

Chimie

-

Rappels de cours

Exercices corrigés

Frédéric Menan

fmenan@cesi.fr

09/2024

Table des matières

| | | |
|----------|--|-----------|
| 1 | EQUILIBRES CHIMIQUES EN SOLUTION AQUEUSE..... | 3 |
| 1.1 | NOTION DE COUPLE DONNEUR-ACCEPTEUR | 3 |
| 2 | ACIDES / BASES..... | 4 |
| 2.1 | RAPPELS THEORIQUES | 4 |
| 2.2 | EXERCICES..... | 8 |
| 3 | CINETIQUE CHIMIQUE | 15 |
| 3.1 | RAPPELS THEORIQUES | 15 |
| 3.2 | EXERCICES..... | 20 |
| 4 | OXYODREDUCTION..... | 28 |
| 4.1 | EXERCICES..... | 28 |

1 Equilibres chimiques en solution aqueuse

1.1 Notion de couple donneur-accepteur

Les particules échangées et les réactions :

| Couple | Réaction | Particule échangée |
|--|--|--------------------|
| Acide/Base | $acide \rightleftharpoons H^+ + base$ | Proton H^+ |
| Réducteur/oxydant | $réducteur \rightleftharpoons n.e^- + oxydant$ | Electron e^- |
| Ion complexe/cation métallique ML^+/M^+ | $ML^+ \rightleftharpoons L + M^+$ | Ligand L |
| Précipité/cation métallique MX_s/M^+ | $MX_s \rightleftharpoons X^- + M^+$ | Anion X^- |

2 Acides / bases

2.1 Rappels théoriques

2.1.1 Acide, base, couple acide-base, espèce amphotère

Selon la définition de Bronsted,

Un **acide** est une espèce chimique capable de **céder** un ou plusieurs protons.

Une **base** est une espèce chimique capable de **capter** un ou plusieurs protons.



On associe un acide et sa base conjuguée dans un couple acide-base.

Exemples

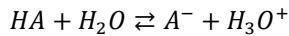
Acide éthanoïque/Ion éthanoate CH_3COOH/CH_3COO^-

Acide nitrique/Ion nitrate HNO_3/NO_3^-

Une espèce amphotère, on dit aussi un ampholyte, peut être soit acide soit base. Exemple : H_2O

2.1.2 Constante d'acidité d'un couple acide-base

C'est la constante d'équilibre de la réaction de son acide avec l'eau. Soit un couple acide-base HA/A^- et la réaction



La constante d'équilibre de cette réaction a pour expression

$$K = \frac{a(A^-) \cdot a(H_3O^+)}{a(HA) \cdot a(H_2O)}$$

Où $a(X)$ est l'activité de l'espèce X.

$$a(X) = \gamma \cdot \frac{c(X)}{c_0}$$

Avec $c(x)$ concentration de l'espèce X, c_0 concentration standard $c_0 = 1 \text{ mol/L}$, γ coefficient d'activité sans unité (pour des solutions suffisamment diluées, $\gamma \approx 1$).

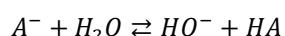
Pour le solvant H_2O et pour les espèces non dissoutes (solides), l'activité vaut 1 : $a(H_2O) = 1$.

Finalement, la constante d'acidité K_a du couple HA/A^- a pour expression :

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

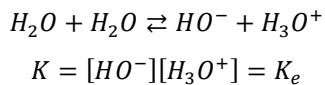
2.1.3 Constante de basicité d'un couple acide-base

C'est la constante d'équilibre de la mise en solution de la base du couple (réaction avec l'eau) :



$$K_b = \frac{[HO^-][HA]}{[A^-]}$$

2.1.4 Produit ionique de l'eau



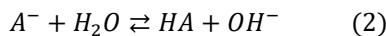
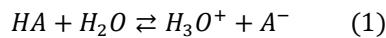
K_e est appelé le produit ionique de l'eau. A 25°C, $K_e = 10^{-14}$

2.1.5 Acide fort, base forte

Lorsque la réaction d'un acide HA avec l'eau est totale, on dit que l'acide est fort.

Lorsqu'une base A^- réagit totalement avec l'eau, on dit que la base est forte.

