

CHAPITRE 1

Élaboré par : Professeur Abdelaziz EL AMRANI

SOMMAIRE

CHAPITRE 1:

ÉQUILIBRES CHIMIQUES

CHAPITRE 2:

ÉQUILIBRES ACIDE – BASE

CHAPITRE 3:

**EQUILIBRES DE DISSOLUTION-
PRECIPITATION**

CHAPITRE 4:

EQUILIBRES D'OXYDO-REDUCTION

CHAPITRE I : EQUILIBRE CHIMIQUE

I - NOTION D'EQUILIBRE CHIMIQUE

- 1°) équilibre homogène
- 2°) équilibre hétérogène
- 3°) Ecriture du bilan de la réaction

II - LOI D'ACTION DE MASSE - CONSTANTE D'EQUILIBRE

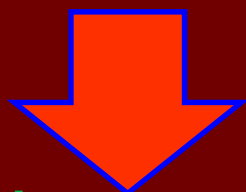
- 1°) Expression de la constante d'équilibre
- 2°) Variation de K_p avec la température

III- LOIS DU DEPLACEMENT DE L'EQUILIBRE

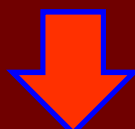
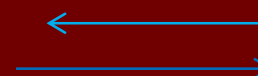
- 1°) Modification de la température
- 2°) Modification de la pression
- 3°) Modification de la composition
- 4°) Variance d'un système

1. Introduction

Un état « d'équilibre chimique »



2 réactions de sens opposées

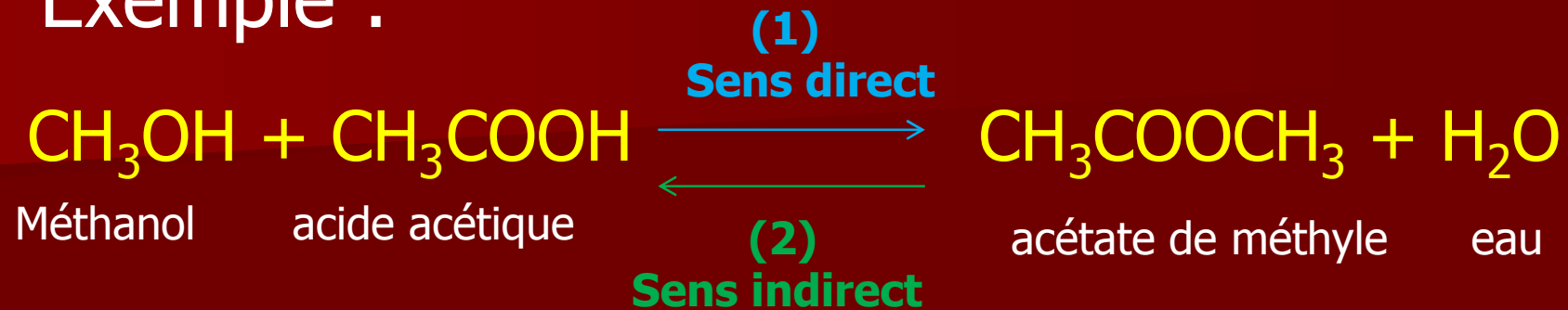


- Même vitesse

&

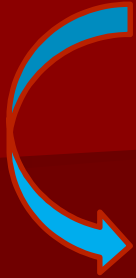
- Concentrations des réactifs et des produits dans le milieu n'évoluent plus avec le temps

Exemple :



- ➡ Les deux systèmes (1) et (2) précédents évoluent l'un vers l'autre et atteindront un état d'équilibre dynamique.
- ➡ Les réactifs continuent de réagir. Il y a donc réactions directe (de gauche à droite) et indirecte (de droite à gauche) de façon continue.
- ➡ il y a équilibre entre deux réactions. Les vitesses des deux réactions étant identiques.

2. Equilibre



homogène.

- Tout mélange qui résulte en la formation d'une **seule phase** solide, liquide ou gazeuse
- les substances sont:
toutes à l'état gazeux, ou
toutes à l'état liquides ou
toutes à l'état solide.



hétérogène

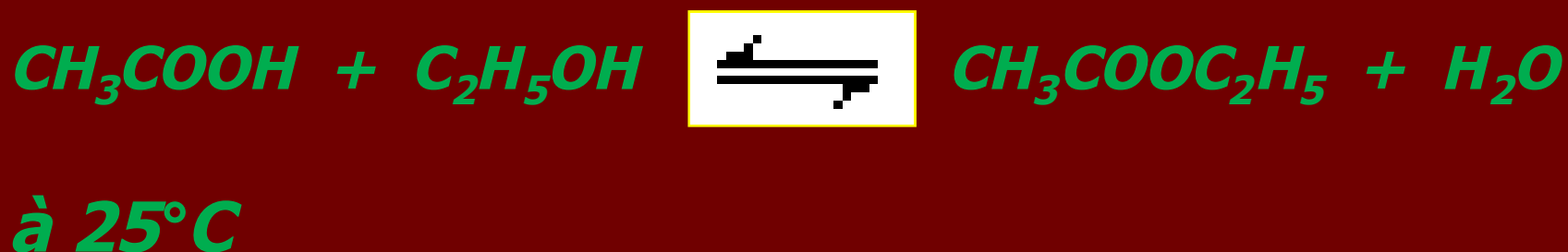
- Tout mélange qui conduit à la formation d'un équilibre chimique **ou il y a au moins deux phases différentes.**
- Le milieu est constitué de gaz et de solides, ou de solides et de liquides, etc..

**Équilibre homogène
= (une seule phase)**

Etat Gazeux : (g)



Etat liquide: (l)



Solution:



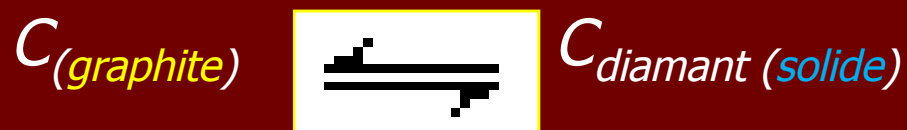
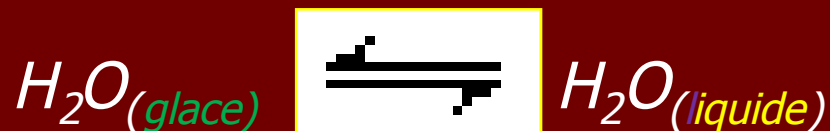
Équilibre hétérogène = (phase différentes)

Exemples :

Le mélange carbone graphite et du dioxyde de carbone gazeux forme l'équilibre chimique hétérogène suivant :



Les changements d'état physique, ou de structure sont des équilibres hétérogènes



Equations et Réactions Chimiques

Coefficients stoechiométriques : c'est le coefficient qui est affecté à une espèce chimique dans une équation chimique

Définitions:

Ex : Synthèse de l'ammoniac :



Equilibrer une réaction : c'est déterminer les coefficients stoechiométriques de chaque réactif et produit.



-Il y a toujours conservation du nombre de chaque type d'atome

-Une équation est dite équilibrée lorsque le même nombre d'atome est présent de chaque côté de la flèche

EXEMPLES (Equilibrer ces réactions ???)



REPONSES



3. Constante d'équilibre

-Une loi générale découverte par GULDBERG et WAAGE en 1867 et connue historiquement sous le nom de "Loi d'action des masses"

3.1 Loi d'action de masse

Considérons la réaction :



a_A est l'activité du réactif A,

a_B est l'activité du réactif B,

a_C est l'activité du produit C

et a_D est l'activité du produit D à l'équilibre.

Lorsque l'équilibre chimique est atteint :

$\Delta G_{(T)} = 0$ d'où :

$(\Delta G_{(T)} = \text{enthalpie libre})$

$$\Delta G_T^0 = - RT \ln \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b \dots}$$

- L'équilibre est défini par une grandeur thermodynamique appelée **constante d'équilibre K** donnée par la **loi d'action de masse** :

$K =$

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

Produits

Réactifs

K est la constante thermodynamique à l'équilibre.

Donc : $\Delta G^\circ_T = -RT \ln K$

Il faut noter que :

K (réaction directe) =

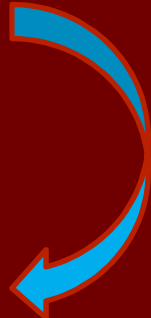
$$\frac{1}{K(\text{réaction inverse})}$$

Remarques :

- 1/ K dépend uniquement de la température, $K(T)$.
- 2/ K est sans unités
- 3/ Pour les gaz parfaits, l'activité est égale à la pression partielle du gaz ($a \rightarrow p$) d'où $K_a = K_p$
- 4/ Pour les solutions diluées l'activité est égale à la concentration de la solution. C'est le cas de toutes les solutions que nous allons étudier. Par suite $K_a = K_c$
- 5/ Pour les solides purs l'activité est égale à 1
- 6/ Pour les solvants l'activité est égale à 1

3.2 Expression de K_p (phase gazeuse)

L'évolution spontanée d'une réaction entre gaz parfaits effectuée à la température T s'arrête lorsque l'état d'équilibre est atteint. **Pression**



Soit la réaction :



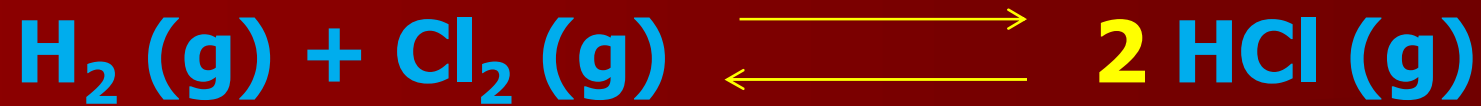
La constante d'équilibre est :

$$K_P(T) = \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b}$$

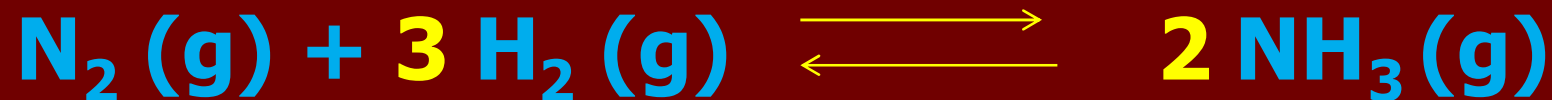
: P_A P_B P_C et P_D les pressions partielles des gaz A, B, C et D à l'équilibre.

$$\text{et } \Delta G^\circ_T = -RT \ln K_p$$

EXEMPLES



$$K_p (T) = \frac{P^2(\text{HCl})}{P(\text{H}_2) \times P(\text{Cl}_2)} = \frac{\text{Produits}}{\text{Réactifs}}$$



$$K_p (T) = \frac{P^2(\text{NH}_3)}{P(\text{N}_2) \times P^3(\text{H}_2)} = \frac{\text{Produits}}{\text{Réactifs}}$$



NB: Ne pas oublier les coefficients!!!!!!!

Exemple : Soit la réaction suivante



**On donne $\Delta G = 5.78 \text{ Kj}$
Calculer K_p ???**

Rappel

$$\Delta G^\circ_T = -RT \ln K_p$$

($R = 8.32 \times 10^{-3} \text{ Kj/Kmol}$)

T en kelvin = T en °C + 273. $K_p = 0.097$

Remarque :

- En phase gazeuse, on assimile les gaz comme des gaz parfaits. La loi des gaz parfaits s'applique au mélange de gaz et pour chaque gaz.

-Pour le mélange de gaz : $PV = n_t RT$
(P : pression totale et n_t le nombre de mole totale)

-Pour chaque gaz i : $P_i V = n_i RT$
(P_i et n_i sont respectivement la pression partielle et le nombre de mole du gaz i)

3.6 Constante d'équilibre pour une réaction hétérogène

- Ces réactions sont industriellement nombreuses et économiquement importantes. Elles incluent les réactions de décomposition d'oxydes, de carbonates, d'hydrates salins, ...

Soit la réaction:



$$K_a = \frac{a_{\text{Zn (s)}} a_{\text{H}_2\text{O (g)}}}{a_{\text{ZnO (s)}} a_{\text{H}_2 \text{ (g)}}}$$

L'activité d'un solide pur ou d'un liquide pur est égale à l'unité ($a_{\text{Zn(s)}} = a_{\text{ZnO(s)}} = 1$)
d'où :

$$K_a = \frac{a_{\text{H}_2\text{O (g)}}}{a_{\text{H}_2 \text{ (g)}}} \approx \frac{P_{\text{H}_2\text{O (g)}}}{P_{\text{H}_2 \text{ (g)}}$$

- Donc ignorer les solides et les liquides purs dans la constante d'équilibre.
- Dans l'expression de la constante K_p ,  pressions partielles des composés gazeux.

Exemple 1 : oxydation du fer par l'eau. L'équilibre suivant gouverne le système :



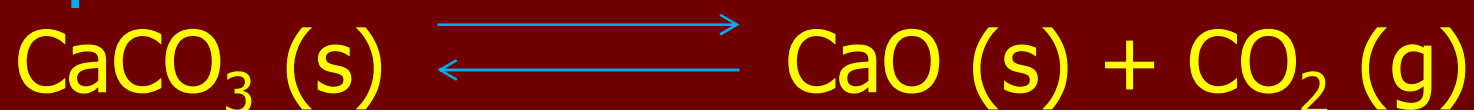
$$K_p = \frac{P_{\text{Fe}_3\text{O}_4} \cdot P_{\text{H}_2}^4}{P_{\text{Fe}} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}^4} = \frac{1 \cdot P_{\text{H}_2}^4}{1 \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}^4} = \frac{P_{\text{H}_2}^4}{P_{\text{H}_2\text{O}}^4}$$

Exemple 2



$$K_p = P(\text{NH}_3) \times P(\text{H}_2\text{S})$$

Kp?????



3.3 Expression de K_p en fonction de K_c

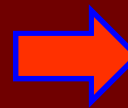
$$C = n/V \text{ et } C_i = n_i/V.$$

$$\text{On a } P_i V = n_i RT$$

$P_i = (n_i/V)RT = C_i RT$ où C_i représente la concentration du gaz i .

On a d'après (3.2) pour l'équilibre (I) :

$$K_P(T) = \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b}$$



$$\begin{aligned} P_C &= C_C RT, \\ P_D &= C_D RT, \\ P_A &= C_A RT \\ P_B &= C_B RT \end{aligned}$$

$$K_p = \frac{C_D^d (RT)^d \cdot C_C^c (RT)^c \dots}{C_A^a (RT)^a \cdot C_B^b (RT)^b \dots} = K_C \cdot (RT)^{\Delta n} \quad \text{où} \quad K_C = \frac{C_D^d C_C^c}{C_A^a C_B^b \dots}$$

Avec **$\Delta n = (c + d) - (a + b)$**

Donc **$K_p = K_C (RT)^{\Delta n}$**

$\Delta n =$ somme des coefficients des produits- somme des coefficients des réactifs



((((GAZ))))

Exemple :



On a:

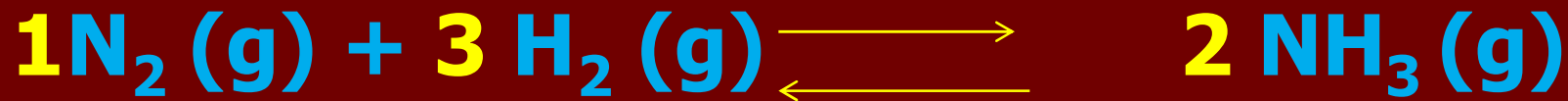
$$K_p = \frac{P_{\text{SO}_3}^2}{P_{\text{SO}_2}^2 P_{\text{O}_2}} = \frac{[\text{SO}_3]^2 \cancel{RT^2}}{[\text{SO}_2]^2 \cancel{RT^2} [\text{O}_2] RT} = \frac{[\text{SO}_3]^2}{[\text{SO}_2]^2 [\text{O}_2] RT} = K_c (RT)^{-1}$$

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n} \quad \text{avec } \Delta n = 2 - (2 + 1) = -1$$

EXEMPLES

Donner l'expression de K_p et K_c ???

