les variables d'état peuvent être liées entre elles par la relation suivante : $PV = nRT$

Où :

P : la pression du gaz (Pa),

V : le volume occupé

par le gaz (m^3)

n : nombre de moles du gaz (mole)

T : la température (K),

R : constante des gaz parfaits ($J.K^{-1}.mol^{-1}$).

3.1.3. Fonction d'état :

On peut choisir arbitrairement les variables d'état. Dans ces conditions, les autres variables ne sont pas indépendantes. Elles sont des fonctions de variables d'état appelées : fonctions d'état.

Une fonction des variables d'état porte le nom de fonction d'état. Les fonctions d'état sont additives.

Les fonctions d'état en thermodynamique relient les variables d'état T, P, V.

Exemple : un système constitué de n moles d'un gaz parfait pur, satisfait à la relation :

$$PV = nRT$$

Où $R = 8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ est la constante des gaz parfaits. Il est donc défini par trois variables d'état à choisir parmi n, P, V et T.

Soit : $V = nRT/P$ le volume V est une fonction d'état, T, P et n : sont des variables d'état.

Remarque :

La variation d'une fonction d'état ne dépend que de l'état initial et de l'état final du système.

Pour une transformation infiniment petite, la variation d'une fonction d'état est une différentielle totale exacte (dV).

Les variables d'état peuvent être classées en deux catégories :

Variables extensives : elles dépendent de la quantité de matière du système (grandeur proportionnelle à la taille de système), c.à.d. ce sont des variables additives (exemples : masse, nombre de moles, volume,...).

Variables intensives : elles sont indépendantes de la quantité de matière du système, c.à.d. ce sont des variables non additives (exemples : pression, température, fraction molaire,...).

Remarque :

On peut trouver que le quotient de deux grandeurs extensives il peut donner une grandeur intensive. Exemple : masse volumique : $\rho = m/v$: est une grandeur intensive (intensive = extensive/extensive).

3.2. Transformation thermodynamique

Une transformation est **une évolution** d'un système d'un **état initial** vers un **état final** sous l'effet d'une modification des contraintes extérieures imposées au système.

Transformation irréversible (transformation réelle)

C'est une transformation dans laquelle on ne peut pas revenir à l'état initial en passant par le même

chemin.

➤ **Transformation réversible**

C'est une transformation qui se fait lentement en passant par une infinité d'états d'équilibre intermédiaires voisins. Il y a toujours un équilibre entre le système et le milieu extérieur.

➤ **Les transformations irréversibles** : Ce sont des transformations : naturelles, spontanées, brutales, brusques ou rapides. Il ne dépend pas de chemin suivi c.à.d. qui ne passe pas par des états d'équilibre

➤ **Les transformations cycliques** : le système subit une série de transformations qui le ramène à son état initial (l'état initial et final présentent les mêmes valeurs des variables d'état).

➤ **Les transformations ouvertes** : le système subit une série de transformations qui ne le ramène pas à son état initial, c.à.d. au moins une des variables d'état à une valeur différente dans l'état final.

➤ **Transformation adiabatique** : elle s'effectue sans échange de chaleur avec le milieu extérieur. Le système est thermiquement isolé. $Q=0$

➤ **Transformation isotherme** : elle s'effectue à température constante.

➤ **Transformation isobare** : elle s'effectue à pression constante.

➤ **Transformation isochore** : elle s'effectue à volume constant.

➤ **Les transformations quasi-statiques** : le système évolue infiniment lentement.

➤ **Les transformations chimiques** : définir l'état initial et final c.à.d. les réactifs et les produits ainsi que leur état physiques s, l et g.

3.3. Différentes formes d'énergie : L'énergie ne peut être ni créée ni détruite. L'énergie ne peut que se transformer d'une sorte en une autre. Le travail (w) et la chaleur (Q) sont les formes les plus courantes de l'énergie.

La capacité calorifique (C_p ou C_v) est la quantité de chaleur qu'il faut fournir pour élever d'un (01) degré la température d'une substance.

3.4. Premier principe de la thermodynamique

- Le premier principe est un principe de conservation de l'énergie c.à.d. l'énergie d'un système *isolé* reste constante ($\Delta U = 0$).
- La variation d'énergie interne du système en cours d'une transformation est égale à la somme algébrique des énergies échangées $W + Q$.

3.4.1. Le travail (W)

Pour les transformations chimiques, le travail reçu par un système est celui de force de pression extérieure au cours de la variation dV .

$$\delta W = -P_{\text{ext}} \cdot dV \quad \text{en [N.m], [J] ou cal}$$

P_{ext} : étant la pression exercée par le milieu extérieur.

Le signe (-) intervient pour se conformer à la convention de signe :

Compression ($dV < 0$) le gaz reçoit du travail : $dW > 0$.

Détente ($dV > 0$) le gaz fournit du travail : $dW < 0$.

Pour une transformation finie entre l'état initial (1) et l'état final ;(2) la variation du travail est :

$$W_{12} = - \int_1^2 P dV$$

On peut calculer le travail reçu ou cédé par le système pour chaque type de transformation

Transformation de l'état 1 vers l'état 2	Le travail (w)
Transformation isochore $v = \text{cts} ; \Delta V = 0$	$W_{12} = - \int_1^2 P dV = 0$

Transformation isobare $P = \text{cts} ; dP = 0$		$W_{12} = - \int_1^2 P dV$ $= -P \int_1^2 dV = -P(V_2 - V_1)$
Transformation	réversible	$P_{\text{ext}} = P_{\text{gaz}} = nRT/V \Rightarrow W_{\text{rev}} = -nRT \ln V_2/V_1$
Isotherme $T = \text{cts} ; \Delta T = 0$	irréversible	$P_{\text{ext}} \neq P_{\text{int}} \Rightarrow W_{\text{irrev}} = -P_2 (V_2 - V_1)$

3.4.2. Chaleur échangée par un système

La chaleur traduit la variation de l'énergie cinétique des molécules. Un échange de chaleur entre le système et

Le milieu extérieur est caractérisé soit par :

➤ c : Capacité thermique massique (ou capacité calorifique massique) appelée aussi chaleur massique d_{corps} . C'est la quantité de chaleur spécifique nécessaire pour élever de 1 K la température de 1 g de substance. $c = f(T)$, si c 'est constante, $Q = mc (T_2 - T_1)$, en S.I : Q en Joule, c en $\text{J.Kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$.

Exemple la capacité de l'eau liquide : $c = 4,18 \cdot 10^3 \text{ J.Kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$.

➤ Pour les gaz : c_v : chaleur massique (ou molaire) à volume constant et c_p : chaleur massique (ou molaire) à pression constante.

❖ Calcul de la chaleur dans les cas d'une transformation

a) Transformation isochore : $\delta Q = mC_v dT$

b) Transformation isobare : $\delta Q = mC_p dT$

c) Transformation adiabatique : $Q = 0$.

3.4.3. Expression de l'énergie interne et de l'enthalpie :

L'énergie interne est l'énergie que possède le système autrement dit c'est « l'énergie stockée » dans la matière.

U : est une fonction d'état, la variation d'énergie interne s'exprime par :

Transformation de l'état 1 vers l'état 2	L'énergie interne (U)
Transformation adiabatique	$Q=0$ donc $\Delta U = W$
Transformation isochore	<p>Travail : $W = - \int_{V_1}^{V_2} P_{ext} dv = 0$</p> <p>La chaleur : $\delta Q = mC_V dT + PdV$ avec $dV = 0 \Rightarrow \delta Q = mC_V dT$.</p> <p style="text-align: center;">$Q_v = mC_V dT$.</p> <p style="text-align: center;">$\Delta U = Q_v = mC_V dT$</p> <p>$Q_v < 0$: réaction exothermique (le système dégage de la chaleur).</p> <p>$Q_v > 0$: réaction endothermique (le système absorbe de la chaleur).</p> <p>$Q_v = 0$: réaction athermique (pas d'absorption ou dégagement de chaleur).</p>
Transformation cyclique	$\Delta U_{cycle} = 0 \rightarrow W_{cycle} + Q_{cycle} = 0 \rightarrow W_{cycle} = -Q_{cycle} = 0$

➤ **A pression constante (P=cte)**

Pour une transformation isobare (P=Cte), d'un état 1 à un état 2, le travail total :

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} P \cdot dV = -p(V_2 - V_1)$$

$$\Delta U = U_2 - U_1 = W + Q_P = -p(V_2 - V_1) + Q_p \text{ Ou bien : } Q_p = (U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1)$$

Q_p est égale à la variation d'une fonction d'état $H = U + PV$ appelée : **Enthalpie**.