Soit le couple HA/A^- en solution aqueuse. On a les réactions suivantes



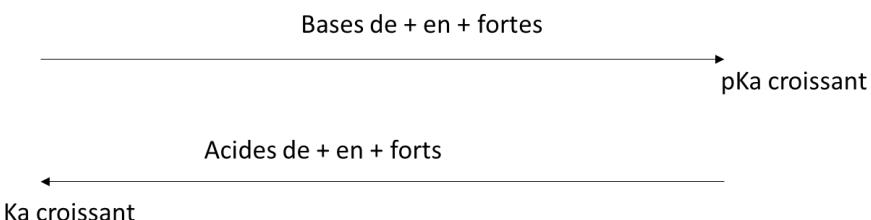
Plus un acide est fort, plus l'équilibre (1) est déplacé vers la droite. Or la constante d'équilibre de la réaction (1) a pour expression

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

Par conséquent, un acide est d'autant plus fort que sa constante d'acidité K_a est forte.

De même, plus une base est forte, plus l'équilibre (2) est déplacé vers la droite.

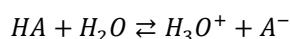
On peut représenter schématiquement la force des acides et des bases :



2.1.6 Distribution des espèces d'un couple acide/base en solution aqueuse

Soit un couple HA/A^- .

La constante d'acidité K_a du couple est la constante d'équilibre de la réaction de dissolution de l'acide dans l'eau :



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

En prenant le log de l'égalité ci-dessous,

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

Si $[A^-] > [HA]$, alors $pH > pK_a$

Si $[A^-] < [HA]$, alors $pH < pK_a$

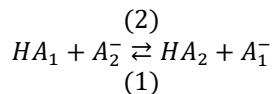
On obtient le diagramme de prédominance du couple acide/base HA/A^- .

HA prédomine A^- prédomine

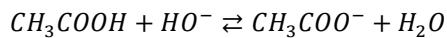


2.1.7 Prévision des réactions acidobasiques en solution aqueuse

On considère la mise en présence en solution aqueuse d'un acide HA_1 du couple HA_1/A_1^- avec la base A_2^- du couple HA_2/A_2^-



Exemple



La constante d'équilibre de la réaction acidobasique est

$$K = \frac{[HA_2][A_1^-]}{[HA_1][A_2^-]}$$

On peut exprimer cette constante d'équilibre en fonction des constantes d'acidité des couples en jeu :

Soient

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

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

Alors

$$K = \frac{[HA_2][A_1^-]}{[HA_1][A_2^-]} \cdot \frac{[H_3O^+]}{[H_3O^+]} = \frac{K_{a1}}{K_{a2}} = 10^{pK_{a2} - pK_{a1}}$$

Deux situations peuvent se présenter.

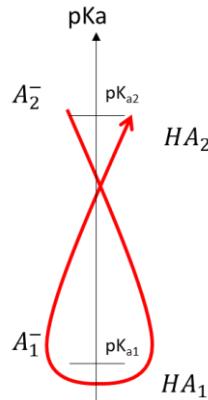
- $K_{a1} > K_{a2}$, alors $pK_{a1} < pK_{a2}$

$K > 1$, La réaction va se produire de façon préférentielle dans le sens (1).

Si $K > 10^3$, on considère que la réaction est totale dans le sens (1).

L'acide HA_1 est plus fort que l'acide HA_2 .

Règle du gamma :

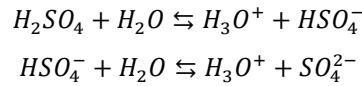


- $K_{a1} < K_{a2}$, alors $pK_{a1} > pK_{a2}$

$K < 1$ et si $K < 10^{-3}$, alors on peut considérer la réaction comme très peu avancée dans le sens (1).

Exemple

L'acide sulfurique H_2SO_4 est un acide fort dont la dissociation dans l'eau a pour équations successives :



$$pKa(H_2SO_4/HSO_4^-) = 0$$

$$pKa(HSO_4^-/SO_4^{2-}) = 1.9$$

| | H_2SO_4 | H_2O | H_3O^+ | HSO_4^- |
|-----------|-----------|--------|----------|-----------|
| Initial | c_0 | | 0 | 0 |
| Équilibre | 0 | | c_0 | c_0 |

| | HSO_4^- | H_2O | H_3O^+ | SO_4^{2-} |
|-----------|-----------|--------|-----------|-------------|
| Initial | c_0 | | c_0 | 0 |
| Équilibre | $c_0 - x$ | | $c_0 + x$ | x |

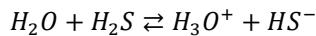
$$K_a = \frac{[SO_4^{2-}][H_3O^+]}{[HSO_4^-]} = \frac{x \cdot (c_0 + x)}{c_0 - x}$$

Connaissant la concentration initiale c_0 en H_2SO_4 , on peut calculer la variable x puis estimer $[H_3O^+]$ et enfin le pH de la solution.