Donner la relation entre K_p et K_c ??



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



Δn = somme des coefficients des produits - somme des coefficients des réactifs
((((GAZ))))

-Cas particulier :

-Si $\Delta n = 0$, $(RT)^{\Delta n} = 1$ alors $K_p = K_c$



$$\Delta n = 2 - (1 + 1) = 0$$

$$K_p = K_c$$

3.4 Expression de K_p en fonction de K_x

Pour un mélange de gaz parfait :

$$P_i V = n_i RT \quad (1)$$

$$P V = n_t RT \quad (2) \quad \text{on divise (1) par (2)}$$

(P : pression totale, n_t : nombre de mole totale).

$$x_i = \frac{n_i}{n_A + n_B + n_C + \dots} = \frac{n_i}{n} = \frac{P_i}{P}$$

= n_i/n totale

x_i représente la fraction molaire d'un composé i

Exemple de calcul de la fraction molaire

-Soit un mélange de trois gaz:

3 moles de A

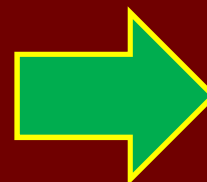
2 moles de B

1 mole de C

-Calculer la fraction molaire de chaque gaz???

-Si la pression totale est $P = 1 \text{ atm}$, calculer les pressions partielles?

$$x_i = n_i / n_{\text{totale}} = P_i / P$$



Pour un équilibre en phase gazeuse :

$$K_p = \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b}$$

$$\text{On a } C_i = \frac{n_i}{V} \text{ et } x_i = \frac{n_i}{n} \text{ d'ou : } x_i = C_i \left(\frac{V}{n} \right) = C_i \left(\frac{RT}{P} \right)$$

L'équation peut s'écrire sous la forme :

On a:

$$x_i = \frac{P_i}{P}$$

$$K_P = \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b} = \frac{(x_C P)^c (x_D P)^d}{(x_A P)^a (x_B P)^b} = \frac{x_C^c x_D^d}{x_A^a x_B^b} P^{(c+d)-(a+b)}$$

$$\text{D'où : } K_P = K_x P^{\Delta v} \text{ avec } K_x = \frac{x_C^c x_D^d}{x_A^a x_B^b} \text{ et } \Delta v = (c+d)-(a+b)$$

En résumé

$$K_p = K_x (P)^{\Delta n}$$

- K_p (T)

- K_x dépend de T et P

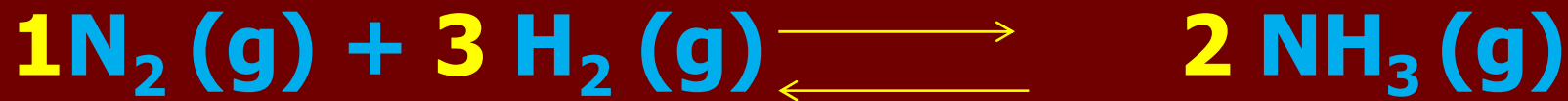
Δn = somme des coefficients des produits - somme des coefficients des réactifs
((((GAZ))))

$$P_i = x_i P \quad (P: \text{pression totale})$$

EXEMPLES

Donner l'expression de K_p et K_x ???

Donner la relation entre K_p et K_x ??



$$K_p = K_x (P)^{\Delta n}$$

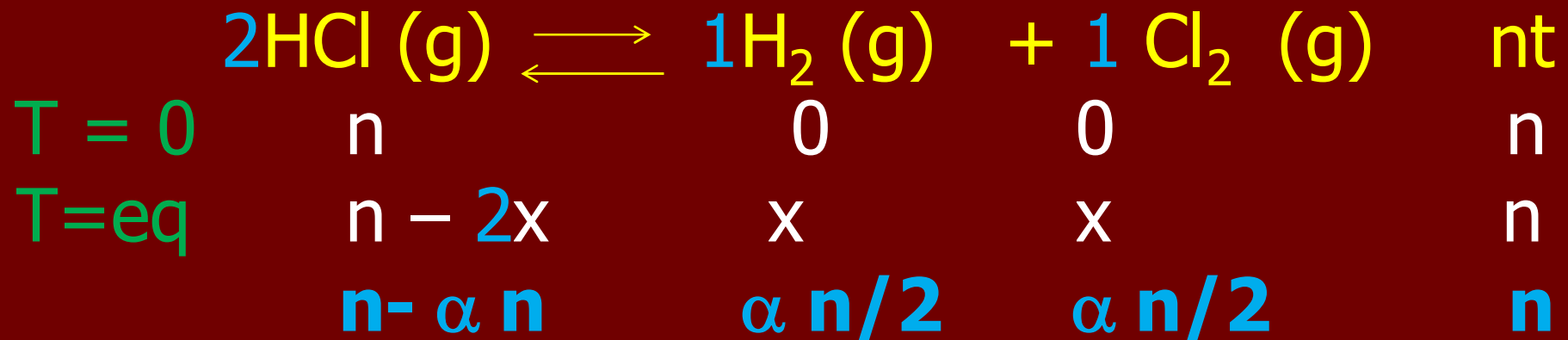


Δn = somme des coefficients des produits - somme des coefficients des réactifs
((((GAZ))))

3°) Ecriture du bilan de la réaction

EXEMPLE

$$0 < \alpha < 1$$



$\alpha =$ nombre de moles dissociés

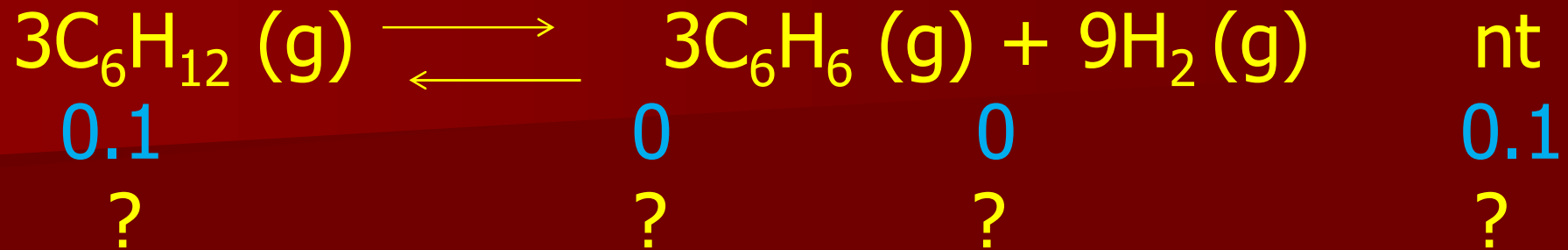
nombre de moles initiales

$\alpha = 2x/n$: coefficient de dissociation

: taux de conversion

: rendement de la réaction

Exemple



On fait réagir 0.1 mole de $\text{C}_6\text{H}_{12} (\text{g})$, sous une pression totale de 1 atm, et $T = 700^\circ\text{K}$,
Ecrire le bilan de cette réaction en fonction de α ?

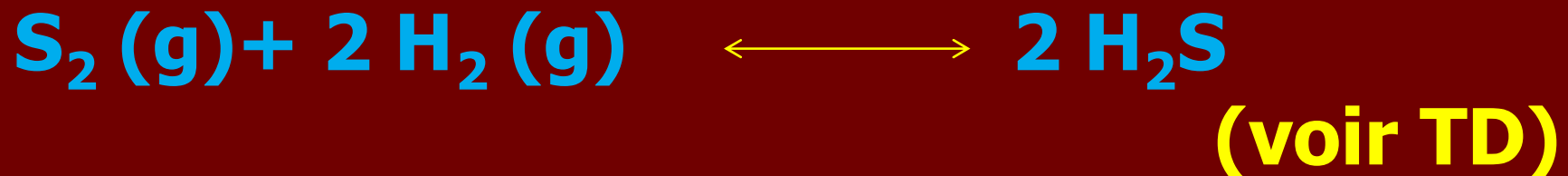
$$\alpha = 3x / 0.1 \quad \longrightarrow \quad x = 0.1 \alpha / 3$$

$$0.1 - 0.1 \alpha \qquad 0.1 \alpha \qquad 0.3 \alpha \qquad 0.1 + 0.3 \alpha$$

EXEMPLES

Donner le bilan de ces reactions en
fonction de α : ????????

(Attention 2 réactifs !!!!!!!!!!!)



Dans le cas de 2 réactifs

Comment faire???????

1 – chercher le réactif limitant ou de petite quantité

2- chercher le réactif en excès ou de grande quantité

Calcul:

Nombre de mole initial /coefficient stœchiométrique

-On compare les valeurs trouvés des 2 réactifs!

– α est calculé par rapport au réactif ayant la valeur la plus petite (réactif limitant)

Filière SMPC
Série N° 1

Ex. I Dans un récipient vide de volume 1 litre, on introduit 0,02 moles de bromure de nitrosyle. L'équilibre s'établit suivant la réaction :



- 1/ A $T = 0^\circ\text{C}$, la pression totale dans le récipient est $P_T = 0,6 \text{ atm}$. Quel est le coefficient de dissociation α de NOBr ?
- 2/ Calculer la pression partielle de chacun des constituants.
- 3/ Calculer la constante d'équilibre K_p

Ex. II A 817°C , la constante d'équilibre K_p de la réaction ci-dessous est égal à 10.



- 1/ Ecrire l'expression de K_p
- 2/ Calculer les pressions partielles de CO_2 et de CO à l'équilibre, sachant qu'à 817°C la pression totale dans le réacteur est de 4 atm.
- 3/ Le volume du réacteur est de 5l. En déduire le nombre de moles de CO et de CO_2 à l'équilibre.

Ex. III La synthèse du cyanure d'hydrogène se fait selon l'équilibre :



On mélange une mole de C_2H_2 et une mole de N_2 que l'on porte à 300°C et sous une pression $P = 1 \text{ atm}$.

L'enthalpie libre ΔG° de la réaction dans ces conditions est égale à 30 KJ

- 1/ Calculer la constante d'équilibre K_p
- 2/ Calculer le rendement de la réaction à l'équilibre
- 3/ Calculer la fraction molaire de chacun de ces composés gazeux à l'équilibre

Ex. IV La réduction du soufre suit l'équilibre :



1/ Calculer K_p à $T = 1340\text{K}$ et sous la pression de 1 bar.

On prend le taux de conversion de S_2 égal à 0,75

2/ La variation d'enthalpie pour la formation de 2 moles de H_2S est égale à $\Delta H = 90,5\text{KJ}$

a/ Quel est l'effet de la température sur l'équilibre ?

b/ Déterminer la constante d'équilibre K_p à 1210K en supposant ΔH constante entre 1073 et 1573 K

3.5 Variation de la concentration d'équilibre avec la Température (Equation de Van't HOFF)

- Les constantes d'équilibres K (K_c ou K_p) varient avec la température conformément à la loi de Van Hoff.

On divise
par $(-RT)$

$$\Delta G_r^\circ(T) = \Delta H_r^\circ(T) - T \Delta S_r^\circ = -RT \ln K$$

$$\Rightarrow -\frac{\Delta G_r^\circ}{RT} = -\frac{\Delta H_r^\circ}{RT} + \frac{\Delta S_r^\circ}{R} = \ln K$$

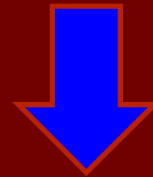
- On suppose qu'à la température T , ΔH_r° et ΔS_r° sont constantes.

D'où : ***la Loi de Van Hoff :***

$$\frac{d(\ln K)}{dT} = \frac{\Delta H_r^\circ}{RT^2}$$

Car $d(\Delta S/R)dT=0$

- Par intégration on peut déterminer $K_{(T2)}$ et sa relation avec $K_{(T1)}$



$$\frac{d(\ln K)}{dT} = \frac{\Delta H^\circ_r}{RT^2}$$



$$\int_{KT1}^{KT2} d(\ln K) = \frac{\Delta H^\circ_r}{R} \int_{T1}^{T2} \frac{dT}{T^2}$$


$$\ln K_{(T_2)} - \ln K_{(T_1)} = \ln \frac{K_{(T_2)}}{K_{(T_1)}} = -\frac{\Delta H_r^\circ}{R} \left[\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right]$$

$$K_{(T_2)} = K_{(T_1)} \exp \left\{ -\frac{\Delta H_r^\circ}{R} \left[\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right] \right\}$$

($R = 8,31 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ ΔH_r° en J.mol^{-1})

Exemple



On a à $T_1 = 200^\circ\text{K}$, $K_{p1} = 0.055$

On a à $T_2 = 600^\circ\text{K}$, $K_{p2} = 0.079$

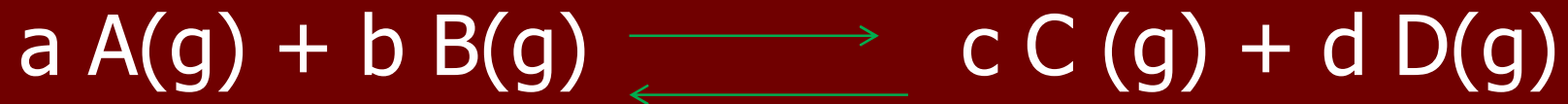
-Calculer ΔH de cette réaction supposé constante dans cette intervalle de température?



$$K(T_2) = K(T_1) \exp \left\{ -\frac{\Delta H^\circ}{R} \left[\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right] \right\}$$

4. Facteurs d'équilibre, loi de déplacement d'équilibre

On considère l'équilibre suivant :



$$\Delta G_r^0 = -RT \ln K \quad \Rightarrow \quad \ln K = -\frac{\Delta G_r^0}{RT}$$

$$\Delta G_r^0(T) = -RT \ln K \quad \Rightarrow \quad \ln K = -\frac{\Delta G_r^0(T)}{RT}$$

Si la valeur de

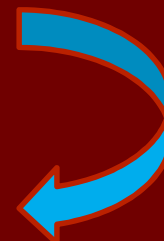
$$\frac{\Delta G_r^0(T)}{RT}$$

ou K (K_p ou K_c) **varie**, le système n'est plus en équilibre. Il évolue donc pour atteindre un nouvel équilibre.

« **déplacement de l'équilibre** ».

Température T , Pression totale P , Pressions partielles (ou concentrations)

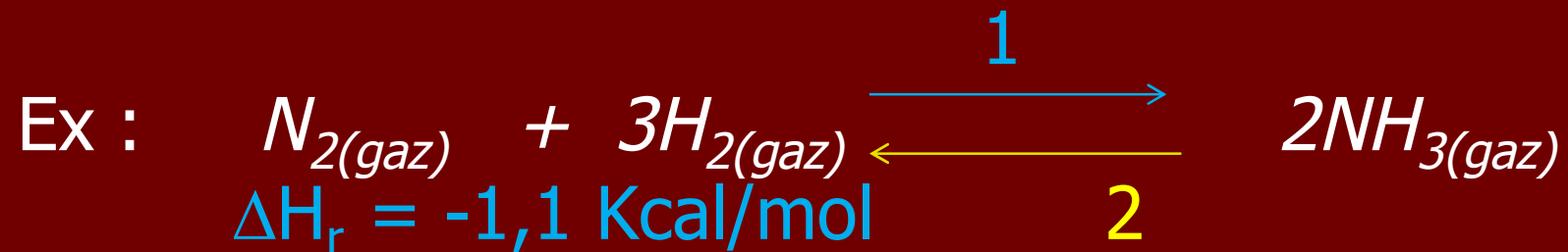
facteurs d'équilibre.



4.1 Loi de Le CHATELIER

- Soit un système en équilibre. Lorsque l'on modifie un des facteurs de l'équilibre, le système évolue dans le sens **qui tend à s'opposer** à cette modification.

a) Effet de la température : Lorsque la température augmente, l'équilibre se déplace dans le sens endothermique, c'est-à-dire dans le sens où ΔH_r est positif.