L'enthalpie est une fonction d'état (comme l'énergie interne) et elle considérée comme une grandeur extensive. La variation d'enthalpie correspond à la chaleur absorbée (ou dégagée), lorsque le travail n'est dû qu'aux forces de pression. Dans ce cas, la variation d'enthalpie est positive ou négative dans le cas où la chaleur est libérée. Avec ΔH la variation d'enthalpie ou enthalpie de la réaction.

$$\Delta H = \Delta U + \Delta n_{\text{gaz}} RT$$

Avec $\Delta n_{\text{gaz}} = \Sigma n \text{ produits} - \Sigma n \text{ réactif}$: variation du nombre de moles de gaz

$$\Delta H = H_2 - H_1 = Q_p$$

Dans ce cas Q_p est une fonction d'état, elle ne dépend que de l'état initial et de l'état final.

$$\Delta H = n \cdot C_p \cdot \Delta T$$

Remarque : Le changement d'enthalpie lors d'un processus chimique, par exemple : $A \rightarrow B$

$\rightarrow C \rightarrow A$ est nul, puisque les états initial et final sont identiques

$$\Delta H_{ABCA} = \Delta H_{AB} + \Delta H_{BC} + \Delta H_{CA} = 0$$

3.4.4. Diagramme de Clapeyron :

Ce diagramme représente l'évolution des transformations lorsque l'on porte la pression P en ordonnée et le volume V en abscisse.

a. Les transformations réversibles

Représentation dans un diagramme de Clapeyron (P , V) et calcul de W , Q , ΔU et ΔH . Dans les paragraphes c'est

Dessous

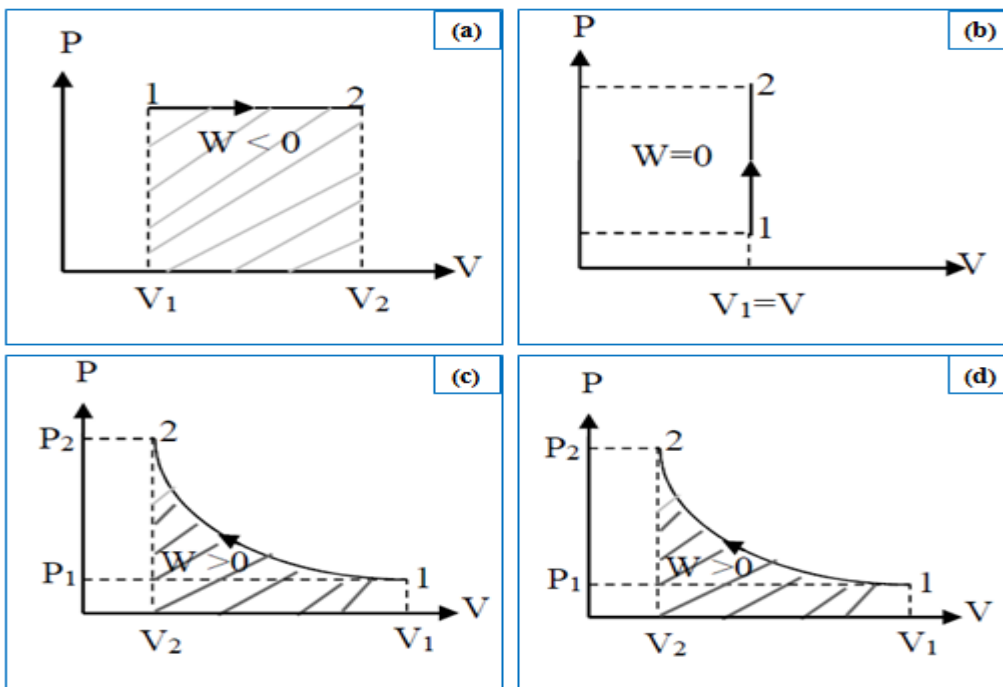


Figure : Diagramme de Clapeyron : (a) : Transformation isochore, (b) : Transformation isotherme ; (c) : Transformation isobare ; (d) : Transformation adiabatique.

Transformation isochore ($V = cste$) (Figure (a))

Etat initial \rightarrow Etat final $PV=nRT$
 (T_1, V_1, P_1) $(T_1, P_2, V_2=V_1=V)$ $V=C^{ste}$

a) Calcul :

$$W = 0$$

$$dU = nC_v dT ; \Delta U = n \int_{T_1}^{T_2} C_v dT = nC_v(T_2 - T_1); \quad C_v \neq C_v(T)$$

$$dH = nC_p dT ; \Delta H = n \int_{T_1}^{T_2} C_p dT = nC_p(T_2 - T_1); \quad C_p \neq C_p(T)$$

$$Q_v = \Delta U = nC_v(T_2 - T_1)$$

Transformation isotherme ($T = cste$) (Figure (b))

Etat initial \rightarrow Etat final $PV = nRT = C^{ste}$

$$(T_1, V_1, P_1)$$

$$(P_2, V_2, T_2=T_1=T)$$

$$\text{soit : } P = \frac{\text{Constante}}{V} \text{ (hyperbole)}$$

b) Calcul :

$$W > 0, \quad W = - \int_{V_1}^{V_2} P dV,$$

$$W = -nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = -nRTLn \frac{V_2}{V_1} = nRTLn \frac{V_1}{V_2} \Rightarrow W = nRTLn \frac{P_2}{P_1}$$

$$\Delta U = 0; \Delta H = 0; \text{(loi de Joule)} W > 0$$

$$\Delta U = Q + W = 0; \Delta d'ou: Q = -W$$

Transformation isobare (P=cste) (Figure (c))

$$\text{Etat initial} \quad \rightarrow \quad \text{Etat final} \quad \quad PV=nRT$$

$$(T_1, V_1, P_1) \quad \quad (T_2, V_2, P_2=P_1=V) \quad \quad P=C^{\text{ste}}$$

c) Calcul :

$$\delta W = -PdV; \quad W = - \int_{V_1}^{V_2} PdV = P(V_1 - V_2)$$

$$dU = nC_v dT; \quad \Delta U = n \int_{T_1}^{T_2} C_v dT = nC_v(T_2 - T_1); \quad C_v \neq C_v(T)$$

$$dH = nC_p dT; \quad \Delta H = n \int_{T_1}^{T_2} C_p dT = nC_p(T_2 - T_1); \quad C_p \neq C_p(T)$$

$$Q_p = \Delta H = nC_p(T_2 - T_1)$$

Transformation adiabatique (dQ=0) (Figure (d))

$$\text{Etat initial} \quad \rightarrow \quad \text{Etat final}$$

$$(T_1, V_1, P_1) \quad \quad (P_2, V_2, T_2)$$

La transformation adiabatique est caractérisée par $\delta Q=0$, il en résulte ; $dU = \delta W$

$$nC_v dT = -PdV \quad \text{ou bien: } nC_v dT + PdV = 0$$

$$\text{Or: } C_p - C_v = R \text{ et } \gamma = \frac{C_p}{C_v}; \text{ on tire: } C_v = \frac{R}{\gamma - 1}$$

par suite: $\frac{nR}{\gamma - 1} dT + PdV = 0$ avec : $d(PV) = PdV + VdP = nRdT$

On montre que :

$$\frac{dP}{P} + \gamma \frac{dV}{V} = 0 \text{ c'est la différentielle logarithmique de la relation: } PV^\gamma = C^{ste}$$

En utilisant les variables (T, V) ou (T, P), on obtient les relations :

$$PV^{\gamma-1} = C^{ste} \quad \text{ou} \quad T^\gamma P^{1-\gamma} = C^{ste}$$

d) Calcul :

$$PV^\gamma = C^{ste} \quad \text{soit} \quad P = \frac{C^{ste}}{V^\gamma}$$

$$Q = 0$$

$$\Delta U = nC_v(T_2 - T_1)$$

$$\Delta H = nC_p(T_2 - T_1) = \gamma \Delta U$$

$$W = \Delta U = nC_v(T_2 - T_1) = \frac{nR}{\gamma - 1}(T_2 - T_1)$$

$$\text{soit: } W = \frac{P_2V_2 - P_1V_1}{\gamma - 1}$$

Remarque :

$$\text{Comme : } \gamma > 1 \Rightarrow \left(\frac{dP}{dV}\right)_{adiabatique} > \left(\frac{dP}{dV}\right)_{isotherme}$$

3.5. Thermochimie

3.5.1. Chaleur de réactions

Lorsque la réaction se fait à pression constante

$$Q_R = Q_P = \Delta H_R \text{ Lorsque la réaction se fait à}$$

$$\text{volume constant : } Q_R = Q_V = \Delta U_R$$

Quand :

$Q_R < 0$: La réaction dégage de la chaleur. Dans ce cas, elle est exothermique.

$Q_R > 0$: La réaction absorbe de la chaleur et donc elle est endothermique

$Q_R = 0$: les réactions qui n'échangent pas de chaleur sont athermiques

3.5.2. Enthalpie de réactions

L'état standard ($^\circ$) d'un corps pur : c'est l'état physique le plus stable à $P=1$ atm et $T=\text{constante}$.

L'enthalpie standard de formation :

Est la variation d'enthalpie de la réaction de formation standard, à $P=1$ atm, de ce composé à partir de ses éléments pris dans leur état standard de référence. Par convention, l'enthalpie standard de formations des corps simples (dans leur état normal à 298K et sous une pression $P=1$ atm) est égal à zéro.

3.5.3. Loi de Hess :

Elle permet de déterminer **l'enthalpie d'une réaction** à partir **des enthalpies standard de formation des composés** sans avoir besoin de la mesurer directement ; ce qui est utile quand cette mesure est matériellement impossible.