2.1.8 Polyacides / polybases

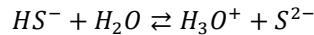
Il existe des polyacides et des polybases qui peuvent donner lieu à l'expression de plusieurs constantes successives.

Exemple



Couple H_2S/HS^-

$$K_{a1} = \frac{[H_3O^+][HS^-]}{[H_2S]}$$



Couple HS^-/S^{2-}

$$K_{a2} = \frac{[S^{2-}][H_3O^+]}{[HS^-]}$$

2.2 Exercices

2.2.1 Exercice

On introduit dans un même récipient 10^{-2} mol de NH_3 et $3 \cdot 10^{-2}$ mol de $HCOOH$ dans 250 mL d'eau.

- 1/ Faire l'inventaire des espèces susceptibles d'être présentes à l'équilibre.
- 2/ Lister les couples acide/bases susceptibles de participer à l'équilibre
- 3/ Placer les couples sur un axe gradué en pKa croissant et entourer les espèces présentes
- 4/ Selon la règle du gamma, quelle est la réaction prépondérante ? Peut-on la considérer totale ?
- 5/ Déterminer la concentration des espèces à l'équilibre. Pouvait-on réaliser l'hypothèse de réaction totale ?

Correction

1/ $NH_3, NH_4^+, HCOOH, HC O^-$, H_3O^+, OH^-, H_2O

H_3O^+, OH^- seront très minoritaires en début de réaction

2/

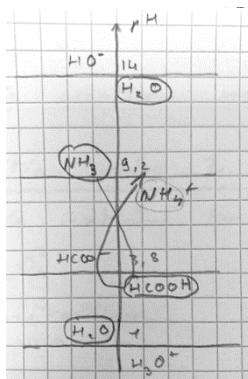
NH_4^+/NH_3 $pKa = 9,2$

$HCOOH/HC O^-$ $pKa = 3,8$

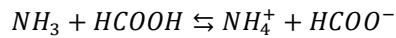
H_3O^+/H_2O $pKa = 0$

H_2O/OH^- $pKa = 14$

3/



4/ La réaction prépondérante est :



$$K = \frac{[NH_4^+][HCOO^-]}{[NH_3][HCOOH]} = 10^{5,4}$$

$K \gg 10^3$ donc la réaction peut être considérée totale.

5/

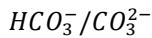
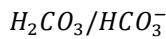
| | HCOOH | NH ₃ | HCOO ⁻ | NH ₄ ⁺ |
|--------------------------|------------------------|----------------------|------------------------------------|------------------------------------|
| Quantités initiales | 3.10 ⁻² mol | 10 ⁻² mol | 0 | 0 |
| Concentrations initiales | 0.12 mol/L | 0.04 mol/L | 0 | 0 |
| Équilibre | 0.02 mol 0.08 mol/L | ε | 10 ⁻² mol 0.04 mol/L | 10 ⁻² mol 0.04 mol/L |

$$K = \frac{(0,04)^2}{0,08\varepsilon} = 10^{5,4} \Rightarrow \varepsilon = [NH_3] = 7,9 \cdot 10^{-8} mol/L$$

ε est négligeable devant la concentration des produits à l'équilibre donc la réaction peut être considérée totale.

2.2.2 Exercice

a) Pour chaque couple, écrire l'équation de la dissolution de son acide dans l'eau



b) En déduire l'expression de la constante d'acidité de chaque couple

c) L'ion HCO_3^- apparaît dans une réaction faisant intervenir H_2CO_3 et CO_3^{2-} . Ecrire cette réaction et déterminer l'expression de sa constante d'équilibre. Quelle est sa valeur ?