L'augmentation de la température entraîne un déplacement de l'équilibre dans le sens endothermique (sens 2) et une diminution de la température entraîne un déplacement dans le sens 1 exothermique.

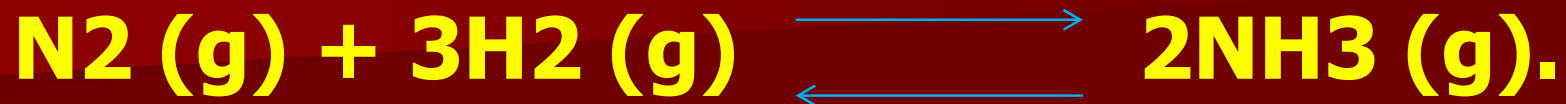
En résumé :

-Une augmentation de la température déplace un équilibre dans le sens Endothermique ($T \nearrow \Delta H_r^\circ > 0$) .

-Inversement, une diminution de la température déplace un équilibre dans le sens exothermique ($T \searrow \Delta H_r^\circ < 0$) .

Exemple

Soit l'équilibre :



Pour favoriser la production d'ammoniac(NH₃),
a-t-on intérêt :

a) à travailler à haute ou à basse température ?

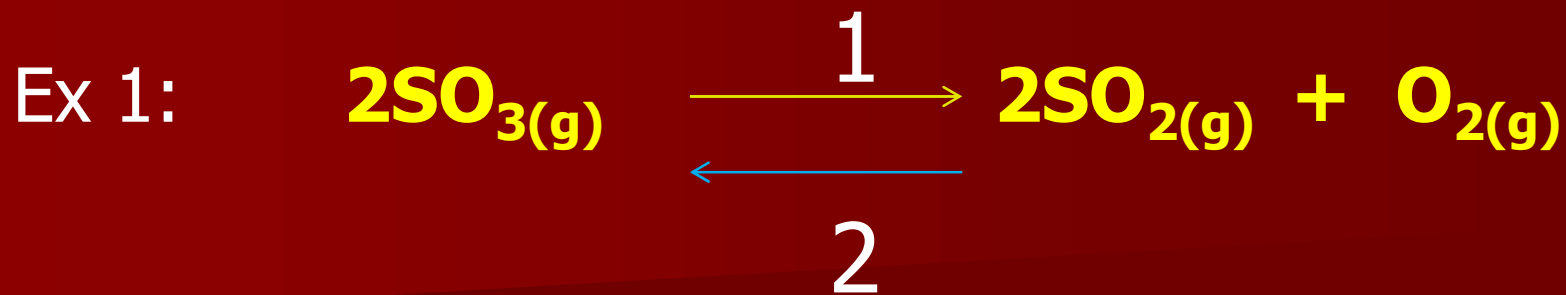
Rappelons que la réaction est exothermique
dans le sens direct.

b) Variation de la pression totale :

- Lorsque la pression augmente, le système évolue dans le sens qui la fait baisser, donc dans le sens qui diminue le nombre de moles de gaz.



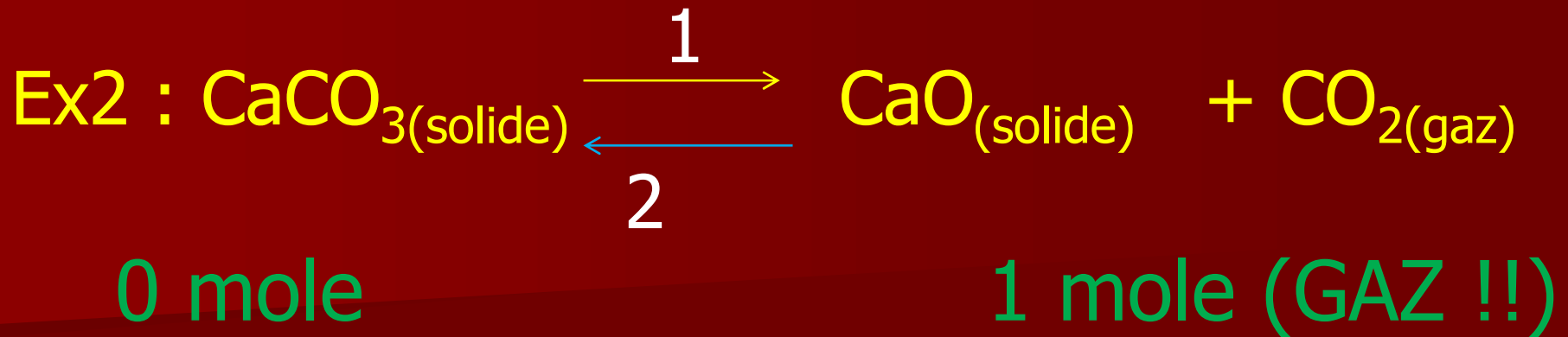
GAZ !!!!!



– 2 moles

2+1=3 moles

-L'augmentation de la pression entraîne un déplacement de l'équilibre dans le sens d'une diminution du nombre de moles de la phase gazeuse (sens 2, la formation de SO_3) et une diminution de la pression entraîne un déplacement dans le sens d'une augmentation du nombre de moles (sens 1).

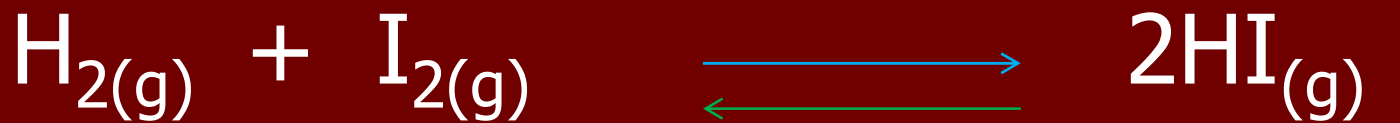


-Au cours de la réaction 1, On passe de 0 à 1 mole de gaz.

-Donc la décomposition de CaCO_3 , est favorisée par une diminution de la pression totale du système.

Remarque :

-Si le nombre de moles de gaz des réactifs et ceux des produits **sont égaux**, la pression totale **n'influe pas** sur le déplacement de l'équilibre :



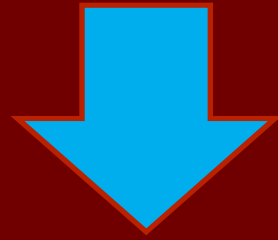
2 moles

2 moles



Pression n' a pas d'influence

c) Effet des variations de concentration (ou de pression partielle) :



- Le système évolue dans le sens qui **consomme** le constituant ajouté.
- ou bien évolue vers le sens du constituant retranché ou diminué

Ex : Dans l'équilibre



- Si on **augmente** la concentration de l'hydrogène (ou la pression partielle de ce gaz).

L'équilibre se déplacera dans **le sens de la consommation** de l'hydrogène (sens 1).

- Si on **diminue la concentration** en I_2 , l'équilibre se déplacera dans le sens 2

4.2 Variance d'un système en équilibre

Définition de la variance

- La variance (ou degré de liberté d'un système) est le nombre de facteurs indépendants.

la variance est déterminée par la relation de Gibbs :

$$v = n - r - \phi + 2$$

avec ; n : le nombre de constituants

r : le nombre de relation qui lie les constituants

ϕ : le nombre de phase

2 : le nombre de facteurs physiques qui interviennent dans l'équilibre (T, P)

NB/ Tout les gaz= 1 phase; chaque solide= 1 phase; chaque liquide= 1 phase

Exemple 1



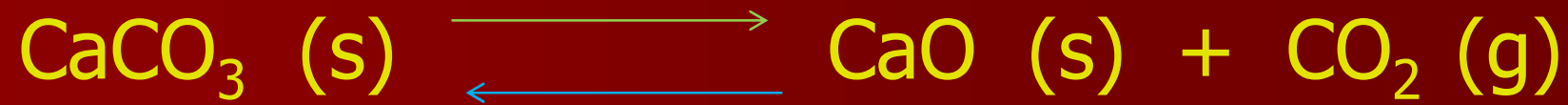
Tout les gaz = 1 phase

- Il existe 3 constituants,
- 1 relation et
- 1 phase gazeuse.

$$\nu = 3 - 1 - 1 + 2 = 3$$

Le système général est **trivariant**

Exemple 2 :



- Il existe 3 constituants, 1 relation, 1 phase gazeuse et 2 phases solides (CaCO₃ et CaO)

$$\nu = 3 - 1 - 3 + 2 = 1$$

- Un seul paramètre variable pour définir l'état d'équilibre de ce système

Exemple 3



- Il existe 3 constituants, 1 relation, 1 phase gazeuse et 1 phase solide (C)

$$\nu = 3 - 1 - 2 + 2 = 2$$

- Il faut déterminer deux paramètres pour définir totalement le système.

Exemple 4:



Tout les gaz = 1 phase

- Il existe 3 constituants,
- 1 relation et
- 1 phase gazeuse

~~P : pression~~

T : température

$$\nu = 3 - 1 - 1 + 1 = 3$$

Le système général est **trivariant**

5. Conclusion

- K_p
- Dans le cas d'une réaction hétérogène, l'activité d'une phase pure étant égale à l'unité, on ne tient compte que des pressions partielles (gaz).
- Les constantes d'équilibre varient en fonction de la température.
- Lorsqu'on modifie un des facteurs d'équilibre, la loi de LE CHATELIER permet de prévoir le sens de la modification de l'équilibre.
- α est déterminé par rapport au réactif ayant la quantité la plus petite (REACTIF LIMITANT).
- $0 < \alpha < 1$



T = 0 0.1 4 0

On donne $T_1 = 1000^\circ\text{K}$, et Pression totale $P_t = 6\text{atm}$, et $\Delta G = 0.95$

1-Ecrire le bilan en fonction de α ?

2-Donner l'expression de K_p ?

3-Donner la relation en K_p et K_c ?

4-Donner la relation en K_p et K_x ?

5-Si on augmente la concentration de l'hydrogène, dans quel sens évolue le système ?

6-Quel est l'effet d'une augmentation de la pression ?

7-En déduire celui de la température ?

8-En déduire le signe de ΔH pour cette réaction sachant que cette énergie a une valeur absolue de ΔH égale à 40 joules/moles.

9-Calculer la variance ?

10-On travaille à $T_2 = 1400^\circ\text{K}$; calculer la valeur de K_p à cette nouvelle température ?



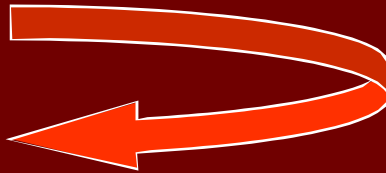
EXERCICE DE SYNTHÈSE

CHAPITRE 2

CHAPITRE 2:

ÉQUILIBRES ACIDE – BASE

1.Objectif



- Définir les réactions acido basiques
- Déterminer, par le calcul, une valeur approchée du **pH** d'une solution
- Savoir exploiter les résultats d'un dosage acido-basique

2. Généralités

- La dissociation d'un corps (solide, liquide ou gazeux) dans un liquide conduit à l'obtention d'une solution.
- La substance dissoute est appelée **soluté**.
- Le liquide dans lequel cette substance est dissoute est appelé **solvant**
- **L'eau** est le solvant le plus utilisée en chimie : **solution aqueuse**

Comment savoir votre acide ???

2 cas :
 - **HX** : acide inorganique : HCl ; HF ,
 HCN , H_2SO_4 , H_3PO_4
 - **RCOOH** : acide organique : CH_3COOH

-Acide fort : pas de pKa ou Ka

-Acide faible : Il a pKa ou Ka

Comment savoir votre base ???

-YOH : base inorganique : KOH, NaOH, Mg (OH)₂

-organique portant **une charge négative** : CN^- ; CH_3COO^-

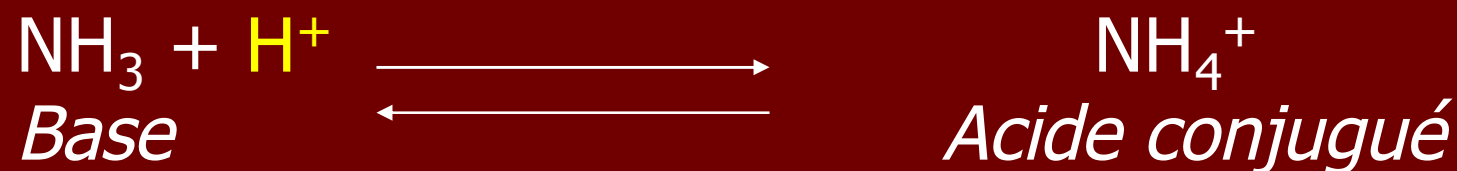
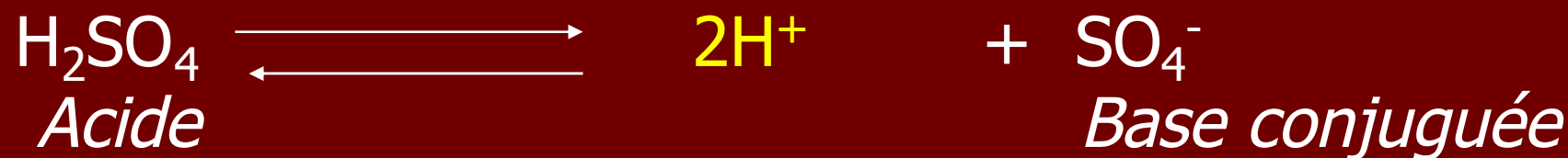
Cas particulier : NH_3 est une base due à son doublet ;
et son acide est NH_4^+

3. Définitions des acides et bases (selon Bronsted)

Un acide est une espèce susceptible de **libérer** un ou plusieurs protons **H⁺**;

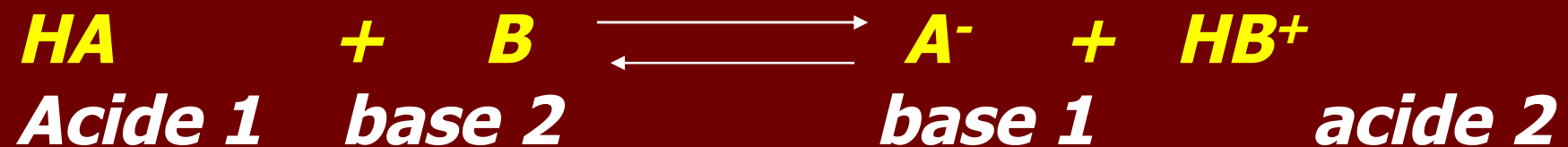
Une base est une substance capable de **capter** un ou plusieurs protons **H⁺**.