L'enthalpie standard de réaction ΔH_R° est indépendante du chemin suivi au cours d'une transformation et ne

Dépend donc que de **l'état initial** et de **l'état final**

$$\Delta H_{\text{réaction}}^\circ = \sum v_{i,\text{produits}} \Delta H_{f(\text{Produits})}^\circ - \sum v_{i,\text{réactifs}} \Delta H_{f(\text{Réactifs})}^\circ$$

v : coefficients stoechiométrique

ΔH_f° : enthalpie de formation

Tous les constituants du système (produits et réactifs) sont **dans leur état standard**.

3.5.4. La loi de Kirchhoff

Les grandeurs standards de réaction sont tabulées à une température de 298K. Pour les réactions n'ayant pas lieu à cette température, il est nécessaire de pouvoir déterminer la valeur d'une grandeur standard de réaction à n'importe quelle température. A cet effet on utilise les

deux lois de Kirchhoff données par ces deux équations

$$\Delta U^{\circ}_R(T) = \Delta U^{\circ}_R(T_0) + \int_{T_0}^T \Delta C_v dT$$

$$\Delta H^{\circ}_R(T) = \Delta H^{\circ}_R(T_0) + \int_{T_0}^T \Delta C_p dT$$

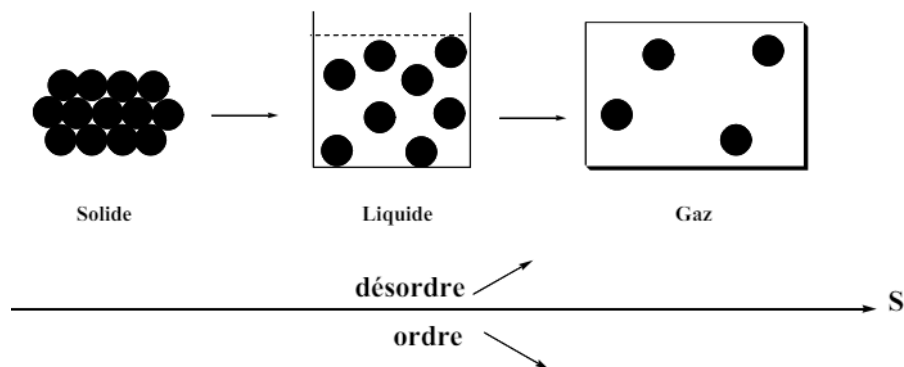
3.6. Second principe de la thermodynamique :

3.6.1. Expression de l'entropie

L'entropie est une fonction d'état « S » utilisée en thermodynamique pour mesurer le désordre d'un système. Elle mesure la façon dont la quantité d'énergie est stockée.

-Une entropie peu élevée → faible désordre.

-Une entropie élevée → désordre important



$$dS = \frac{\delta Q_{rév}}{T}$$

- Si cette transformation s'effectue à pression constante, la chaleur élémentaire fournie au système pour une variation dT vaut : $\delta Q_p = nC_p dT = dH$

$$dS = \frac{\delta Q_{rév}}{T} = nC_p \frac{dT}{T} \rightarrow \Delta S = n \int_{T_1}^{T_2} C_p \frac{dT}{T} \quad \text{Et la variation d'entropie devient } \Delta S =$$

$$nC_p \ln \frac{T_2}{T_1}$$

Si cette transformation s'effectue à volume constant, la chaleur élémentaire fournie au système pour une variation dT vaut :

$$\delta Q_{rév} = nC_v dT = dU$$

$$dS = \frac{\delta Q_{rév}}{T} = nC_V \frac{dT}{T} \rightarrow \Delta S = nC_V \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} \quad \text{Et la variation d'entropie devient } \Delta S = nC_V \ln \frac{T_2}{T_1}$$

3.6.2. Expression de l'enthalpie libre

Pour prévoir l'évolution d'un système non isolé, il faut utiliser une nouvelle fonction

l'enthalpie libre **G** dans le cas d'une transformation à P et T constants

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

**Partie 2: LES TRAVAUX PRATIQUES DE THERMODYNAMIQUE
ET CHIMIE DES SOLUTIONS**



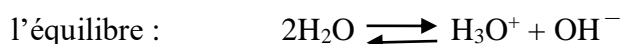
Travail Pratique N°1 :

Dosage pH-métrique (dosage d'un acide faible par une base forte)

1- Rappel :

❖ L'auto-ionisation de l'eau et le pH :

Étudions plus précisément l'auto-ionisation de l'eau. Elle se traduit, nous l'avons vu, par



Appliquons la loi d'action de masse : $K_c(T) = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]^2}$

$$[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = K_c \cdot [\text{H}_2\text{O}]^2 = K_e \quad / \quad K_e: \text{Le produit ionique de l'eau.}$$

à 25 °C : $[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14} \text{mol.L}^{-1}$

- le milieu est acide : $[\text{H}_3\text{O}^+] > 10^{-7} \text{mol.L}^{-1}$
- le milieu est neutre : $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-7} \text{mol.L}^{-1}$
- le milieu est basique : $[\text{H}_3\text{O}^+] < 10^{-7} \text{mol.L}^{-1}$

La limite de concentration entre un milieu acide et un milieu basique est un nombre extrêmement petit. $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-7} = 0,0000001 \text{mol.L}^{-1}$.

D'une façon générale, $[\text{H}_3\text{O}^+]$ s'exprime par des puissances négatives de 10, de tels nombres ne sont pas commodes à manipuler. On convient de les transformer à l'aide d'une opération qui simplifie l'écriture. On caractérise chaque concentration par son logarithme décimale changé de signe (cologarithme).

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

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

$$\text{pK} = \text{colog} K = -\log K$$

Exemple: $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-x} \text{mol/L} \Rightarrow -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log 10^{-x} = \boxed{\text{pH} = x} \quad 10^{-\text{pH}} \Rightarrow (x > 0)$

❖ **pH monoacide fort :**

On introduit dans l'eau, une concentration C_a d'acide fort HA.

La dissociation est totale : $HA + H_2O \longrightarrow H_3O^+ + A^-$

$$\text{pH} = -\log [H_3O^+] = -\log C_a$$

❖ **pH monoacide faible :**

Cette fois les réactions de dissociation sont des équilibres. $HA + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + A^-$

Trois équations vont nous permettre de calculer le pH :

▪ **Loi d'action de masse :** $K = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA][H_2O]} \Rightarrow K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]} \dots\dots(1)$

▪ **Neutralité électrique de la solution :** la dissociation forme autant de charges positives que de charges négatives. En négligeant l'auto-ionisation de l'eau, on a $[H_3O^+] = [A^-] \dots\dots(2)$

▪ **Conservation de A au cours de la dissociation :** $C_a = [HA] + [A^-] \dots\dots(3)$

L'équation (3) se simplifie. En effet, l'acide faible est très peu dissocié.

On néglige $[A^-]$ devant $[HA]$.

On obtient l'équation : $C_a \approx [HA] \dots\dots(4)$

On porte dans l'équation (1) les résultats (2) et (4)

$$K_a = \frac{[H_3O^+]^2}{C_a} \Rightarrow [H_3O^+] = (K_a C_a)^{1/2} \Rightarrow -\log [H_3O^+] = \frac{1}{2} (-\log K_a - \log C_a)$$

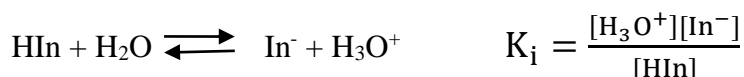
et

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

quand $\alpha < 0,1$ et $T = 25^\circ c$

❖ **Les indicateurs colorés :** Un indicateur coloré est un couple acide-base dont la forme acide et la forme basique ont des couleurs différentes.

Soit K_i la constante d'action de masse de l'équilibre entre les deux formes :



- La première couleur est observée lorsque : $[\text{H}_3\text{O}^+] \geq 10K_i$ soit $\boxed{\text{pH} \leq \text{p}K_i - 1}$
- La deuxième couleur est observée lorsque : $[\text{H}_3\text{O}^+] \leq \frac{K_i}{10}$ soit $\boxed{\text{pH} \geq \text{p}K_i + 1}$

Exemple : Hélianthe ($\text{p}K_i = 3,4$)

- première couleur : rouge lorsque $\text{pH} \leq \text{p}K_i - 1 \Rightarrow \text{pH} \leq 2,4$
- deuxième couleur : jaune lorsque $\text{pH} \geq \text{p}K_i + 1 \Rightarrow \text{pH} \geq 4,4$

2- Objectifs :

- Comment faire l'étalonnage ?
- Détermination de la concentration d'acide éthanoïque (CH_3COOH) par le dosage pH-métrique.

3- Matériels :

PH-mètre + électrode, agitateur, barreau magnétique, Eprouvette graduée (150 ml), Bêcher (250 ml), Burette graduée, Entonnoir, pipette jaugée (10 ml).