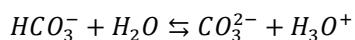
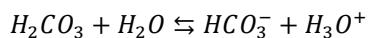
Données :

$$pK_a_1(H_2CO_3/HCO_3^-) = 6.4$$

$$pK_a_2(HCO_3^-/CO_3^{2-}) = 10.3$$

Correction

a/



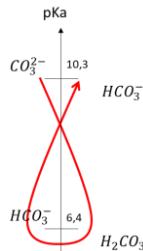
b/

$$K_{a1} = \frac{[HCO_3^-][H_3O^+]}{[H_2CO_3]}$$

$$K_{a2} = \frac{[CO_3^{2-}][H_3O^+]}{[HCO_3^-]}$$

c/

On utilise la règle du gamma



La règle du gamma prédit la réaction :

$$\begin{aligned} CO_3^{2-} + H_2CO_3 &\rightleftharpoons 2HCO_3^- \\ K = \frac{[HCO_3^-]^2}{[CO_3^{2-}][H_2CO_3]} &= \frac{[HCO_3^-]^2}{[CO_3^{2-}][H_2CO_3]} \cdot \frac{H_3O^+}{H_3O^+} = \frac{K_{a1}}{K_{a2}} \\ -\log K &= -\log K_{a1} + \log K_{a2} \\ pK &= pK_{a1} - pK_{a2} = 6,4 - 10,3 = -3,9 \\ K &= 10^{-3,9} \end{aligned}$$

2.2.3 Exercice

La constante d'acidité Ka du couple CH_3COOH/CH_3COO^- est égale à $1,8 \cdot 10^{-5}$ à $25^\circ C$.

1/ pour une solution contenant initialement de l'acide éthanoïque et ion éthanoate telle que

$$c_0 = [CH_3COOH] + [CH_3COO^-]$$

exprimer les rapports :

$$\alpha_0 = \frac{[CH_3COO^-]}{c_0}$$

$$\alpha_1 = \frac{[CH_3COOH]}{c_0}$$

En fonction de Ka et $h = [H_3O^+]$.

2/ Tracer sur un graphe α_0 et α_1 en fonction du pH pour les valeurs de pH comprises entre 0 et 9

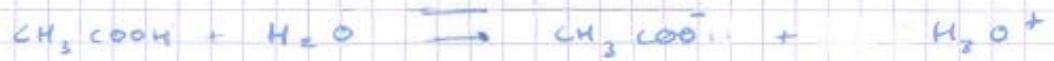
3/ Pour quelles valeurs de pH a-t-on $\alpha_0 = \alpha_1$? Expliquer le résultat obtenu.

Correction

$$a) \quad \mu K_a = -\log K_a$$

$$\mu K_a = -\log 1,8 \cdot 10^{-5} = 4,7$$

$$c_0 = [CH_3COOH] + [CH_3COO^-]$$



$$K_A = \frac{L \cdot [CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = h \cdot \frac{d_0 c_0}{d_1 c_0} = h \cdot \frac{d_0}{d_1}$$