Exemples :



- A tout acide **HA** correspond donc une base conjuguée **A⁻** et réciproquement.
- un couple acido-basique **HA /A⁻ ou BH⁺/B.**

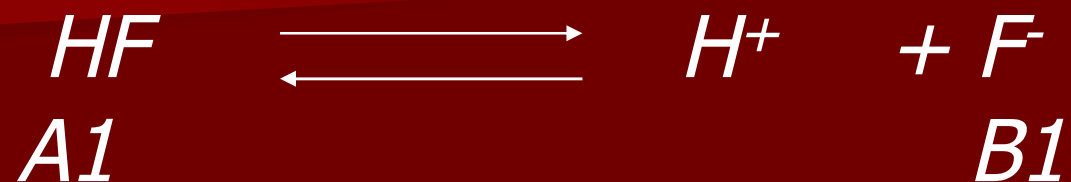
- la réaction acido basique suivante :



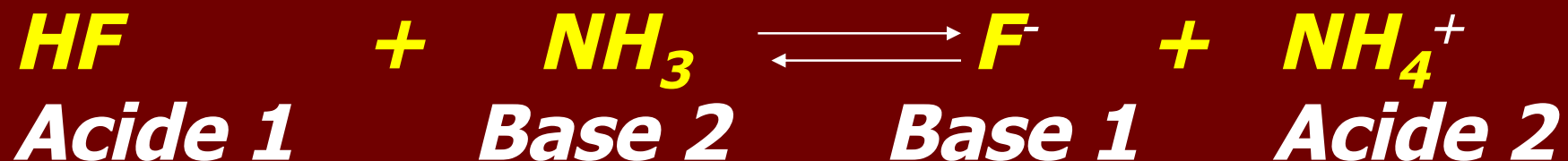
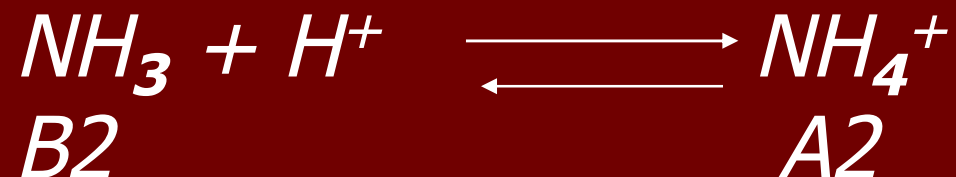
- **une réaction acide –base** résulte de l'échange de protons H⁺ entre deux couples acide – base :

Exemples :

Couple (1) **HF/F⁻**

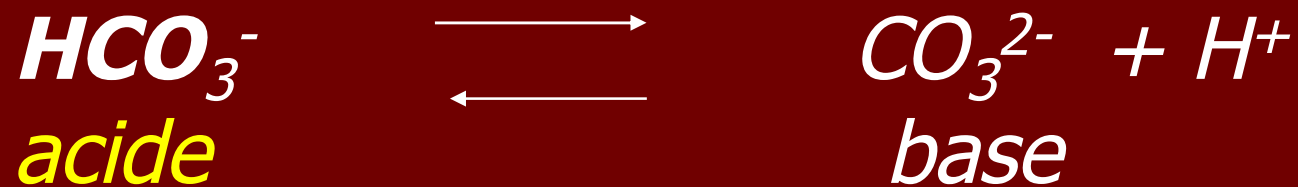
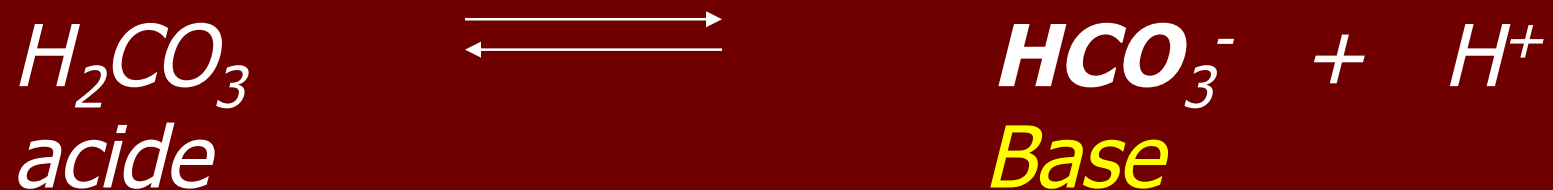


Couple (2) **NH₄⁺/NH₃**



- **Un ampholyte** est une substance qui se comporte **comme base ou comme acide**.

Exemple :



-L'ion hydrogénocarbonate **HCO_3^-** est un **ampholyte** ou une espèce **amphotère**.

4.1. Dissociation de l'eau

-L'eau est une espèce **amphotère** :

-Comportement acide :



-Comportement basique :



-Dans l'eau pure, il se produit donc l'équilibre suivant :



Acide 1

base 2

base 1

acide 2

4.2. Le Produit ionique de l'eau :

La loi d'action de masse appliquée à cet équilibre donne :

$$K_c = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] [\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]^2}$$

La constante K_c est très faible :

$$K_c [\text{H}_2\text{O}]^2 = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-]$$

$$\mathbf{K_e = [H_3O^+] \cdot [OH^-] = f(T)}$$

Soit

$$K_e = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-] = f(T)$$

Ke étant le produit ionique de l'eau.

A $T = 25^\circ\text{C}$ on a $K_e = 10^{-14}$

La neutralité électrique impose :

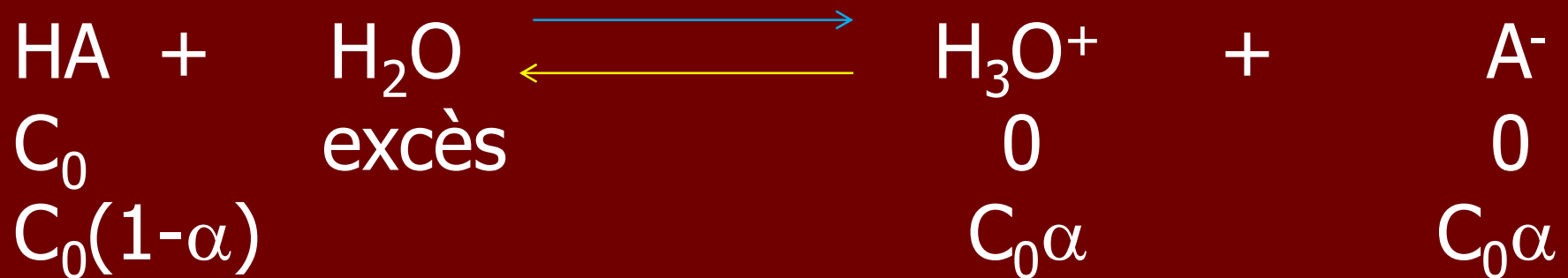
$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-]$$

$$K_e = [\text{H}_3\text{O}^+]^2$$

5. Force des acides et des bases

5.1 Constante d'acidité Ka

Soit une solution diluée d'acide HA dans l'eau :



Kc =

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

L'eau est en excès par rapport aux autres ions. On peut admettre que sa concentration $[H_2O]$ reste constante :

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

Soit : **K_a** =
$$\frac{[H_3O^+][A^-]}{[AH]}$$

Ka est la constante d'acidité de l'acide AH ;
-elle mesure sa force d'acidité par rapport à
celle de l'acide H_3O^+ du couple de l'eau
 $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$

-on a :

$$\mathbf{pKa = -Log Ka} \quad \longrightarrow \quad \mathbf{Ka = 10^{-pKa}}$$

*-Plus la constante d'acidité Ka est petite
(pKa grand), plus l'acide est faible*



*- Ne se dissocie pas facilement (α **petit**)*

Exemple

Comparer la force des acides faible suivants??



$$K_a = 7,3 \times 10^{-3}$$



$$K_a = 1,8 \times 10^{-5}$$



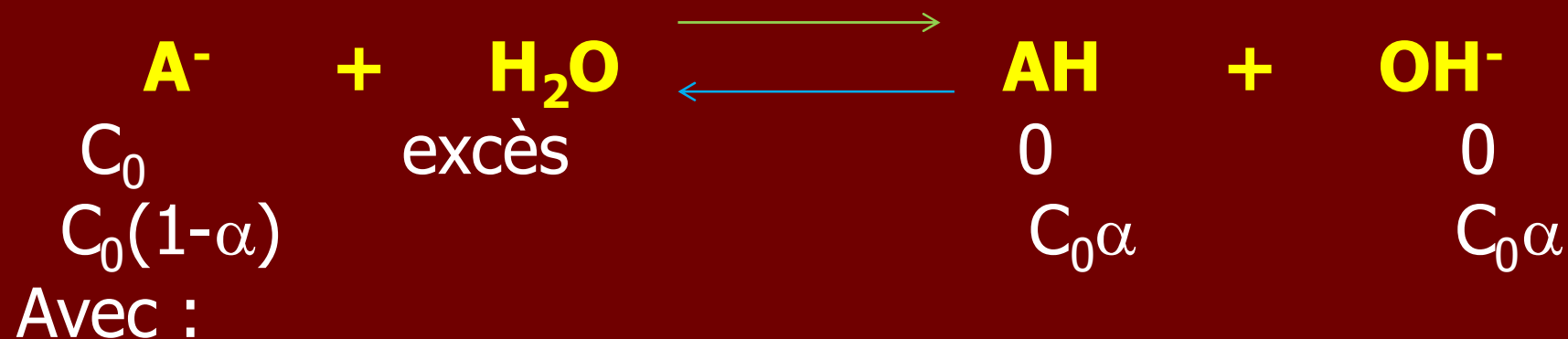
$$K_a = 6,8 \times 10^{-5}$$

!! Plus la constante d'acidité K_a est petite, plus l'acide est faible

!! Plus la constante d'acidité est grande, plus l'acide se dissocie dans l'eau, et donc plus l'acide est fort.

5.2 Constante de basicité K_b

- pour une solution diluée de base A^- (base conjuguée de AH) dans l'eau on a :



$$K_b =$$

$$\frac{[OH^-][AH]}{[A]}$$

- La constante de basicité K_b mesure la force de basicité de A^- par rapport à celle de la base OH^- du couple de l'eau H_2O/OH^- .

- La base est d'autant plus fortement dissociée



- K_b est plus grand (ou pK_b est petit).

-On peut exprimer également K_b en fonction de C_0 et α (coefficient d'hydrolyse de A^-) :

$$K_b = C_0 \times$$

$$\frac{\alpha^2}{1 - \alpha}$$

- On remarque que

$$K_a \cdot K_b = [H_3O^+] [OH^-] = K_e = 10^{-14} \text{ (à } 25^\circ\text{C) . -D'où la relation}$$

$$pK_a + pK_b = pK_e = 14$$

($pK = -\text{Log } K$)

-si « K_a » est élevé, K_b est faible.

-Si pK_a est faible, pK_b est élevé

6. pH des solutions aqueuses, calcul théorique

6.1 Définition

- Le pH d'une solution est égal au cologarithme décimal de sa concentration en ions H_3O^+ . La concentration est exprimée en mol/l.

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

Exemple :

- dans l'eau pure:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7} \text{ mol/l}$$

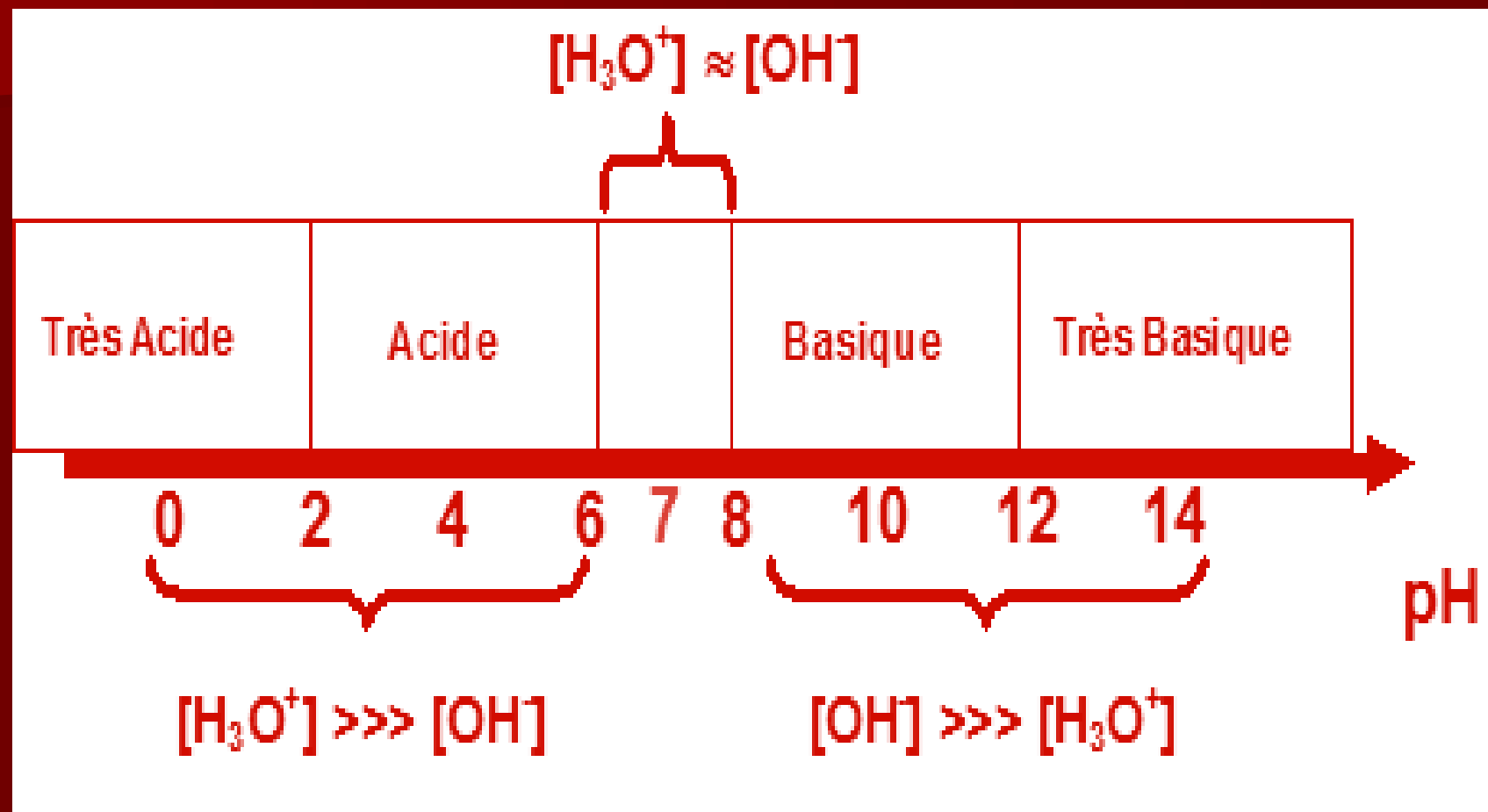
- * dans une solution acide :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] > 10^{-7} \text{ mol/l}; \quad [\text{OH}^-] < 10^{-7} \text{ mol/l}$$

- * dans une solution basique :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] < 10^{-7} \text{ mol/l}; \quad [\text{OH}^-] > 10^{-7} \text{ mol/l}$$

l'échelle de pH des solutions aqueuses :



6.2 Méthode générale de calcul de pH

-Pour effectuer le **calculer du pH** d'une solution aqueuse, il faut procéder toujours de la manière suivante :

1/ Faire le bilan des espèces en solution, ioniques ou non.

2/ Ecrire tous les équilibres auxquels participent ces espèces.

3/ Ecrire autant d'équations mathématiques que le système comporte d'inconnues (concentrations des espèces) :

a : Loi d'action de masse (constantes d'équilibre relatives aux équilibres mettant en jeu les espèces en solution) ;

b : Conditions d'électroneutralité de la solution (E.N .)

c : Equations de conservation de la matière pour les espèces qui se transforment et se retrouvent, à l'équilibre, sous deux ou plusieurs formes différentes.

4/ résoudre le système ainsi obtenu.

-Il est possible de faire, selon le cas, des approximations logiques et justifiées qui peuvent mener à des expressions plus simples du pH.