4- Produits :

Solutions tampons ($\text{pH} = 7$, $\text{pH} = 4$ ou $\text{pH} = 10$), solution d'acide éthanoïque (CH_3COOH), Solution d'hydroxyde de soude (NaOH) 0.1mol/l, Indicateur coloré et eau distillée.

5- Mode Opérateur :

- Préparer le pH-mètre (étalonnage) en utilisant les solutions tampons.
- Remplir la burette par la solution basique (NaOH).
- A l'aide d'une pipette prélever 10ml de CH_3COOH puis l'ajouter dans l'éprouvette graduée.
- Compléter avec l'eau distillés jusqu'au 150ml.
- Verser ce volume dans un bêcher (250ml).

- Plonger l'électrode et le barreau magnétique dans la solution acide puis lancer l'agitation.
- Noter la valeur de pH_0 (pH initiale).
- Ajouter 2 à 3 gouttes de l'indicateur coloré.
- Verser 1ml de la solution basique et noter le pH à chaque addition.

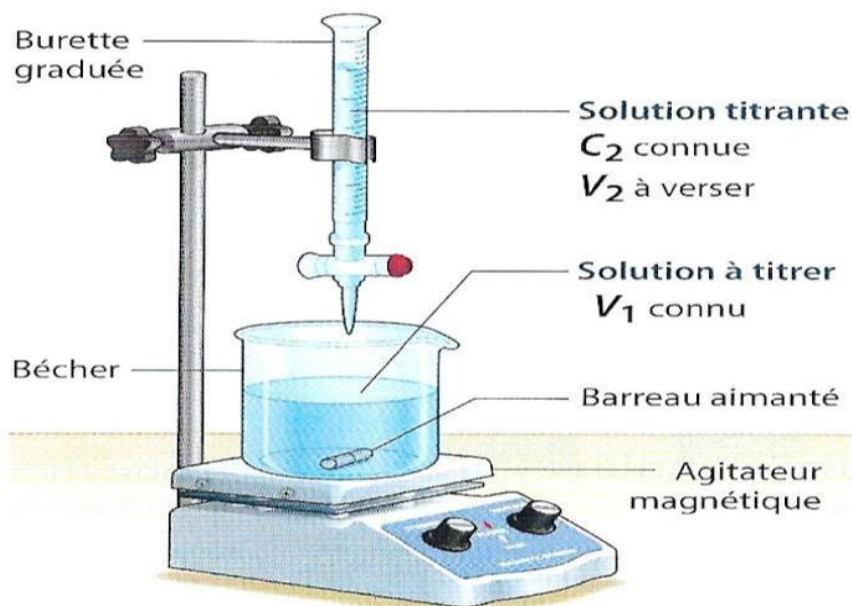


Schéma du montage de dosage

- ✓ **Remarque :** Dans le domaine de virage (verser goutte à goutte la solution basique).
- ✓ **Donnée :** Tableau de quelques indicateurs colorés.

Indicateur	Domaine de virage	Première couleur (La couleur dans le milieu acide) (HA)	Deuxième couleur (La couleur dans le milieu basique) (A ⁻)
Hélianthine (Méthyle orange)	2,4 – 4,4	Rouge	Jaune
Rouge de méthyle	4,1 – 6,1	Rouge	Jaune
Bleu de bromothymol	6,6 – 7,6	Jaune	Rouge
Phénolphtaléine	8,2 – 10,2	Incolore	Rouge

TPN°2 : Dosage Redox La manganimétrie

1-Rappel :

- **La manganimétrie** : Méthode de dosage volumétrique des corps réducteurs par emploi d'une solution titrée de permanganate de potassium, généralement en milieu acide.
- Une **réaction d'oxydoréduction** est une réaction qui met en jeu un **transfert d'électrons** d'un réducteur (Red_1) d'un couple Ox_1/Red_1 vers l'oxydant (Ox_2) d'un autre couple Ox_2/Red_2 .
- Une oxydation est une perte d'électrons.
- Une réduction est un gain d'électrons.

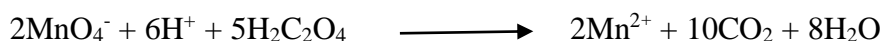
On résume ceci de la façon suivante : **Réducteur** $\xrightleftharpoons[\text{Réduction}]{\text{Oxydation}}$ **Oxydant + né**

2- But :

Détermination de la concentration et la masse d'acide oxalique.

3- Principe de la manipulation :

Le dosage consiste à déterminer la concentration d'une solution réductrice connaissant celle de la solution oxydante. On se propose d'étudier l'oxydation d'acide oxalique par l'ion permanganate MnO_4^- en milieu acide.



Ce dosage est appelé manganimétrie. Les propriétés oxydantes de l'ion permanganate sont à l'origine de la manganimétrie. La forme oxydante MnO_4^- est violet, la forme réductrice Mn^{2+} est incolore, ce qui permet de déterminer le point équivalent sans utiliser d'indicateurs colorés.

Les ions H^+ sont apportés par de l'acide sulfurique en excès (si l'acide n'est pas une quantité suffisante, le permanganate ne se décolore pas totalement et on observe une couleur brune).

Cette réaction est lente au départ, pour activer, on peut chauffer légèrement (ne pas dépasser 60 °C) au début du dosage.

4- Matériels :

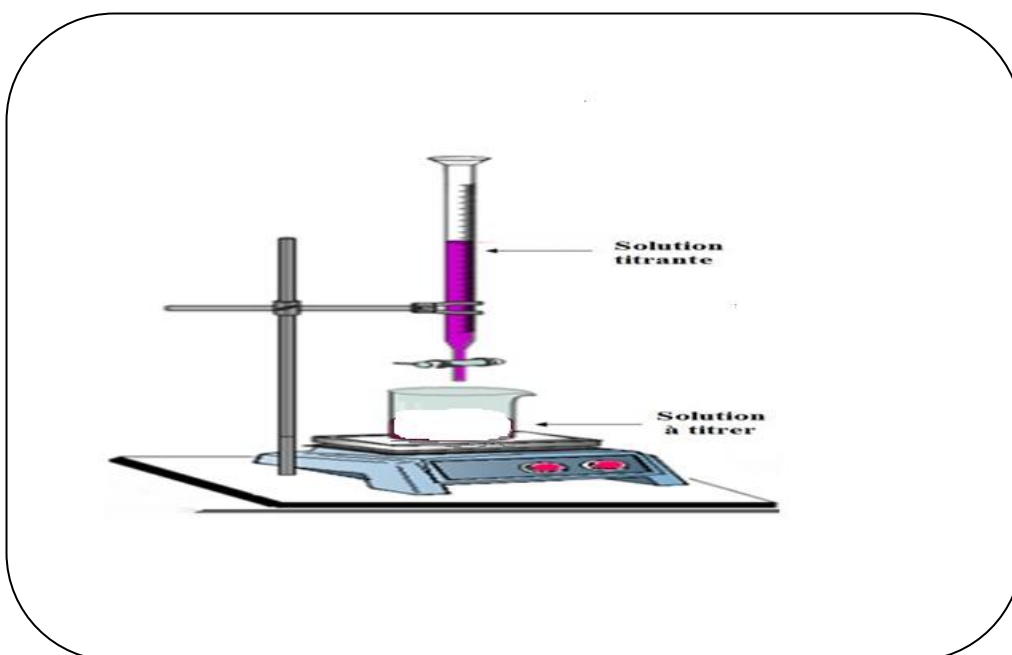
Fliale jaugée (100ml), Erlenmeyer, Pipette (20ml) ou Eprouvette, Burette, Bécher, Entonnoir, Plaque chauffante et agitation, Barreau magnétique, Thermomètre.

5- Produits :

Solution d'acide oxalique $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ de concentration inconnue, Solution de permanganate de potassium KMnO_4 de normalité 0.1N, Solution d'acide sulfurique H_2SO_4 , Eau distillée.

6- Mode Opérateur :

- Remplir la burette de la solution oxydante KMnO_4 de normalité 0.1N.
- Vous trouvez une quantité de l'acide oxalique $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ dans une fiole de 100ml. compléter avec l'eau distillée jusqu'au trait de jauge, bien homogénéiser.
- Prélever dans un erlenmeyer 20mL de $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, ajouter 10mL d'acide sulfurique H_2SO_4 .
- Chauffez la solution entre 50 °C et 60 °C.
- Laisser couler goutte à goutte la solution oxydante de KMnO_4 avec l'agitation jusqu'à l'apparition d'une couleur rose. Noter le volume de KMnO_4 .
- Refaire l'opération 3 fois pour s'assurer des résultats.



TPN°3 : Calorimétrie

Mesure de l'énergie de dissociation d'un corps solide

1- Généralités :

- La thermodynamique chimique couvre tous les échanges d'énergie qui accompagnent les changements d'états et les réactions chimiques.
- La calorimétrie repose sur un principe fondamental : principe de l'égalité des échanges thermiques (ce qui est perdu par un milieu est gagné par un autre milieu) : c'est le premier principe de la thermodynamique.
- Certaines réactions dégagent de la chaleur, ce sont des réactions exothermiques.
- D'autres réactions peuvent absorber de la chaleur, elles sont endothermiques.