6.3 pH de l'eau pure

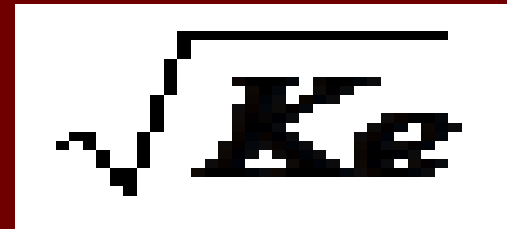
Dans l'eau pure, il se produit donc l'équilibre suivant :



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

Condition d'électroneutralité : $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-]$

D'où : $K_e = [\text{H}_3\text{O}^+]^2$ et $[\text{H}_3\text{O}^+] =$


$$\sqrt{K_e}$$

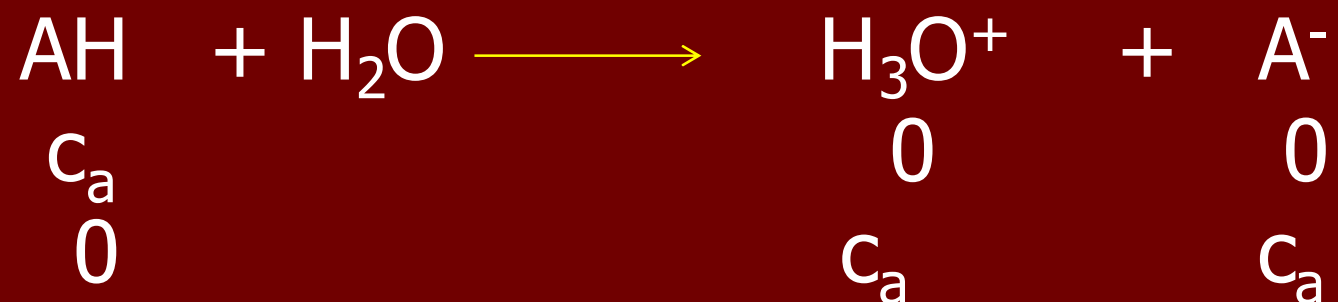
-Soit $\text{pH} = 1/2 \text{ pK}_e$;

-à $T = 25^\circ\text{C}$ on a $K_e = 10^{-14}$ d'où **pH = 7**

6.4 pH d'une solution d'acide fort

a: Les réactions de cette solution sont :

Dissociation de l'acide :



Dissociation de l'eau :



b : Equations à écrire :

-espèces: AH ; A^- ; OH^- ; H_3O^+

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

$$\begin{aligned} [\text{H}_3\text{O}^+] &= [\text{OH}^-] + [\text{A}^-] \text{ (Electroneutralité)} \\ &= [\text{OH}^-] + C_a \end{aligned}$$

Car $[\text{A}^-] = C_a$ (conservation de la matière)

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_e}{[\text{H}_2\text{O}]} + C_a$$

Il faut donc résoudre l'équation du second degré suivante :

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

La solution positive donne la valeur de :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{C_a + \sqrt{C_a^2 + 4K_e}}{2}$$

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

Approximation :

-Dans une solution d'acide fort,

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

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

$$\text{d'où } \text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\text{Log } C_a$$

Cette approximation sera valable pour une valeur du pH telle que :

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

$$\frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 > 10 K_e$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] > 10^{-6,5}$$

$$\text{pH} < 6,5$$



d'où $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\text{Log } C_a$

Exemple

Calculer le pH pour

Hcl de concentration $10^{-3}???$

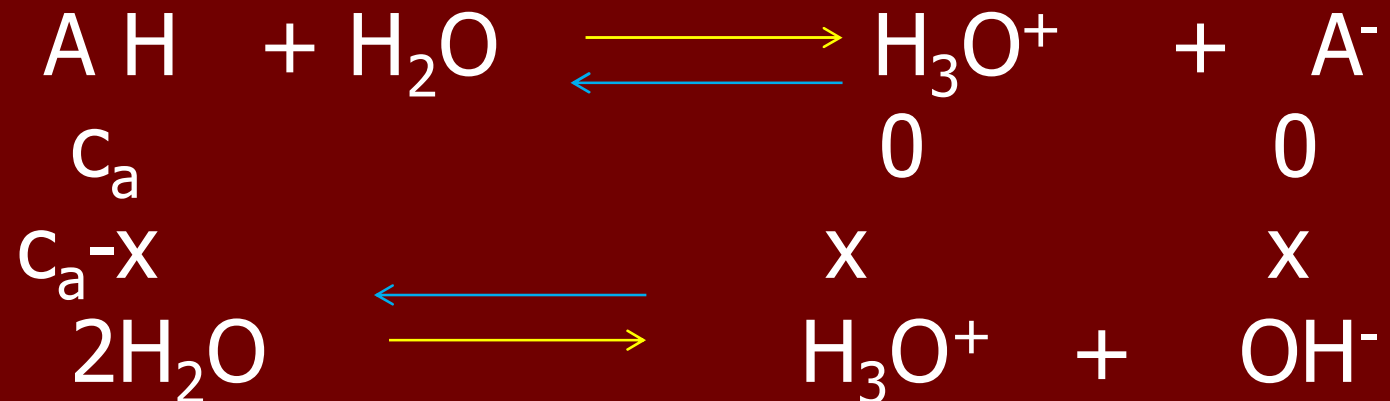
Hcl de concentration $10^{-8}???$

$$\text{pH}=3$$

$$\text{PH}=6.97$$

6.5 pH d'une solution d'acide faible

a - Les réactions de la solution :



b - Système d'équations

- 4 espèces dissoutes, sont :

$[\text{HA}]$, $[\text{A}^-]$, $[\text{H}_3\text{O}^+]$ et $[\text{OH}^-]$. 4 équations pour les 4 concentrations inconnues

(1) $K_a =$

$$\frac{[H_3O^+][A^-]}{[AH]}$$

(2) $K_e = [H_3O^+] \cdot [OH^-].$

(3) **EN:** $[H_3O^+] = [OH^-] + [A^-]$

(4) $[AH]_{\text{initi}} = [AH]_{\text{diss}} + [AH]_{\text{non diss}}$
(**conservation de la matière**)

ou

$$C_a = [A^-] + [HA]$$

$$(1) K_a = \frac{[H_3O^+].[A^-]}{[AH]}$$

$$(2) K_e = [H_3O^+] \cdot [OH^-].$$

$$(3) [H_3O^+] = [OH^-] + [A^-]$$

$$(4) [AH]_{\text{initi}} = [AH]_{\text{diss}} + [AH]_{\text{non diss}}$$

(conservation de la matière)

$$\text{ou } C_a = [A^-] + [HA]$$

- Déterminer $[H_3O^+]$, il faut résoudre une équation de 3ème degré. faire quelques approximations suivant les valeurs de C_a et K_a .

1ère approximation :

Si la solution est suffisamment acide,

on a : , $[\text{OH}^-] < \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{10}$

E . N . : (3) $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{A}^-]$

C. M. : (4) $[\text{AH}] = C_a - [\text{A}^-] = C_a - [\text{H}_3\text{O}^+]$

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

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

2ème approximation : Si l'acide est faible, il est très peu dissocié

on a : $[A^-] < \frac{[AH]}{10}$

C. M. : (4) $C_a = [AH]$

Et (1) $K_a = \frac{[H_3O^+]^2}{C_a}$

D'où $[H_3O^+]^2 = K_a \cdot C_a$,

$[H_3O^+] = \sqrt{K_a \cdot C_a}$

pH = 1/2 (pKa - logCa), acide faible.

Remarque :

$$[A^-] < \frac{[AH]}{10} \quad [AH] > 10 [A^-]$$

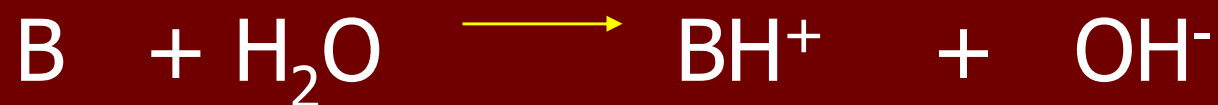
$$\text{On a : } K_a = \frac{[H_3O^+].[A^-]}{[AH]} \Rightarrow \frac{K_a}{[H_3O^+]} = \frac{[A^-]}{[AH]} < \frac{1}{10}$$

$$[H_3O^+] > 10 K_a \quad \text{soit} \quad \text{pH} < \text{p}K_a - 1$$

- La relation simple de calcul de pH (**pH = $\frac{1}{2}(\text{p}K_a - \log C_a)$**) n'est valable que lorsque le pH trouvé est : **pH < 6,5** et **pH < pKa - 1**

6.6 pH d'une solution de base forte

La dissociation d'une base forte se fait complètement :



Les ions OH^- en solution proviennent de la dissociation de la base et de l'eau.

Les équations :

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

$$[BH^+] = C_b \text{ (conservation de la matière)}$$

$$[H_3O^+] + [BH^+] = [OH^-] \text{ (Electroneutralité)}$$

$$[H_3O^+] = [OH^-] - C_b$$
$$= \frac{K_e}{[H_3O^+]} - C_b$$

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

Approximation :

Base forte $[\text{OH}^-] > 10 [\text{H}_3\text{O}^+]$

E. N. : $[\text{BH}^+] = [\text{OH}^-]$

C. M. $[\text{BH}^+] = C_b = [\text{OH}^-]$

D'où $K_e = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot C_b$ et

donc **pH = 14 + log C_b**

Rque : On a : $[\text{OH}^-] > 10 [\text{H}_3\text{O}^+]$

$$\frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]} > 10 [\text{H}_3\text{O}^+] \longrightarrow [\text{H}_3\text{O}^+]^2 < k_e/10$$

Soit **pH > 7,5**

6.7 pH d'une solution de base faible

La même méthode que pour un acide faible est appliquée dans le cas de base faible B.

a - **Les réactions de la solution :**



b - Système d'équations

-cette solution contient 4 espèces dissoutes :
[B],[BH⁺], [H₃O⁺] et [OH⁻] de
concentrations inconnues :

$$(1) K_b = \frac{[BH^+].[OH^-]}{[B]}$$

$$(2) K_e = [H_3O^+] \cdot [OH^-].$$

$$(3) [OH^-] = [H_3O^+] + [BH^+]$$

$$(4) C_b = [B] + [BH^+]$$

1ère approximation :

Milieu basique , on a : ,

$$[\text{OH}^-] > 10 [\text{H}_3\text{O}^+] \longrightarrow \text{pH} > 7,5$$

$$\text{E . N . : } [\text{OH}^-] = [\text{BH}^+]$$

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

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

$$\longrightarrow C_b [\text{H}_3\text{O}^+]^2 - K_e [\text{H}_3\text{O}^+] - K_a \cdot K_e = 0$$

2ème approximation :

La base est faible, peu dissociée et l'on a :

$$[B] > 10 [BH^+] \quad \longrightarrow \quad \text{pH} > \text{pKa} + 1$$

$$\text{C. M. : } C_b = [B]$$

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

$$\text{D'où } [H_3O^+]^2 = \frac{K_a K_b}{C_b}$$

$$\text{pH} = 7 + 1/2 (\text{pKa} + \log C_b), \text{ base faible}$$

IV- pH des solutions acides- bases

Approximations

Acide fort

$$\text{pH} = -\log C \quad \text{si } \text{pH} < 6,5$$

Base forte

$$\text{pH} = \text{pK}_e + \log C \quad \text{si } \text{pH} > 7,5$$

Acide faible

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{pK}_a - \log C)$$

$$\text{si } \text{pH} < 6,5 \text{ et } \text{pH} < \text{pK}_a - 1$$

Base faible

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{pK}_e + \text{pK}_a + \log C)$$

$$\text{si } \text{pH} > \text{pK}_a + 1$$

IV- pH des solutions acides- bases

pH dans le cas où les approximations ne sont pas vérifiées.

Acide fort

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 - C [\text{H}_3\text{O}^+] - K_e = 0$$

Base forte

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 + C [\text{H}_3\text{O}^+] - K_e = 0$$

Acide faible

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^3 + K_a [\text{H}_3\text{O}^+]^2 - (K_a C + K_e) [\text{H}_3\text{O}^+] - K_e K_a = 0$$

Base faible

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^3 + (C + K_a) [\text{H}_3\text{O}^+]^2 - K_e [\text{H}_3\text{O}^+] - K_e K_a = 0$$

6.8 pH d'une solution ampholyte

On appelle ampholytes (ou amphotères) des ions qui se comportent soit comme une base soit comme un acide.



$$\text{pH} = 1/2 (\text{pKa1} + \text{pKa2})$$

6.9 pH d'une solution de polyacide

On considère le polyacide AH_2 :



$$\text{E. N. } [H_3O^+] = [OH^-] + [AH^-] + 2[A^{2-}]$$

$$\text{C. M. Ca} = [AH_2] + [AH^-] + [A^{2-}]$$

1ère approximation :

La première dissociation est plus importante que les suivantes :

$$K_{a1} \geq 100 K_{a2} \text{ ou } pK_{a2} - pK_{a1} \geq 2 \quad \longrightarrow$$

$$[A^{2-}] \ll [AH^-]$$

2ème approximation :

$$\text{milieu acide } [OH^-] < \frac{[H_3O^+]}{10} \quad ; \quad pH < 6,5$$

$$\text{E . N . : } [H_3O^+] = [AH^-]$$

$$\text{C . M . : } C_a = [AH_2] + [AH^-]$$

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

$$[H_3O^+]^2 + K_{a1} [H_3O^+] - K_{a1} \cdot C_a = 0$$

3ème approximation : Acide est faible, :

$$[AH_2] > 10 [AH^-], \text{ pH} < \text{pKa1} - 1$$

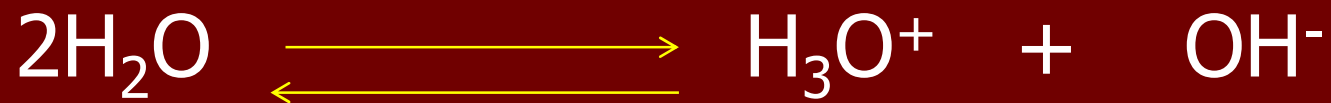
$$\text{C. M. : } C_a = [AH_2]$$

$$\text{pH} = 1/2 (\text{pKa1} - \log C_a)$$

Remarque : Le calcul du pH d'un polyacide faible est analogue à celui d'un monoacide faible si $\text{pKa2} - \text{pKa1} \geq 2$.

6. 10. pH d'un mélange de deux acides faibles A_1H et A_2H

a. Réactions de la solution :



b. Systèmes d'équations

• Constantes des équilibres :

$$\bullet Ka_1 =$$

$$\frac{[H_3O^+][A_1^-]}{[A_1H]}$$

$Ka_2 =$

$$\frac{[H_3O^+][A_2^-]}{[A_2H]}$$

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

Conservation de la matière :

$$C_1 = [A_1H] + [A_1^-] \text{ et } C_2 = [A_2H] + [A_2^-]$$

Electroneutralité :

$$[H_3O^+] = [A_1^-] + [A_2^-] + [OH^-]$$

c. Approximations

-Etudions le cas le plus simple d'un mélange nettement acide et peu dissocié.

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

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{A}_1^-] + [\text{A}_2^-]$$

$$\begin{array}{l} [\text{A}_1^-] \ll C_1 \longrightarrow [\text{A}_1\text{H}] \approx C_1 \\ [\text{A}_2^-] \ll C_2 \longrightarrow [\text{A}_2\text{H}] \approx C_2 \end{array}$$

On a :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{A}_1^-] + [\text{A}_2^-] = \frac{[\text{A}_1\text{H}]}{[\text{H}_3\text{O}^+]} K_{a_1} + \frac{[\text{A}_2\text{H}]}{[\text{H}_3\text{O}^+]} K_{a_2}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 = K_{a_1} C_1 + K_{a_2} C_2$$

D'où

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_{a_1} C_1 + K_{a_2} C_2}$$

$$\text{pH} = -\text{Log} \sqrt{K_{a_1} C_1 + K_{a_2} C_2}$$



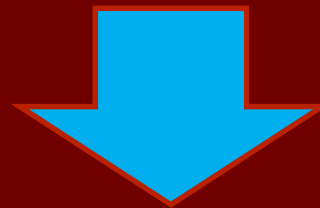
(pH d'un mélange de deux acides faibles)

6. 11. pH d'un mélange de deux bases faibles B_1 et B_2

- Si on néglige la dissociation de l'eau et celle des deux bases B_1 et B_2 de concentrations initiales C_1 et C_2 , on obtient :

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_{b1}C_1 + K_{b2}C_2} = \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

$$\text{pH} = -\text{Log} \frac{K_e}{\sqrt{K_{b1}C_1 + K_{b2}C_2}}$$



(pH d'un mélange de deux bases faibles)

7. pH des solutions salines

-Lorsqu'on met un sel très soluble dans l'eau, seule une très faible partie (négligeable) de celui-ci reste sous forme de molécules non dissociées



7. 1 Sel d'un acide fort et d'une base forte

Exemple : NaCl

- La dissociation de NaCl dans l'eau donne des ions Na^+ et Cl^- qui n'ont aucune activité acido-basique.

Les ions H_3O^+ et OH^- présents dans la solution proviennent de la seule dissociation ionique de l'eau.

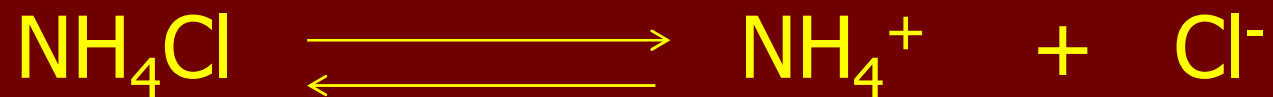


Cette solution aura donc un pH de l'eau pure (pH = 7).

7. 2 Sel d'un acide fort et d'une base faible

Exemple NH_4Cl

La réaction de dissociation s'écrit :



Cl^- est un ion indifférent, par contre NH_4^+ est un acide faible qui se dissocie partiellement dans l'eau :



On peut calculer donc le pH comme le cas d'un acide faible :

Système d'équations :

$$(1) \quad K_a = \frac{[H_3O^+][NH_3]}{[NH_4^+]}$$

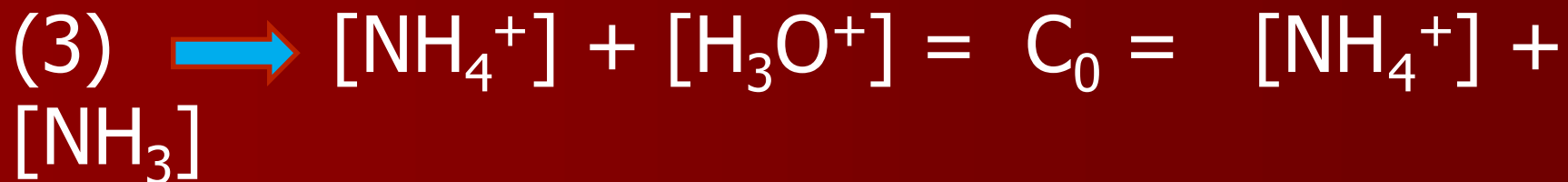
$$(2) \quad K_e = [H_3O^+] \cdot [OH^-].$$

$$(3) [NH_4^+] + [H_3O^+] = [OH^-] + [Cl^-] = [OH^-] + C_0$$

$$(4) C_0 = [NH_4^+] + [NH_3]$$

Avec C_0 : concentration initiale du sel.

$$[OH^-] \ll [H_3O^+] \text{ et } [NH_3] \ll C_0$$



$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{NH}_3] \text{ et } C_0 = [\text{NH}_4^+]$$

$$\text{on a } K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} \quad (\text{d'après 1})$$

$$\text{D'ou : } K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{C_0}$$

$$\longrightarrow \text{pH} = 1/2(\text{p}K_a - \text{Log } C_0)$$

C'est le pH d'un acide faible. Donc aucune différence de comportement entre CH_3COOH (par exemple) et l'acide NH_4^+ en solution aqueuse

7. 3 Sel d'un acide faible et d'une base forte

Exemple : CH_3COONa

Une solution aqueuse de CH_3COONa contient des ions Na^+ et CH_3COO^- . Na^+ n'a aucun caractère acido-basique ; l'ion CH_3COO^- est une base faible, d'où l'équilibre suivant :



→ cette solution aura un pH basique. Le système d'équations qu'il faut utiliser est :

$$(1) K_b = \frac{[CH_3COOH][OH^-]}{[CH_3COO^-]}$$

$$(2) K_e = [H_3O^+] \cdot [OH^-]$$

$$(3) [CH_3COO^-] + [OH^-] = [H_3O^+] + [Na^+] = [H_3O^+] + C_0$$

$$(4) \quad C_0 = [CH_3COO^-] + [CH_3COOH]$$

avec $C_0 = [CH_3COOH]_{\text{initiale}}$

Milieu basique et base peu dissociée :



$$[\text{OH}^-] = \sqrt{C_0 K_b} = \frac{K_b}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$



$$\text{pH} = 14 + 1/2 \text{Log} C_0$$

C'est une relation identique à celle d'une base faible.

8. pH d'une solution Tampon

8.1. Définition

Une solution **tampon** est une solution dont le **pH varie peu par dilution** ou par addition d'acide ou de base.

8.2. Préparation d'une solution **tampon**

-deux manières pour préparer une solution tampon : soit par mélange d'acide faible et de sa base conjuguée (**ex (1): $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$**) ou par mélange de base faible et de son acide conjugué (**ex (2): $\text{NH}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$**)

8.3. Calcul de pH d'une solution tampon

Prenons l'exemple (1), soit c_1 mole /l la concentration molaire en CH_3COOH et c_2 mole/l la concentration molaire en CH_3COONa .

Les réactions de la solution tampon :



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

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

$$[CH_3COO^-] + [OH^-] = [H_3O^+] + [Na^+] = [H_3O^+] + C_2$$

$$C_1 + C_2 = [CH_3COO^-] + [CH_3COOH]$$

$$\begin{aligned}
 [\text{H}_3\text{O}^+] &= K_a \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} = K_a \frac{C_1 + C_2 - [\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} \\
 &= K_a \frac{C_1 - ([\text{H}_3\text{O}^+] - [\text{OH}^-])}{C_2 + [\text{H}_3\text{O}^+] - [\text{OH}^-]}
 \end{aligned}$$

Approximation : mélange acide faible et base faible : $([\text{H}_3\text{O}^+] - [\text{OH}^-]) \ll C_1$ et C_2

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \frac{C_1}{C_2}$$

$$\Rightarrow \text{pH} = \text{pKa} + \text{Log} \frac{C_2}{C_1} \quad (\text{S. tampon})$$

$$\text{pH} = \text{pKa} + \text{Log} \frac{[\text{BASE}]}{[\text{ACIDE}]}$$

Remarque : En général, lorsque le mélange est équimolaire $\longrightarrow [\text{BASE}] = [\text{ACIDE}]$, On dit alors que le **pouvoir tampon est maximal**.

Dans ce cas, **pH = pKa**.

9. Neutralisation d'un acide par une base et inversement

- La neutralisation désigne l'action réciproque d'un acide sur une base.
- Le résultat de la réaction étant une solution dite solution chimiquement neutre, ce qui signifie une solution dépourvue de propriétés acides ou basiques.

Définition : Une réaction de neutralisation est une réaction où un acide et une base se neutralisent mutuellement.

L'équation-bilan typique d'une réaction de neutralisation s'écrit ainsi :



Ex :



L'équation ionique réduite est :



-Elle est la même pour toute réaction de neutralisation d'un acide par une base formant un sel soluble.

-Le dosage (titrage) acide-base est une technique la plus utilisée de la chimie analytique.

-Le problème consiste à déterminer le point d'équivalence, c'est à dire de savoir quel moment, au cours du titrage, les quantités de base et d'acide sont équivalents.

-le dosage acido-basique permet de déterminer la concentration inconnue d'une solution composée d'un acide ou d'une base, ou d'un mélange.

- Si la solution de titre inconnu est un acide, on verse une base de façon à neutraliser l'acide, l'intérêt étant de déterminer précisément la quantité de base ajoutée pour neutraliser l'acide.

Il existe deux méthodes :

- * l'utilisation d'un indicateur coloré
- * le tracé de la courbe qui donne le pH en fonction du volume de base ajouté ;

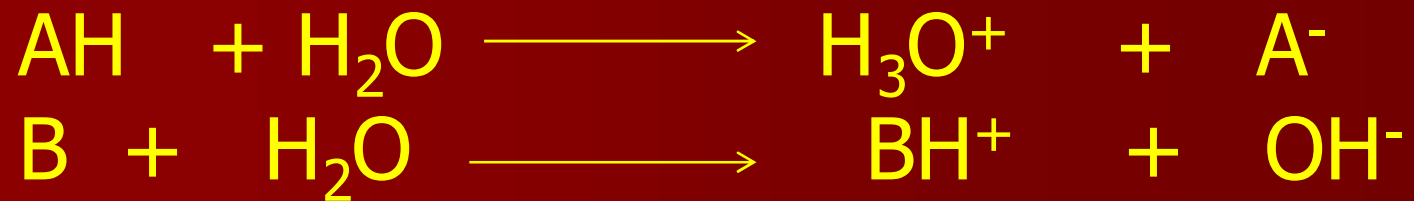
Rq : Le même principe est utilisé pour déterminer le titre d'une solution de base de concentration inconnue : on utilise alors une solution acide pour effectuer le titrage.

9.1. Neutralisation d'un acide fort par une base forte

-Soit une solution d'un **monoacide fort AH** de concentration C_a (en mol/L) et de volume V_a (en litre) ;

-on lui ajoute un volume V_b (en litre) d'une **monobase forte B** de concentration C_b (mol/L).

Quel est le pH du mélange en fonction du volume de la base ajoutée ?



Soient **Ca** : nombre de mole d'acide AH par litre
Na : Nombre d'équivalent H_3O^+ par litre

$$\text{Ca} = \frac{\text{Na}}{\alpha} \quad \text{avec} \quad \alpha = 2 \text{ Diacide} \\ \text{et } \alpha = 3 \text{ triacide}$$

Ca = Na pour un monoacide

Ca $\longrightarrow$ 1L

x $\longrightarrow$ Va d'où $x = \frac{Ca}{Va}$

avec Ca Va est le nombre d'équivalent H_3O^+ dans un volume Va d'acide.

-La neutralisation consiste à ajouter progressivement la solution de base forte à la solution d'acide fort.

- comparer le nombre de moles d'équivalents d'acide ($C_a V_a$) et le nombre de moles d'équivalents de la base ($C_b V_b$) présents dans la solution.

a- Avant le point d'équivalence

-On a $C_a V_a > C_b V_b$ (les ions H_3O^+ sont en excès par rapport aux ions OH^-) les $C_a V_a$ moles de H_3O^+ neutralisent les $C_b V_b$ moles de OH^- . Il reste dans le milieu $C_a V_a - C_b V_b$ moles de H_3O^+ d'où la concentration :

$$[H_3O^+] = \frac{C_a V_a - C_b V_b}{V_a + V_b}$$

d'où $pH = -\text{Log } [H_3O^+]$

b- Au point d'équivalence

-On a $C_a V_a = C_b V_b$, la neutralisation est totale. Les ions BH^+ (conjugué de la base forte) et A^- (conjugué de l'acide fort) sont sans effet sur l'eau.

D'où le pH du milieu est celui de l'eau :
pH = 7.

c- Après le point d'équivalence

-On a $C_a V_a < C_b V_b$, les $C_a V_a$ moles de H_3O^+ sont neutralisées par les $C_b V_b$ moles de OH^- ; il reste en excès $C_b V_b - C_a V_a$ moles de OH^- d'où la concentration :

$$[OH^-] = \frac{C_b V_b - C_a V_a}{V_a + V_b} = \frac{A_e}{[H_3O^+]}$$

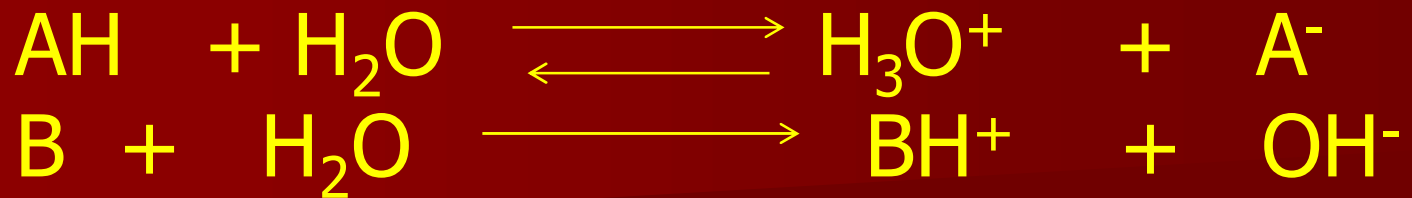
d'où $pH = -\text{Log } [H_3O^+] = 14 + \text{Log } [OH^-]$

9.2. Neutralisation d'un acide faible par une base forte

-Soit une solution d'un monoacide faible AH de concentration C_a (en mol/L) et de volume V_a (en litre) ; on lui ajoute un volume V_b (en litre) d'une monobase forte B de concentration C_b (mole/l).

Quel est le pH du mélange en fonction du volume de la base ajoutée ?

Ecrivons les réactions de dissociation :



CaVa nombre de mole d'acide sous forme AH + A⁻

CbVb nombre de mole de base sous forme OH⁻

- Lorsqu'on ajoute la base forte (B) sur l'acide faible (AH), les ions OH⁻ neutralisent les ions H₃O⁺ et l'équilibre de dissociation de l'acide se déplace dans le sens 1, c'est-à-dire dans le sens de formation de la base conjuguée A⁻.

- **comparer** le nombre de moles d'équivalents d'acide (C_aV_a) et le nombre de moles d'équivalents de la base (C_bV_b) présentent dans la solution.

a-Avant le point d'équivalence

-On a **$C_a V_a > C_b V_b$** , donc seule une partie de l'acide ($C_b V_b$ mole de H_3O^+) est neutralisée. **On est en présence d'un acide faible et de sa base conjuguée ($AH + A^-$). donc une solution tampon dont le :**

$$pH = pka + \text{Log}$$

$$\frac{[A^-]}{[AH]}$$

$$= pKa + \text{Log}$$

$$\frac{C_b V_b}{C_a V_a - C_b V_b}$$



→ Solution tampon

$$\text{pH} = \text{pKa} + \text{Log}$$

$$\frac{[A^-]}{[AH]}$$

$$= \text{pKa} + \text{Log}$$

$$\frac{CbVb}{CaVa - CbVb}$$

b-Au point d'équivalence

-On a $C_a V_a = C_b V_b$, la neutralisation est complète, tout l'acide AH aurait réagi et **on aura une solution de base faible** ($A^- + BH^+$) dont le pH est donné par :

$$\text{pH} = 7 + 1/2(\text{pKa} + \text{LogC})$$

Avec C la concentration de la solution :