Exemple :



$$\Delta H = Q_p = m C_p \Delta T = m C_p (T_f - T_i)$$

ΔH : variation de l'enthalpie (joule ou cal), C_p : Capacité calorifique (cal/g.K)

2. Principe de la manipulation :

- Dans un système isolé (calorimètre), [condition standard c.à.d : $P=1\text{atm}=Cte$], on peut déterminer la quantité de la chaleur absorbée ou dégagée au cours de la dissociation de corps solide dans l'eau distillée

- A l'intérieur d'un calorimètre (on néglige sa masse) :

$$\sum \Delta H_p = 0 \Rightarrow \Delta H_{H_2O} + \Delta H_{diss} + \Delta H_c = 0 \Rightarrow \Delta H_{diss} = - \Delta H_{H_2O} = - (m C_p \Delta T)$$

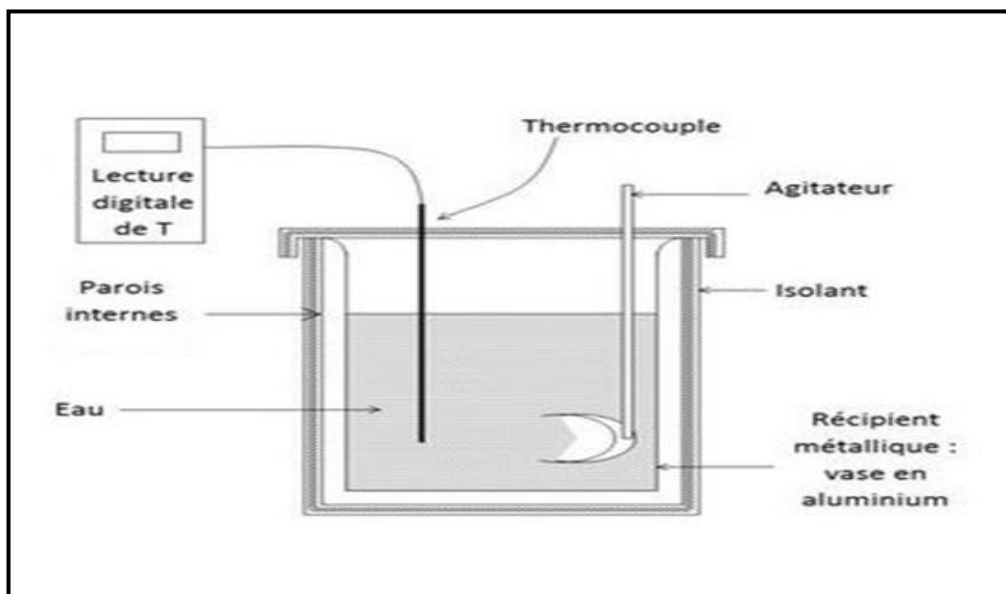


Schéma d'un calorimètre adiabatique.

Si on a :

- ✓ $\Delta H > 0$: réaction endothermique
- ✓ $\Delta H < 0$: réaction exothermique
- ✓ $\Delta H = 0$: réaction athermique

3. But :

Mesure de l'énergie de dissociation d'un corps solide.

4. Matériels :

Tubes à essais, Calorimètre (vase Dewar), Thermomètre, Creusé, Spatule, Eprouvette graduée, Balance électrique.

5. Produits utilisés :

Chlorure d'ammonium (NH_4Cl), Chlorure de sodium (NaCl), Hydroxyde de sodium (NaOH), Eau distillé.

6. Mode Opérateur :

a. Effet de la température :

Préparer 3 Tubes à essai numéroté de 1 à 3 et les remplir par 10ml d'eau distillée et après mesurer la température pour chaque tube.

Pesez la même quantité (1g) de corps suivant :

- 1) NH_4Cl et la mettre dans le **tube 1** et notez la température de dissociation $T_{1(\text{diss})}$.
- 2) NaCl et la mettre dans le **tube 2** et notez la température de dissociation $T_{2(\text{diss})}$.
- 3) NaOH et la mettre dans le **tube 3** et notez la température de dissociation $T_{3(\text{diss})}$.

b. Détermination ΔH_{diss} de la dissociation de NH_4Cl et le NaOH :

-Mettre dans le calorimètre 100 ml d'eau distillée et noter sa température T_i .

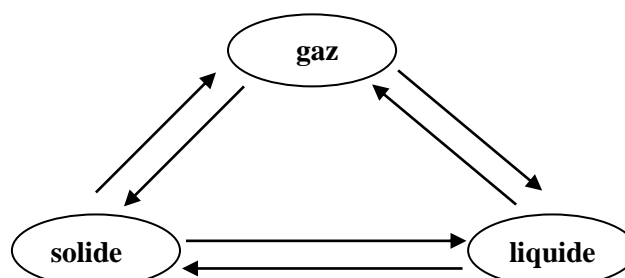
-Ajoutez 1g de NH_4Cl dans le calorimètre, fermez et faire l'agitation, noter la température $T_f(\text{diss})$.

-Refaire les mêmes étapes pour le NaOH .

TPN°4 : Mesure de la chaleur latente de fusion de la glace

1. Principe de l'expérience

La chaleur latente de fusion d'un corps est définie comme la chaleur qui doit être fournie à une unité de masse de ce corps à la température de fusion et sous une pression donnée pour le transformer complètement en état liquide.



2. L'objectif de l'expérience :

Calcul de la chaleur latente de fusion de la glace L_f en calculant Q_{fusion} , puis déduction de la chaleur latente de congélation de l'eau liquide L_s

Q_{fusion} est donné dans la relation $Q_{\text{fusion}} = m L_f$

3. Matériels et Outils de l'expérience :

Calorimètre - Bécher (500 mL) - Cylindre gradué (250 mL) - Thermomètre - Balance électronique - Morceau de glace - Eau distillée.

4. Mode Opératoire :

Nous mettons dans le calorimètre (mL) 250 mL d'eau distillée, puis nous mettons le couvercle et lisons la température avec le thermomètre, et qu'elle soit $T_1 = 26,2 \text{ }^\circ\text{C}$

Placez de petits morceaux de glace dans un récipient contenant une petite quantité d'eau distillée, et en utilisant un thermomètre, observez la stabilité de la température du mélange (eau + glace) à 0°C , et appelez-la T_2

Qu'elle atteigne $T_2 = 0^\circ\text{C}$

Prenez des glaçons (un ou deux, selon leur taille) dans le récipient et essuyez-les rapidement avec une serviette en papier. Ensuite, pesez-les rapidement dans un creuset en verre recouvert d'un essuie-tout avec $m_{\text{glace}} = 15\text{g}$, en vous assurant qu'il est taré. Versez-les immédiatement dans le calorimètre et fermez-le hermétiquement. Observez le thermomètre pour surveiller la diminution de la température du mélange.

Lisons la température à l'équilibre, que nous appellerons $T_{\text{eq}} = 20,4^\circ\text{C}$

Données : - Chaleur spécifique de l'eau liquide $C_p(\text{H}_2\text{O})_l = 1 \text{ cal/g.}^\circ\text{C}$

TPN°5 : Détermination de la chaleur molaire d'une réaction de neutralisation d'un acide HCl par la base NaOH

1- Généralités :

La chaleur molaire d'un dosage acide / base est la quantité de chaleur dégagée pour une mole acide réagie avec

Une mole d'une base.

2- But :

Détermination de la chaleur molaire d'une réaction de neutralisation d'un acide HCl par la base NaOH.

3- Matériels :

Calorimètre, thermomètre, bécher, éprouvette.

4- Produits utilisés :

NaOH 1 mol/l, HCl de concentration inconnue, eau distillé

5- Mode opératoire :

- A l'aide d'une éprouvette mesurer 50mL de HCl.
- On verse cette quantité d'acide dans la calorimètre et on relève la température initial T_0 .
- Ajouter 50ml de NaOH. Agiter après addition pour homogénéation , puis noter T_f .

Résolution des travaux pratiques

Travail Pratique N°1 :

I. Répondez aux questions suivantes :

Donner la bonne réponse :

a. Caractérisée par l'acide fort :

Valeur de pH < 4,

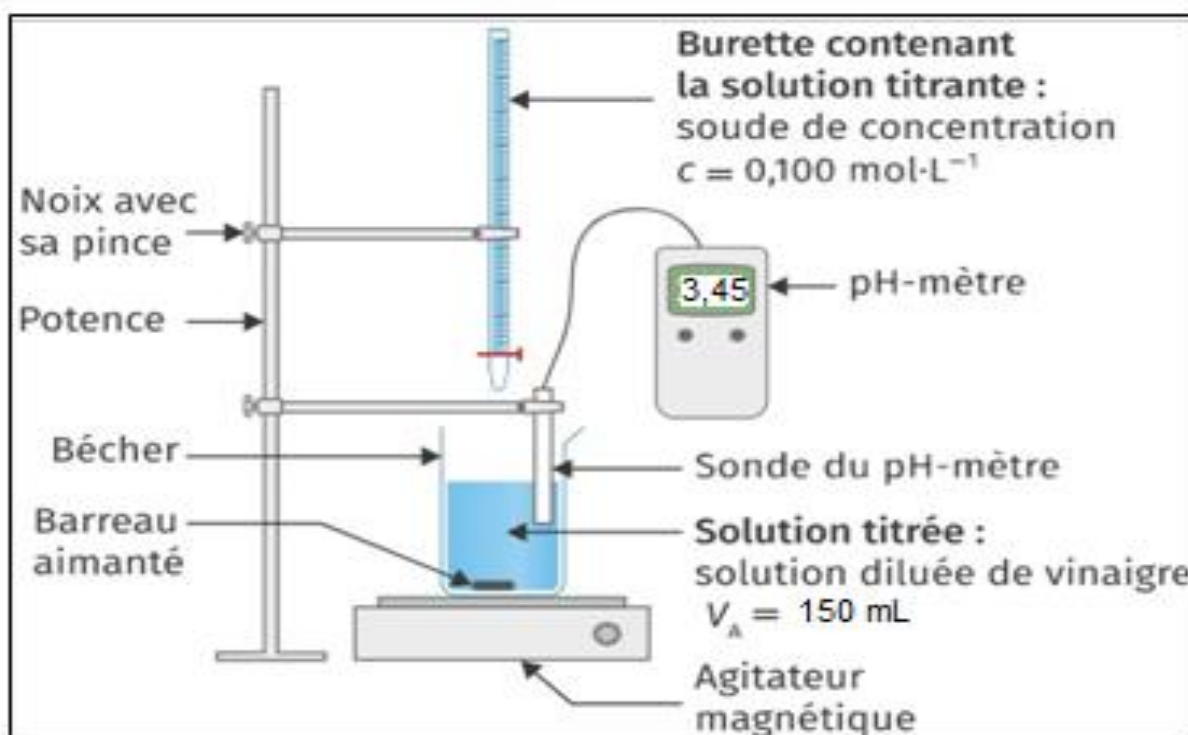
Il reste transparent si on ajoute le $\phi.\phi$,

Dissociation totale en solution aqueuse.

b. On reconnaît un acide fort d'un acide faible par :

- On comparant leurs concentrations On mesurant la valeur du pH
 On ajoutant un indicateur coloré

II. Résultats expérimentaux :



Dispositif expérimental de dosage pH-métrique

1. Donner les résultats dans le tableau suivant :

$V_{(\text{NaOH})}$ (ml)	0	1	2	3	4	5	6	7
7pH	3,45	3,81	4,09	4,33	4,52	4,69	4,86	5,07

$V_{(\text{NaOH})}$ (ml)	8	8,5	9	9,5	10	10,5	11	12	13
pH	5,30	5,45	5,68	6	6,72	10,15	10,80	11,30	11,45

2.a- Quel est l'indicateur coloré utilisé dans cette expérience ? Justifier.

L'indicateur est le phénolphtaline (φ . φ) par ce que $\text{pH}_E \in [8,2-10,2]$

La couleur dans le milieu acide : incolore

La couleur dans le milieu basique : rouge violet

b-sachant que le $pK_i=9$ de cette indicateur, quelle est la valeur du pH pour laquelle apparait la couleur

Dans le milieu acide et le milieu basique

Dans le milieu acide : $pH \leq pK_i - 1 \Rightarrow pH \leq 9 - 1 \Rightarrow pH \leq 8,5$

Dans le milieu basique : $pH \geq pK_i + 1 \Rightarrow pH \geq 9 + 1 \Rightarrow pH \geq 10$

3. tracer la courbe $pH = f(V_{NaOH})$ et donner les coordonnées du point d'équivalence

Le point d'équivalence (méthode des tangentes) :

La méthode des tangentes permet de déterminer graphiquement le volume équivalent lors d'un dosage acide-base ou potentiométrique. Elle est assez précise lorsque le saut au point équivalent est bien défini. Les étapes :

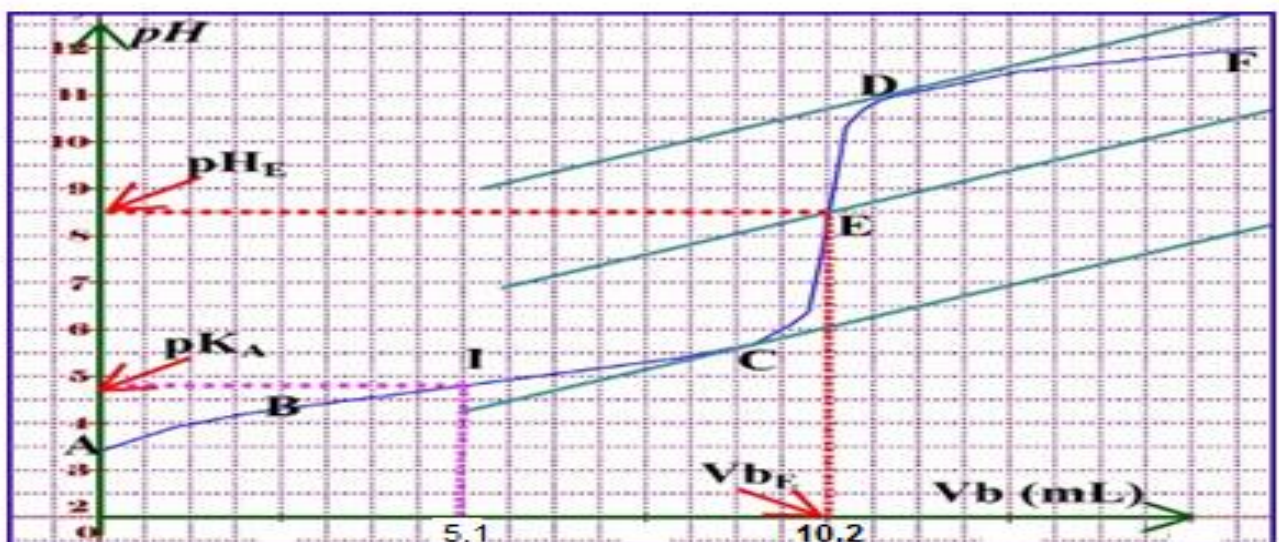
Tracer la courbe du pH en fonction du volume d'acide ou de base.

Tracer ensuite une droite tangente à la courbure du tracé après l'équivalence (droite 1)

Tracer une seconde droite tangente à la courbure avant l'équivalence et parallèle à la droite 1.

A l'aide d'une équerre, tracer une droite perpendiculaire aux deux autres.

Tracer ensuite une droite parallèle et à égale distance des droites 1 et 2.

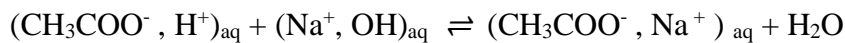


A partir de la courbe, en déduire la valeur du pH de la solution acide et les coordonnées

De la neutralisation

$V_{(\text{NaOH})} = 10,2 \text{ ml}$	$\text{pH}_{\text{eq}} = 8,3$	$\text{pH}_0 = \text{pH}_{(\text{acide})} = 3,45$
---------------------------------------	-------------------------------	---

4. Ecrire l'équation bilan et justifier sa nature :



Réaction de neutralisation

5. Calculer la concentration inconnue de l'acide CH_3COOH :

A point d'équivalence : $N_{\text{CH}_3\text{COOH}} \cdot V_{\text{CH}_3\text{COOH}} = N_{\text{NaOH}} V_{\text{NaOH}}$

Étant donné que l'acide et la base ont une seule fonction donc $C_{\text{CH}_3\text{COOH}} \cdot V_{\text{CH}_3\text{COOH}} = C_{\text{NaOH}}$

V_{NaOH}

$$\Rightarrow C_{\text{CH}_3\text{COOH}} = (C_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}}) / V_{\text{CH}_3\text{COOH}} = \frac{0,1 \times 10,2}{150} = 6,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