$$C = \frac{C_a V_a}{V_t} = \frac{C_b V_b}{V_t} \quad V_t = V_a + V_b.$$

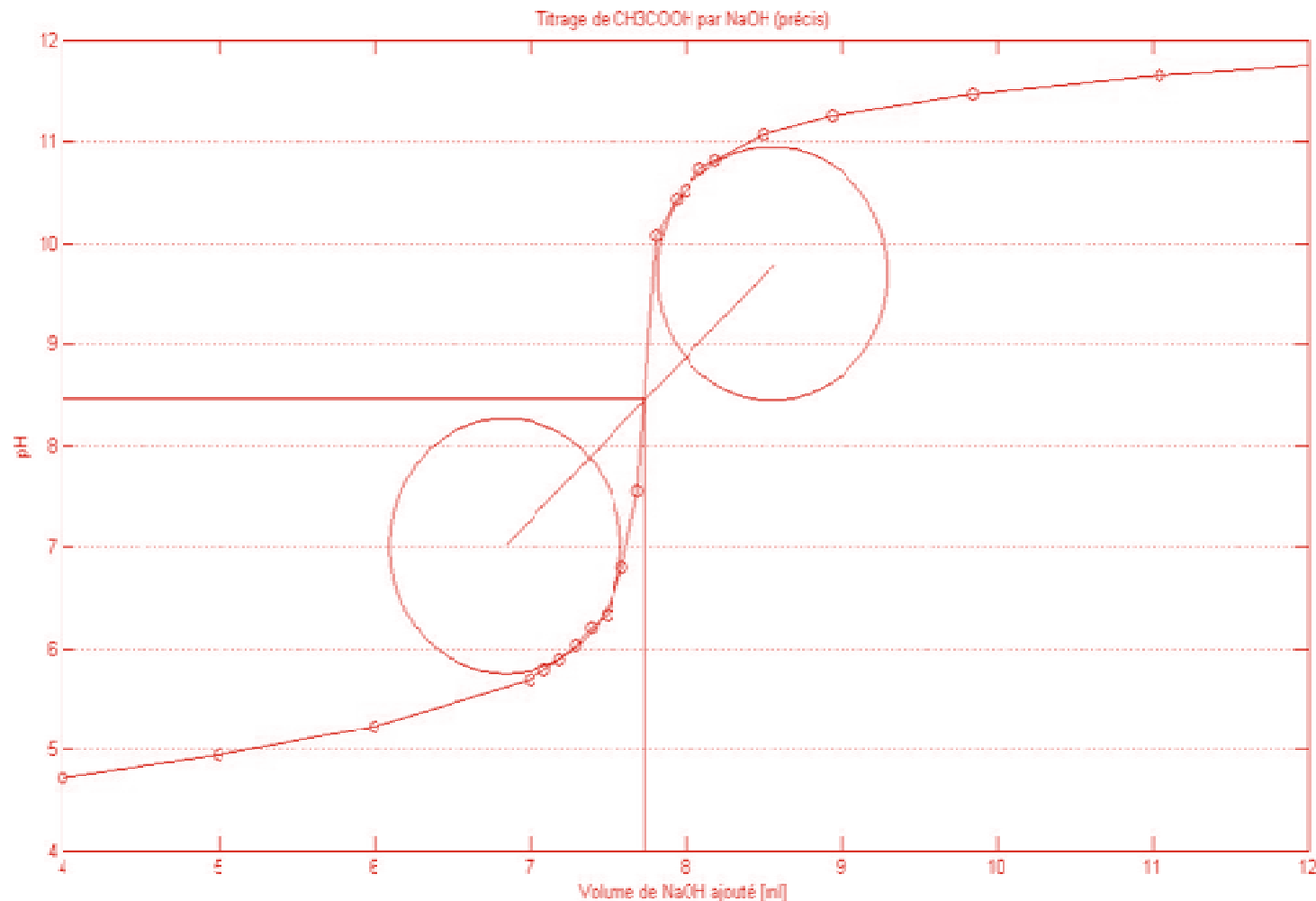
c - Après le point d'équivalence

-On a $C_b V_b > C_a V_a$. Pour déterminer le pH de la solution il faut considérer la nature des particules dans le milieu. Si on dépasse le point d'équivalence, on aura en solution en plus de la base faible A^- , la base forte B (OH^-) en excès.

-On peut calculer le pH en ne tenant compte que de la base forte.

$$pH = 14 + \text{Log} \frac{C_b V_b - C_a V_a}{V_a + V_b}$$

Variation du pH au cours du titrage d'un acide faible (CH_3COOH) par une base forte (NaOH)



10. Indicateurs colorés

- Lors d'un titrage acide-base, on détecte la fin de la réaction de neutralisation (**point d'équivalence**) en mesurant le pH à l'aide d'un **pH mètre** ou en employant un ***indicateur coloré*** qui change de couleur dans une zone donnée de pH.
- Un indicateur est un acide faible dont la forme acide HIn est caractérisé par une couleur différente de celle de sa base conjuguée In^- . On les utilise toujours dilués et en faibles quantité, de manière à ne pas perturber le dosage acido basique.



$$K_a = [\text{In}^-][\text{H}_3\text{O}^+]/[\text{HIn}]$$

Le **point de virage** de l'indicateur est le pH auquel les concentrations des deux formes HIn et In[−] sont égales : $[\text{HIn}] = [\text{In}^-]$

$$\text{pH} = \text{p}K_a.$$

Exemple :

Indicateur	HIn	Zone de virage	In [−]
Hélianthine	Rouge	3,1-4,4	Jaune
Phénolphtaléine	Incolore	8,2-10,1	rose

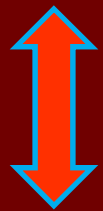
CHAPITRE 3

Produit de solubilité

- Relation entre solubilité et Produit de solubilité**
- Facteurs qui influencent la solubilité (T, ion commun, pH)**

III.1. Notion de solubilité :

- Il existe des électrolytes (acides, bases et sels) très peu solubles dans l'eau.
- La quantité du solide que l'on peut dissoudre dans un solvant liquide est limitée.



Phase liquide (solvant)

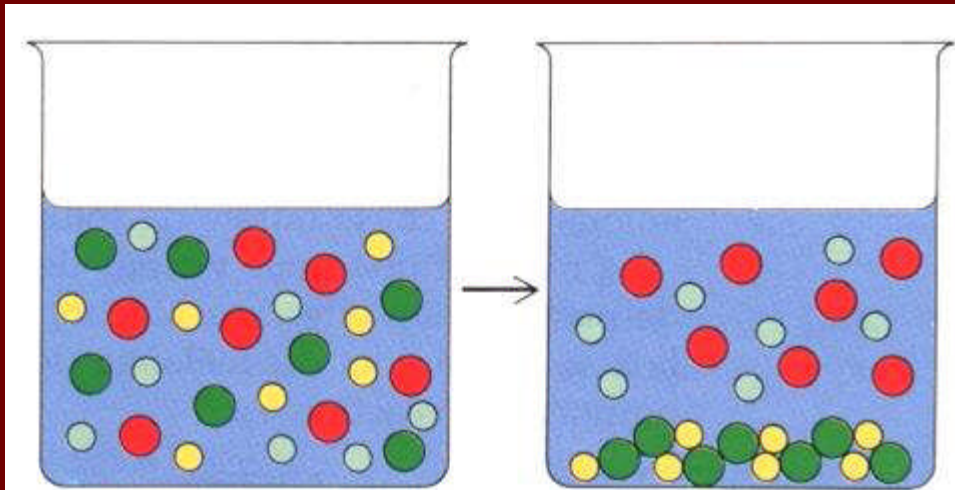
Phase solide : soluté

Il y a donc saturation (solution saturée) : **il s'établit un équilibre entre la solution et le composé solide.**

Définition :

-On appelle *solubilité* *s* d'un composé, la *quantité maximale de composé que l'on peut dissoudre dans litre de solvant* à une température donnée. La solution ainsi obtenue est alors saturée.

La solubilité sera noté (s).



III.2. Produit de solubilité :

-Soit une solution saturée d'AgCl à une température T.



La cte d'équilibre

$$K = \frac{[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]}{[\text{AgCl}]}$$

$$[\text{AgCl}] = \text{Cte}$$

$$K_s = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$$

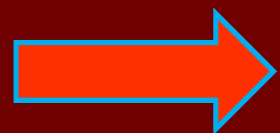
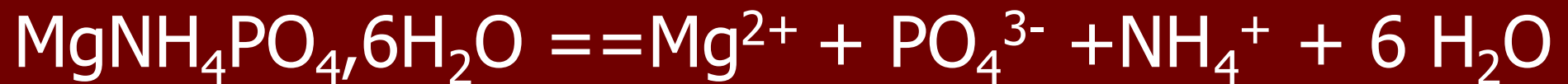
$$\mathbf{K_s = [Ag^+][Cl^-]} \quad : \text{produit de solubilité}$$

$$K_s = f(T)$$



(on tient compte que des ions)

Exemples



$$\mathbf{K_s = [ions^+]^m [ions^-]^n}$$

Plus le **Ks** est faible, plus le produit est insoluble.

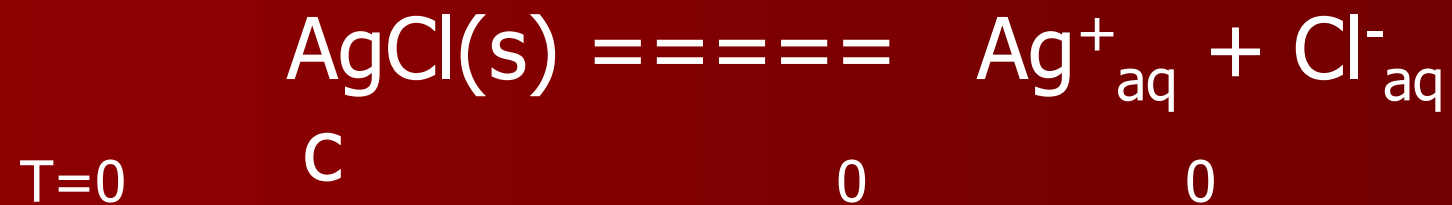
III-3- Relation entre solubilité et produit de solubilité (s et Ks)

Exemple :

	Ag_2SO_4	2Ag^+	$+\text{SO}_4^{2-}$
t=0	C	0	0
T=eq	c-s	2s	s

$$K_s = [\text{Ag}^+]^2 [\text{SO}_4^{2-}] = (2s)^2 \times (s)^1 = 4s^3$$

$$\sqrt[3]{\frac{K_s}{4}} = s$$



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

$$\sqrt{K_s} = S$$

Example :



t=0	C	0	0
------------	----------	----------	----------

T=eq C-S S 3S

$$K_s = [\text{La}^{3+}] [\text{IO}_3^-]^3 = (s) \times (3s)^3 = 27s^4$$

$$s = \sqrt[4]{\frac{ks}{27}}$$

IV- Facteurs influençant la solubilité d'un sel

1-Température:

Généralement, la solubilité augmente avec la température : $S \nearrow \longrightarrow T \nearrow$

Exemple:

-comparer la Solubilité du sucre dans l'eau chaude et l'eau froide??

2-pH du milieu

-Des sels faiblement solubles peuvent être solubilisés par addition des acides ou des bases.

- Pour cela il faut calculer le pH de la solution au début et à la fin de la réaction.

-Exemple de précipitation de l'hydroxyde de cadmium : $\text{Cd}(\text{OH})_2$.



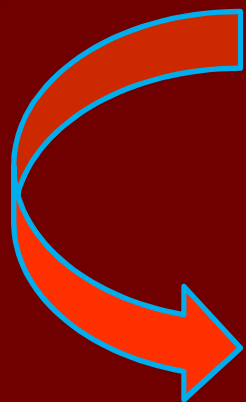
$$\text{À } 25^\circ \text{ } K_{\text{ps}} = 10^{-4} (\text{mol/l})^3 = [\text{Cd}^{2+}] [\text{OH}^-]^2$$

* quand $[\text{OH}^-]^2 [\text{Cd}^{2+}] < K_{\text{ps}}$: pas de précipitation

** Si $[\text{OH}^-]^2 [\text{Cd}^{2+}] = K_{\text{ps}}$: début de précipitation

*** Si $[\text{OH}^-]^2 [\text{Cd}^{2+}] \geq K_{\text{ps}}$: saturation
 $[\text{OH}^-]^2 \geq K_{\text{ps}} / [\text{Cd}^{2+}]$

$$[\text{OH}^-] \geq \sqrt{\frac{K_a}{[\text{Ca}^{2+}]}}$$

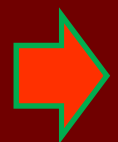


$$K_e = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-]$$

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

3-Effet de l'ion commun

-Il faut que le sel (solide) et le solvant contiennent un ion commun dans leur structure chimique.

 **L'ion commun diminue la solubilité**

-Exemple:

-Comparer la solubilité de AgCl dans l'eau pur et dans une solution de AgNO_3 de concentration 0.1mol/l ???

-On donne $K_s(\text{AgCl}) = 2.8 \cdot 10^{-10}$

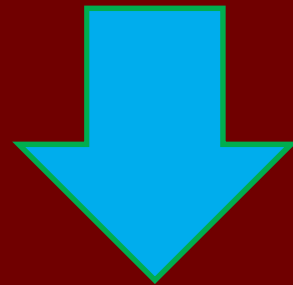
EAU



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

$$\sqrt{K_s} = S$$

$$= 1.7 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$$



La solubilité dans l'eau est

ION COMMUN (Ag) qui provient de **AgNO₃**



T=0	C	0.1	0
T= eq	C-S	0.1+s	S

$$K_s = [\text{Ag}^+] [\text{Cl}^-] = (s+0.1)(s)$$

On néglige S devant 0.1

$$S \ll 0.1 \text{ donc } K_s = (0.1)(s)$$

$$S = K_s / 0.1 = 2.8 \cdot 10^{-9} \text{ mol/l} < 1.7 \cdot 10^{-5}$$

mol/l

c/c: L'ion commun diminue la solubilité.

CHAPITRE 4

CHAPITRE 4: EQUILIBRES D'OXYDO-REDUCTION

-NOTION D'OXYDATION ET DE REDUCTION

-OXYDO-REDUCTION ET ELECTROCHIMIE

-PILES CHIMIQUES

- 1°) Description de la pile chimique
- 2°) Potentiel d'électrode
- 3°) Potentiel d'électrode en milieu acido-basique
- 4°) Force électromotrice d'une pile

■ A - NOTIONS D'OXYDATION ET DE REDUCTION



■ I - GENERALITES ET DEFINITIONS



■ Les **oxydants** sont des corps susceptibles **de fixer des électrons**.

■ Les **réducteurs** sont des cors susceptibles **de fournir des électrons**.



■ On définit ainsi un couple oxydant-réducteur ou **couple redox** par les deux formes oxydée et réduite d'un même corps :



- Les **réactions d'oxydo-réduction** sont des processus chimiques au cours desquels un **transfert d'électrons** se produit entre deux couples redox :

-

- Exemple :



-



-

- Le bilan de transfert de charge de cette réaction redox est **de deux électrons**.

-Les oxydants sont reconnus soit par leur grande charge ou par le nombre élevé d'oxygène dans la molécule.

-Exemple: couple: Ox/red

- Cu^{2+}/Cu

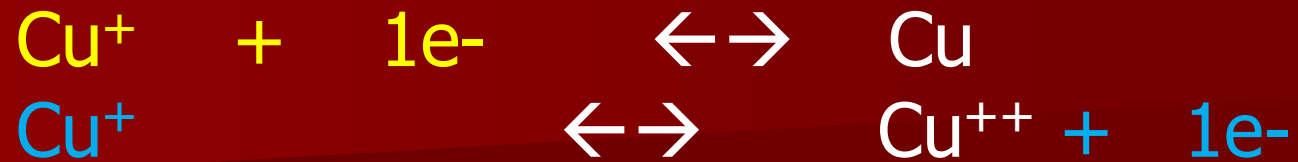
- $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$

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

Réactions de dismutation et d'amphotérisation

- Une réaction de dismutation ou d'amphotérisation peut se produire quand un élément possède plusieurs nombres d'oxydation. Dans ce cas le transfert peut s'effectuer entre plusieurs atomes des mêmes éléments.

Exemple :



Cu^+ peut tantôt fixer un électron et tantôt céder un électron, il est appelé **ampholyte**.

La **dismutation** correspond à la réaction dans le sens 1.

La réaction dans le sens 2 est appelée **amphotérisation**.

Equation stœchiométrique d'une réaction redox

Une réaction d'oxydo-réduction générale de la forme :



La combinaison linéaire de deux demi-réactions:





- Dans une réaction d'oxydo-réduction  établir son équation stœchiométrique. Nous procédons toujours de la manière suivante :

- * Chercher l'oxydant et le réducteur pour déterminer les deux couples redox.
- * équilibre du transfert d'électron entre les deux couples redox
- * neutralité électrique de la solution (équation équilibrée par rapport aux charges des ions
- conservation de la matière (équation équilibrée par rapport aux atomes).

Sens d'une réaction rédox

-La réaction naturelle a lieu entre le réducteur le plus fort et l'oxydant le plus fort pour donner le réducteur le plus faible et l'oxydant le plus faible.

Red (fort)+ oxyd (fort)== red + oxy (faible)

Classification des couples les plus courants

-Plus un réducteur est fort, plus l'oxydant associé est faible.