6. Calculer la valeur du pK_a de cet acide faible :

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{pK}_a - \frac{1}{2} \log C_a \Rightarrow \text{pK}_a = 2\text{pH} + \log C_a$$

$$\text{pK}_a = 2(3,45) + \log 6,8 \cdot 10^{-3} = 4,73$$

$$\text{pK}_a = 4,73$$

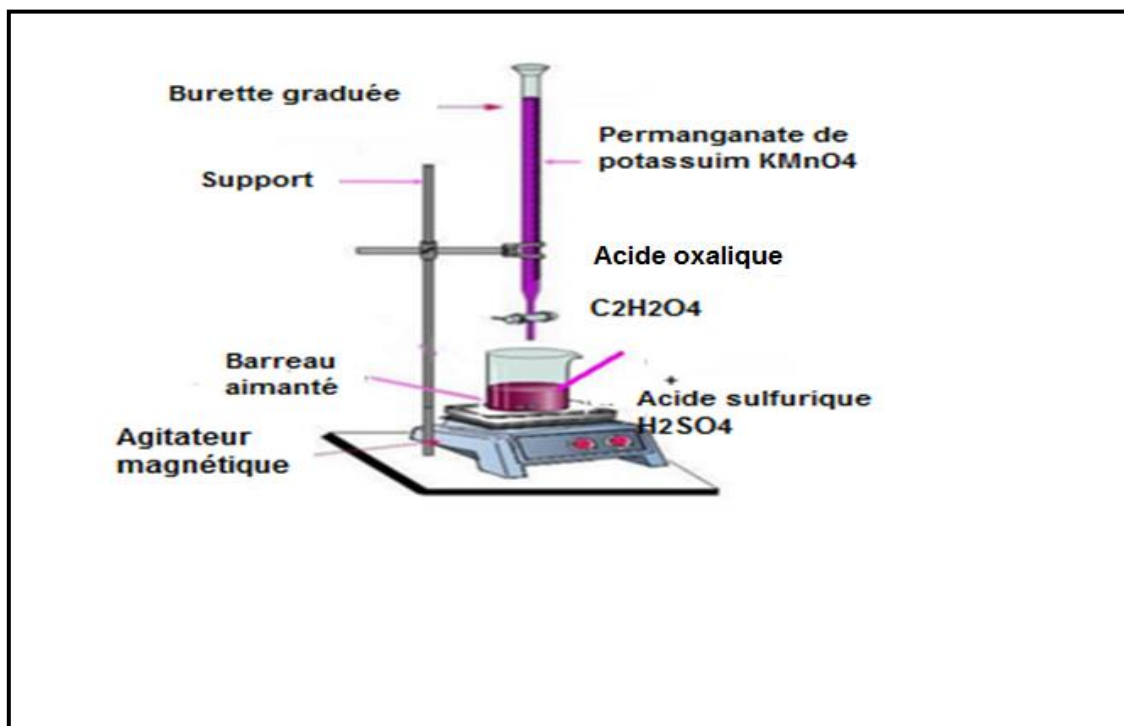
7. en déduire la valeur de K_a de cet acide

$$\text{pK}_a = -\log K_a \Rightarrow K_a = 10^{-\text{pK}_a} \Rightarrow K_a = 10^{-4,73} = 1,86 \cdot 10^{-5}$$

Travail pratique N° : 2

I- Résultats d'expérience :

Volume de KMnO_4 : $V_{\text{KMnO}_4} = 10\text{mL}$



Dispositif expérimentale du titrage de la solution de $C_2H_2O_4$ par $KMnO_4$

II- Questions :

1- Est-ce que nous pouvons utiliser un indicateur coloré ? Justifier votre réponse.

Nom, parce que la forme oxydante MnO_4^- est violette et la forme réductrice Mn^{2+} est incolore. Ce qui permet le point équivalent sans utiliser d'indicateur coloré.

2- Au début de dosage ont chauffé l'acide oxalique, pourquoi ?

Cette réaction, est lente au départ, pour activer, on peut chauffer légèrement, au début de dosage

3- Quel est le rôle de l'acide sulfurique dans un dosage avec une solution de $KMnO_4$?

4- Ecrire les demi-équations redox faisant intervenir ce couple.

S'il n'ya pas d'acide (sulfurique ou autre), la réaction ne se passera pas il s'en produira une autre. L'acide sulfurique apporte les H^+ qui sont nécessaire pour que la réaction puisse se faire

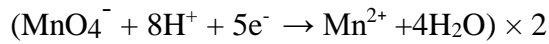
a- demi-équation d'oxydation : le couple OX/Red est $CO_2/C_2H_2O_4$



$$2X_{\text{C}} + 2(+1) + 4(-2) = 0 \quad X_{\text{C}} + 2(-2) = 0$$

$$\Rightarrow X_{\text{C}} = +3 \quad \Rightarrow X_{\text{C}} = +4$$

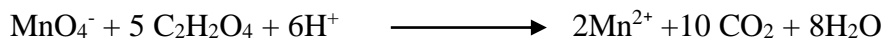
b- demi-équation de réduction : le couple OX/ Red est $\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$



$$X_{\text{Mn}} - 4(-2) = -1 \quad X_{\text{Mn}^{2+}} = +2$$

$$\Rightarrow X_{\text{Mn}} = +7$$

5- Ecrire la réaction de titrage (l'équation globale de la réaction).



6- Quel est l'oxydant et le réducteur ?

Oxydant : MnO_4^-

Réducteur : $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$

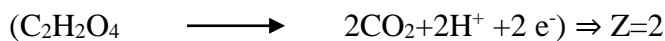
7- Calculer la normalité de l'acide oxalique $(\text{COOH})_2$.

Appliquons les lois de neutralisation : $N_{\text{OX}} \cdot V_{\text{OX}} = N_{\text{Red}} \cdot V_{\text{Red}}$

$$N_{\text{Red}} = \frac{N_{\text{MnO}_4^-} \times V_{\text{MnO}_4^-}}{V_{\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4}} = N_{\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4} = \frac{0,1 \times 10}{20} = 0,05\text{N}$$

8- Calculer le nombre de mole d'acide oxalique dans l'échantillon (100ml).

$$N_{\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4} = Z \cdot C_{\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4} \Rightarrow C_{\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4} = \frac{N_{\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4}}{Z}$$



$$C_{\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4} = \frac{0,5}{2} = 0,025 \text{ mol/L} \quad C_{\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4} = 0,025\text{M}$$

$$C_{\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4} = \frac{n_{\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4}}{V_{\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4}}$$

$$\Rightarrow n_{\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4} = C_{\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4} \cdot V_{\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4} = 0,025 \cdot 0,02 = 0,5 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n_{\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4} = 0,5 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

9- Calculer la masse d'acide oxalique dans l'échantillon.

$$n_{\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4} = \frac{m_{\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4}}{M_{\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4}}$$

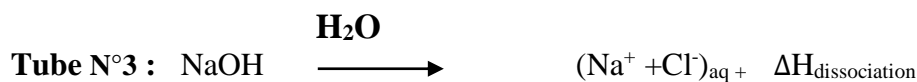
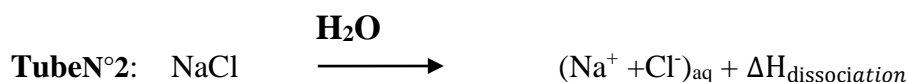
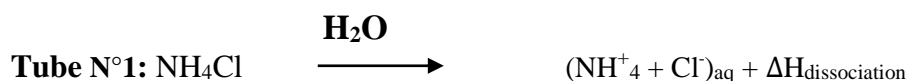
$$M_{\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4} = M_{\text{C}_2} + M_{\text{H}_2} + M_{\text{O}_4} = 90 \text{ g/mol}$$

$$m_{\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4} = n_{\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4} \cdot M_{\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4} = 0,5 \times 10^{-3} \cdot 90 = 0,045 \text{ g}$$

Travail pratique N° 3

I. Effet de la température :

a) Ecrire les réactions mise en jeu dans les 3 tubes :



Remplir le tableau suivant :

	Observations	Interprétations
Tube N°1	<p>$T_i = 22 \text{ C}^\circ$, $T_f = 18 \text{ C}^\circ$</p> <p>la température de l'eau diminue après l'ajout de NH_4Cl, car le processus absorbe de la chaleur du milieu.</p> <p>La dissolution du chlorure d'ammonium dans l'eau est un processus endothermique.</p>	<p>La dissolution endothermique indique que de l'énergie est absorbée pour briser les liaisons dans le cristal de NH_4Cl et permettre la solvation des ions ammonium et chlorure.</p>

Tube N°2	$T_i = 22\text{ C}^\circ, T_f = 22\text{ C}^\circ$ Le changement de température est nul. La dissolution du chlorure de sodium est généralement athermique	La dissolution athermique du NaCl montre que les forces d'attraction entre les ions Na^+ et Cl^- sont similaires aux forces libérées par l'interaction avec l'eau.
Tube N°3	$T_i = 22\text{ C}^\circ, T_f = 30\text{ C}^\circ$ La température de l'eau augmente après l'ajout de NaOH, car la réaction libère de la chaleur. La dissolution de l'hydroxyde de sodium est un processus exothermique .	La dissolution exothermique indique que la formation d'interactions entre les ions Na^+ et OH^- et les molécules d'eau libère une grande quantité de chaleur, rendant le processus fortement exothermique

II. Détermination ΔH_{diss} de la dissociation de NH_4Cl et le NaOH :

On donne: $C_p(\text{H}_2\text{O}) = 1 \text{ cal/g}^\circ\text{C}$.

- a) Calculer l'enthalpie de dissociation ΔH_{diss} de NH_4Cl dans l'eau. On néglige la masse du calorimètre ?

Dans le système isolé on a $\sum \Delta H_i = 0 \leftrightarrow \Delta H_{\text{H}_2\text{O}} + \Delta H_{\text{CAL}} + \Delta H_{\text{diss}} = 0$, avec $\Delta H_{\text{CAL}} = 0$

Donc $\Delta H_{\text{diss}} = -\Delta H_{\text{H}_2\text{O}} = -mc_p\Delta T = - (100.1(18-22)) = +400 \text{ cal} \leftrightarrow \Delta H_{\text{diss}} = +400 \text{ cal}$

- Quelle est la nature de cette réaction ? Justifier votre réponse.

Cette réaction est endothermique car $\Delta H_{\text{diss}} > 0$; $\Delta H_{\text{(diss)}}$ est positive, car de l'énergie est absorbée pour séparer les ions NH_4^+ et Cl^- dans l'eau.

- B) Calculer l'enthalpie de dissociation ΔH_{diss} de NaOH dans l'eau. On néglige la masse du calorimètre ?

Dans le système isolé on a $\sum \Delta H_i = 0 \leftrightarrow \Delta H_{\text{H}_2\text{O}} + \Delta H_{\text{CAL}} + \Delta H_{\text{diss}} = 0$, avec $\Delta H_{\text{CAL}} = 0$

Donc $\Delta H_{\text{diss}} = -\Delta H_{\text{H}_2\text{O}} = -mc_p\Delta T = - (100.1 (30-22)) = - 800\text{cal} \leftrightarrow \Delta H_{\text{diss}} = -800\text{cal}$

- Quelle est la nature de cette réaction ? Justifier votre réponse.

Cette réaction est exothermique car $\Delta H_{diss} < 0$; $\Delta H_{(diss)}$ est négative, car de l'énergie est libérée lors de la formation d'interactions entre Na^+ , OH^- et les molécules d'eau.

Travail pratique N° 4

Donner : $C_{cal}=7,667\text{cal/}^\circ\text{C}$, $C_{p\text{H}_2\text{O}}=1\text{cal/g.}^\circ\text{C}$

2. Mettez les résultats dans le tableau suivant :

$T_{eq}(^\circ\text{C})$	$T_2(^\circ\text{C})$	$T_1(^\circ\text{C})$	$m_{\text{glace}}(\text{g})$	$m_{\text{eau}}(\text{g})$
20,4	0	26,2	15	250

3. Calculer la quantité de chaleur perdue par le système (eau chaude + calorimètre)

$$\text{dans un système isolé } \sum H_i = \sum Q_i = 0 \Rightarrow Q_{\text{eau chaude}} + Q_{\text{cal}} + Q_f + Q_{\text{eau froide}} \\ = Q_{\text{perdue}} + Q_{\text{absorbée}} = 0$$

$$Q_{\text{perdue}} = Q_{\text{eau chaude}} + Q_{\text{cal}} = m_{\text{eau chaude}} C_{p \text{ eau}} \Delta T + C_{\text{cal}} \Delta T$$

$$Q_{\text{perdue}} = m_{\text{eau chaude}} c_{p \text{ eau}} (T_{\text{eq}} - T_1) + C_{\text{cal}} (T_{\text{eq}} - T_1) = (T_{\text{eq}} - T_1) [m_{\text{eau chaude}} c_{p \text{ eau}} + C_{\text{cal}}]$$

$$Q_{\text{perdue}} = (20,4 - 26,2) \cdot [250 + 7,667] = -1494,4686 \text{ cal}$$

4. Calculer la quantité de chaleur absorbée par la glace :

$$\sum H_i = \sum Q_i = 0 \Rightarrow Q_{\text{perdue}} + Q_{\text{absorbée}} = 0 \Rightarrow Q_{\text{absorbée}} = -Q_{\text{perdue}} \\ \Rightarrow Q_{\text{absorbée}} = 1494,468 \text{ cal}$$

6. Calculer la chaleur latente de fusion de la glace L_f en cal/g et en joule/Kg

$$Q_{\text{absorbée}} = Q_f + Q_{\text{eau froide}} \Rightarrow Q_f = Q_{\text{absorbée}} - Q_{\text{eau froide}}$$

$$Q_{\text{eau froide}} = m_{\text{eau froide}} c_{p \text{ eau}} (T_{\text{eq}} - T_2) = 15 \cdot (20,4 - 0) = 306 \text{ cal}$$

$$Q_f = 1494,468 - 306 = 1188,468 \text{ cal}$$

$$Q_f = m_{\text{glace}} L_f \Rightarrow L_f = \frac{Q_f}{m_{\text{glace}}} = \frac{1188,468}{15} = 79,2312 \text{ cal/g}$$

$$1 \text{ cal} = 4,18 \text{ joule et } 1 \text{ g} = 10^{-3} \text{ kg} \Rightarrow L_f = 79,2312 \times 4,18 \times 10^3 = 331,582 \cdot 10^3 \text{ joule/kg}$$

Travail pratique N° 5

1- Compléter le tableau suivant :

La réaction chimique : $(\text{H}^+, \text{Cl}^-)_{\text{aq}} + (\text{Na}^+, \text{OH}^-)_{\text{aq}} \rightarrow (\text{Na}^+, \text{Cl}^-)_{\text{aq}} + \text{H}_2\text{O}_L + Q_P$	
La masse de mélange	50+50=100g
T ₀	25°C=298K
T _f	31°C =304K
T _f - T ₀	T _f -T _i =6°C ou 6K
Type de réaction chimique	La réaction est exothermique
Interprétation	T _f > T _i

1- Calculer la concentration de l'acide.

Selon la loi de neutralisation $n_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}} = n_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}}$

$$\left. \begin{array}{l} \text{HCl monoacide} \\ \text{NaOH monobase} \end{array} \right\} \Rightarrow C_{\text{HCl}} V_{\text{HCl}} = C_{\text{NaOH}} V_{\text{NaOH}} \Rightarrow C_{\text{HCl}} = \frac{C_{\text{NaOH}} V_{\text{NaOH}}}{V_{\text{HCl}}} =$$

$$\frac{1 \times 50 \times 10^{-3}}{50 \times 10^{-3}} = 1 \text{ mol/L}$$

2- Calculer le nombre de mole de la solution acide.

$$n_{\text{HCl}} = C_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}} = 1 \times 50 \times 10^{-3} = 0,05 \text{ mol}$$

3- On néglige la masse de calorimètre, calculer la quantité de chaleur dégagée au point d'équivalence Q_{eq} .

Selon le premier principe de thermodynamique : $\sum Q_i = 0$

$$Q_{\text{cal}} + Q_{\text{mélange}} + Q_{\text{eq}} = 0 \Rightarrow \text{alors : } Q_{\text{eq}} = - Q_{\text{mélange}}$$

$$Q_{\text{eq}} = -(m_{\text{mélange}} \cdot C_p \text{ mélange} \cdot \Delta T)$$

$$Q_{\text{eq}} = -(100 \cdot 1.6) = -600 \text{ cal}$$

4- Calculer la chaleur molaire pour former une mole de H_2O

$$Q_{\text{eq}} = 600 \text{ cal} = 0,6 \text{ Kcal}$$

$$n_{\text{HCl}} = n_{\text{NaOH}} = 0,05 \text{ mol}$$

$$Q_{\text{eq}} = \frac{Q_{\text{eq}}}{n} = \frac{-0,6}{0,05} = -12 \text{ Kcal/mol}$$

Référence

- 1.Élisabeth Bardez , «chimie générale ; Exercices & Problèmes»; Dunod, Paris; **2009**
- 2.Antoine GEDEON .Support de cours chimie générale chapitre VI – equilibres acido-basiques; Université Pierre-et-Marie- Curie; Ariel de Kozak; **2008**.
3. Richard mauduit.chimie générale en 30 fiches ; Dunod 2008.
- 4.Georges.Faverjon .les nouveaux précis physique thermodynamique MPSI; Breal **2003**.
- 5.R.Ouahes;B. Devaller .Chimie générale; OPU-Alger **1988**
- 6.René Gaborriaud et al. « Thermodynamique appliquée à la chimie des solutions ». Ed. Ellipses, 335p, 1988
- 7.S. Poncet, *Cours de thermodynamique*. IUT de Marseille, département Génie Thermique et Énergie, **1993**.
- 8.M. Popescu, I. Robu, *Travaux pratiques de chimie*. Département des sciences de l'ingénieur. Université **technique** de constructions de bucarest., **2007**.
- 9.M. A. Zenasni, B. Meroufel, *Travaux Pratiques de Chimie Générale, (Génie Industriel)* Université AbouBakr Belkaid – Tlemcen., **2019**.
- 10.Le Maréchal Jean-François, N.-L. Bénédicte, *La chimie expérimentale : 1 Chimie générale*. Dunod ;**2000**.
- 11.P. Arnaud, F. Rouquérol, G. Chambaud, R. Lissillour, A. Boucekkine, R. Bouchet, F. Boulc'h, V. Hornebecq, *Les cours de Paul Arnaud - Chimie générale - 8e éd: Cours avec 330 questions et exercices corrigés et 200 QCM*. Dunod: **2016**.
- 12.<https://www.univ-chlef.dz/ft/wp-content/uploads/2021/10/Polycopie-TP-Chimie-1.pdf>
- 13.Thomas Barilero , Aurélie Deleuze , Matthieu Edmond. Travaux pratiques de chimie tout prêts. Editions Rue d'Ulm. **2009**.
- 14.Travaux pratiques de chimie générale minérale et organique. 25 thèmes, Edition revue et corrigée de François Souil. **2000**.
- 15.https://elearn.univtlemcen.dz/pluginfile.php/112233/mod_resource/content/1/Polycopi%C3%A9%20TP_S2.pf