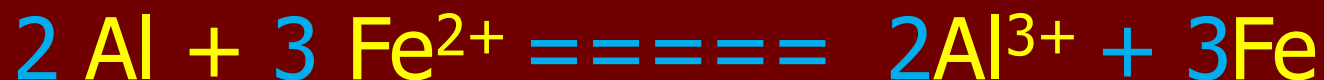
-On peut donc établir une classification :

pouvoir oxydant croissant du cation	$\uparrow$	Hg^{2+}	Hg	$\downarrow$ pouvoir réducteur croissant du métal
		Ag^{+}	Ag	
		Cu^{2+}	Cu	
		Pb^{2+}	Pb	
		Fe^{2+}	Fe	
		Zn^{2+}	Zn	
		Al^{3+}	Al	
		Mg^{2+}	Mg	

Exemple

écrire l'équation entre $(\text{Al}^{3+}/\text{Al})$ et $(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe})$?

Red (fort) + oxyd (fort) == red + oxy (faible)



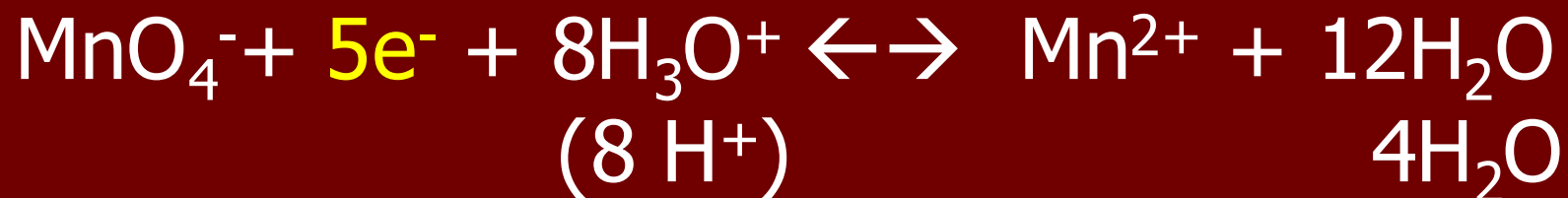
Exemple

Soit les couples suivants, écrire l'équation bilan d'oxydo reduction??

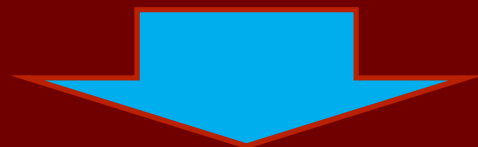
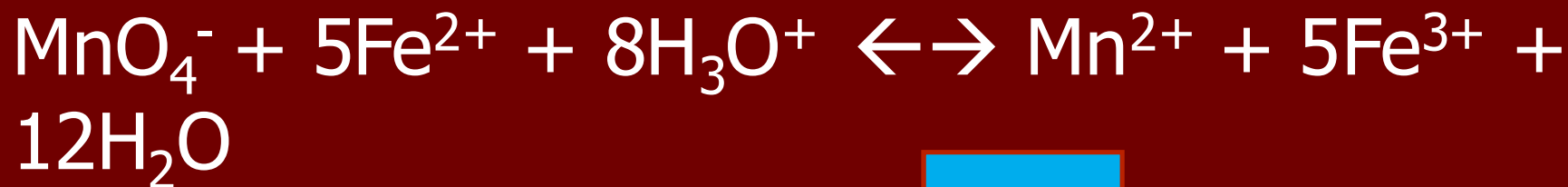


MnO_4^- oxyde Fe^{2+} pour former Fe^{3+} et Mn^{2+}

Les réactions correspondants sont :



La réaction globale sera :



Il y a un équilibre en tout (atome, charge, e^-)

B - OXYDO-REDUCTION ET ELECTROCHIMIE :

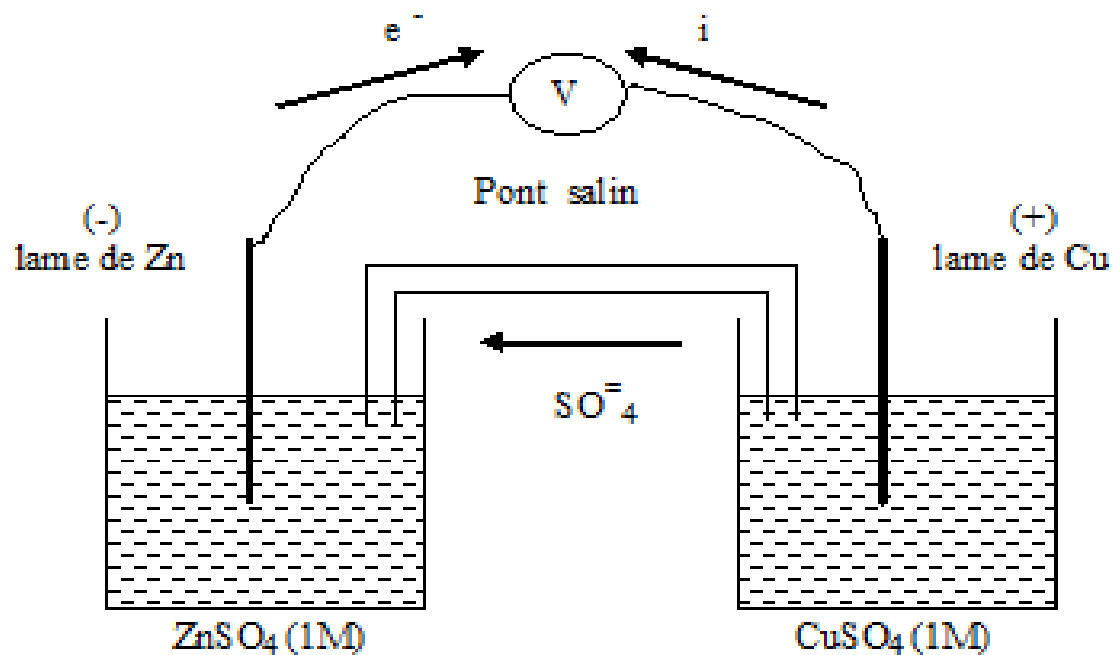
I - PILES CHIMIQUES

- La pile chimique est un dispositif qui, au départ d'une réaction chimique (oxydo-réduction), fournit du courant électrique au milieu extérieur.
- Elle permet donc de mettre en évidence le transfert d'électrons entre les deux couples redox.
- L'un de couples redox (ox1, red1) se trouve dans le premier demi-élément de la pile (**compartiment 1**), alors que dans le deuxième demi-élément de la pile, on trouve le couple redox (ox2, red2)(**compartiment 2**),

1) Description de la pile Daniell :

a) Schéma de la pile :

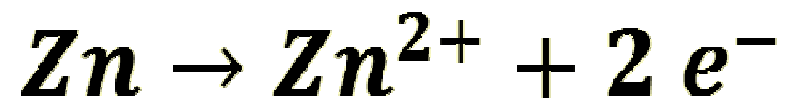
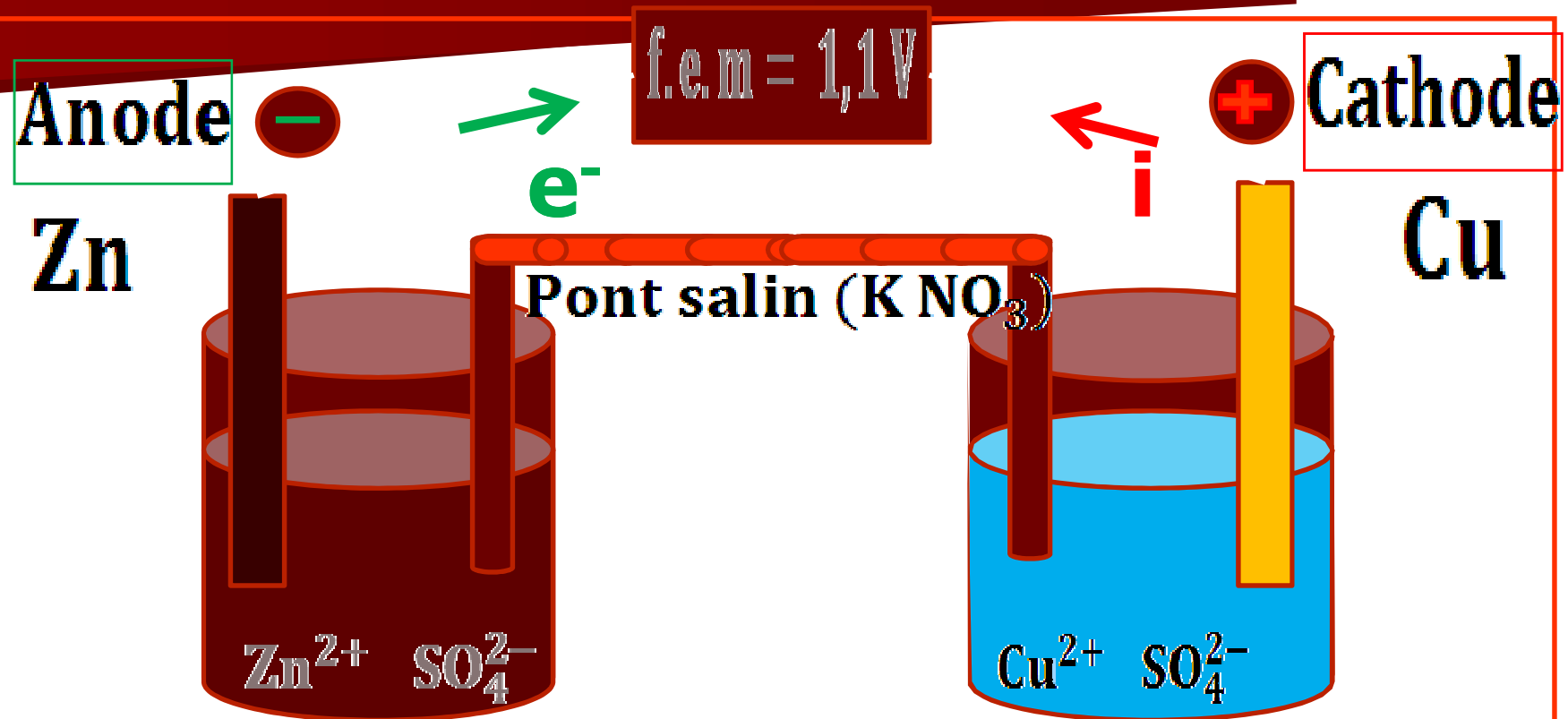
Exemple : Pile DANIELL :



Anode (oxydation)

Cathode (réduction)

PILE DANIELL : Conditions standards



- **Le zinc métallique est un puissant réducteur.**

La lame de Zn a tendance à passer en solution sous forme d'ion Zn^{++} , en laissant des électrons sur la lame. Donc la lame devient négative par rapport à la solution qui devient positive. La réaction d'oxydation qui se produit à l'anode (pôle négatif) est :



- Les ions Cu^{++} de la solution de CuSO_4 , vu qu'ils sont très oxydants vont venir capter des électrons à la lame de cuivre plongée dans la solution. Les ions deviennent métalliques et viennent se fixer sur la lame. La réaction de réduction qui se produit à la cathode (pôle +) est :



La pile DANIELL est formée par l'association de deux demi-piles :

(Zn²⁺) / Zn et (Cu²⁺ / Cu)



La réaction globale est :



b) Convention d'écriture d'une pile :

-La représentation formelle de la pile est obtenue en plaçant **la borne négative** à **gauche** et en indiquant les espèces chimiques rencontrées dans la pile.

-Le **pont salin** est représenté par **une double barre**.



2) Piles à électrodes inertes



 (active)

 (inerte)

-L'électrode de platine assure seulement le transfert des électrons sans participer à la réaction d'oxydo reduction.



3) Force électromotrice d'une pile

-La **force électromotrice** (f.é.m.) ΔE d'une pile mesure l'aptitude de la réaction de la pile à faire circuler les électrons à travers un circuit électrique.

-La f.é.m. est une mesure du déséquilibre entre deux demi-piles.

- Une pile épuisée est une pile où la réaction est à l'équilibre: elle a perdu son aptitude à déplacer les électrons et sa f.é.m. est nulle.

- Soit une pile dont l'un des couples redox (ox1, red1) se trouve dans le premier demi-élément de la pile, alors que dans le deuxième demi-élément de la pile, on trouve le couple redox (ox2, red2).

- Le fonctionnement de cette pile est basé sur l'association de ces deux demi-pile :





- La différence de potentiel aux bornes des deux électrodes d'une pile peut s'exprimer en fonction du potentiel pris par chaque électrode :

$$\mathbf{\Delta E = E_+ - E_- = E_{\text{cathode}} - E_{\text{anode}}}$$

Avec E: potentiel du couple

-Pour une transformation réversible qui a lieu à P et T ctes . ,

$\Delta G = W_e$ (W_e : travail électrique fourni par la pile).

Avec $W_e = - n f \Delta E = \Delta G$ d'où

$$\Delta G = - n f \Delta E$$

f : le Faraday = 96 500 coulombs

n : nombre d'e⁻ mis en jeu

ΔE : d.d.p. ou f.e.m. de la pile.

*réaction spontanée : $\Delta G < 0$: $\Delta E > 0$

** **$\Delta G = 0$: équilibre chimique : $\Delta E = 0$ (la pile ne débite plus).**

4- Relation de NERST

La combinaison linéaire de deux demi-réactions:





Relation de NERST

$$E = E_0 + \frac{0,06}{n} \text{Log}_{10} \left[\frac{[OX]}{[Red]} \right]$$

-n: nombre d'électrons

-E₀: potentiel standard

On a

$$E1 = Eo(1) + \frac{0,06}{n} \text{Log}_{10} \frac{[\text{OX}_1]}{[\text{Red}_1]}$$

$$E2 = Eo(2) + \frac{0,06}{n} \text{Log}_{10} \frac{[\text{OX}_2]}{[\text{Red}_2]}$$

si : $E_2 > E_1$

$$\Delta E = E_2 - E_1$$

$$\Delta E = E^\circ(2) - E^\circ(1) + \frac{0,06}{n} \text{Log}_{10} \frac{[\text{Red}_1] [\text{OX}_2]}{[\text{OX}_1] [\text{Red}_2]}$$

$$\Delta E = \Delta E^\circ + \frac{0,06}{n} \text{Log}_{10} \frac{[\text{Red}_1] [\text{OX}_2]}{[\text{OX}_1] [\text{Red}_2]}$$

A l' Equilibre, on a Lorsque la f.e.m de la pile est nulle , **la pile cesse de débiter**; aucun courant ne circule, aucun transfert d'électrons n'a lieu : le système est en équilibre et $E_2 = E_1$

$$E_1 = E_2$$

$$\text{Donc } \Delta E = E_2 - E_1 = 0$$

$$\text{Log}_{10} \frac{[\text{Red}_1] [\text{OX}_2]}{[\text{OX}_1] [\text{Red}_2]} = - \Delta E^\circ \times n / 0.06$$

$$\text{Log}_{10} K = - \Delta E^\circ \times n / 0.06$$

$$K = 10^{- \Delta E^\circ \times n / 0.06}$$

K : constante d'équilibre

Merci pour attention

Deux cas sont envisageables :



1- Supposons que **la réaction soit exothermique** : la variation d'enthalpie est négative,

$\Delta H_r^\circ < 0$ et que **$T_2 > T_1$**



$$\ln K_{T_2} < \ln K_{T_1}$$

- la constante d'équilibre décroît lorsque la température T croît  l'équilibre se déplace vers la gauche quand la température croît.

2- Supposons que **la réaction soit endothermique** : la variation d'enthalpie est positive

$\Delta H_r^\circ > 0$ et que **$T_2 > T_1$**



$$\ln K_{T_2} > \ln K_{T_1}$$

- la constante d'équilibre croît lorsque la température T croît:  l'équilibre se déplace vers la droite quand la température croît.