$$[CH_3COOH] = \frac{L \cdot d_0 [CH_3COO^-]}{K_A}$$

$$c_0 = \left(\frac{L}{K_A} + 1 \right) \cdot [CH_3COO^-]$$

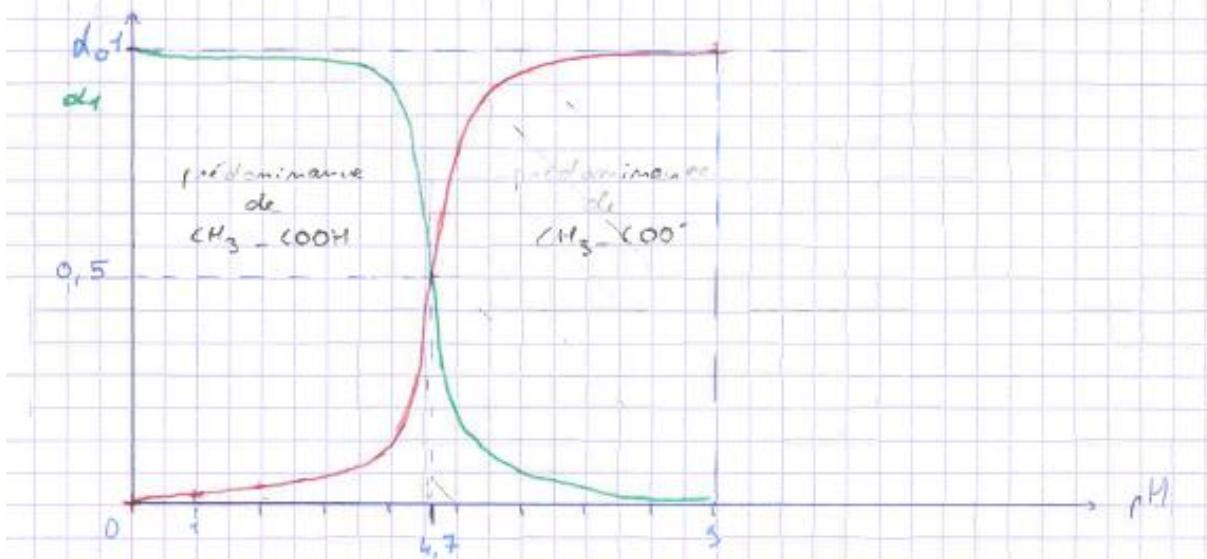
$$K_0 = \frac{K_A}{L + K_A}$$

$$\alpha_0 + \alpha_1 = 1 \quad \text{donc} \quad \alpha_1 = \frac{L}{L + K_A}$$

$\alpha_0 \rightarrow$ pourcentage de base

$\alpha_1 \rightarrow$ pourcentage d'acide

b)



2.2.4 Exercice

A. On considère un diacide H_2A en solution aqueuse.

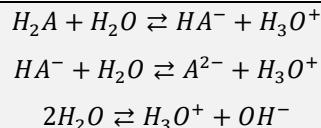
- 1- Ecrire les équilibres qui s'établissent dans cette solution.
- 2- Exprimer les constantes d'équilibres.
- 3- Faire l'inventaire des espèces en solution.
- 4- Ecrire la conservation de la matière du diacide dans la solution de concentration molaire initiale C_0 .
- 5- Exprimer $[H_2A]$, $[HA^-]$ et $[A^{2-}]$ en fonction de $h = [H_3O^+]$, C_0 , K_{a1} , K_{a2} et pH.

6- Exprimer $\alpha_0 = \frac{[H_2A]}{C_0}$, $\alpha_1 = \frac{[HA^-]}{C_0}$, $\alpha_2 = \frac{[A^{2-}]}{C_0}$ en fonction de K_{a1} , K_{a2} et pH.

- 7- Exprimer les logarithmes décimaux des concentrations des différentes espèces en fonction de pH. Représentation graphique pour $C_0 = 10^{-4}$ mol.L⁻¹ et pour $pK_{a1}=6.4$ et $pK_{a2}=10.3$.
- 8- Comment déterminer graphiquement pK_{a1} et pK_{a2} ?
- 9- Soit une solution aqueuse de l'acide H_2A de concentration molaire C_0 . Ecrire la réaction prépondérante et déterminer le pH de cette solution.
- 10- Soit une solution aqueuse de HA^- de concentration molaire C_0 . Ecrire la réaction prépondérante et déterminer le pH de cette solution.
- 11- Soit une solution aqueuse de A^{2-} de concentration molaire C_0 . Ecrire la réaction prépondérante et déterminer le pH de cette solution.

Correction

1/



2/

$$\begin{aligned} K_{a1} &= \frac{[HA^-][H_3O^+]}{[H_2A]} \\ K_{a2} &= \frac{[A^{2-}][H_3O^+]}{[HA^-]} \\ K_e &= [H_3O^+][OH^-] \end{aligned}$$

3/ Inventaire des espèces en solution : H_2A , HA^- , A^{2-} , H_2O , H_3O^+ , OH^-

4/ Conservation de la matière

$$c_o = [H_2A] + [HA^-] + [A^{2-}]$$

5/ Soit $h = [H_3O^+]$

$$c_o = [H_2A] + K_{a1} \cdot \frac{[H_2A]}{h} + K_{a2} \cdot \frac{[HA^-]}{h} = [H_2A] + K_{a1} \cdot \frac{[H_2A]}{h} + \frac{K_{a2}}{h} \cdot K_{a1} \cdot \frac{[H_2A]}{h}$$

Donc

$$c_o = [H_2A] \cdot \left(1 + \frac{K_{a1}}{h} + \frac{K_{a1} \cdot K_{a2}}{h^2} \right) = [H_2A] \cdot \left(\frac{h^2 + K_{a1} \cdot h + K_{a1} \cdot K_{a2}}{h^2} \right)$$

Donc

$$[H_2A] = \frac{h^2 \cdot c_o}{h^2 + K_{a1} \cdot h + K_{a1} \cdot K_{a2}}$$

$$c_o = \frac{[HA^-]h}{K_{a1}} + [HA^-] + \frac{K_{a2}[HA^-]}{h} = [HA^-] \cdot \left(1 + \frac{h}{K_{a1}} + \frac{K_{a2}}{h}\right) = [HA^-] \cdot \left(\frac{K_{a1} \cdot h + h^2 + K_{a1} \cdot K_{a2}}{K_{a1} \cdot h}\right)$$

Donc

$$[HA^-] = \frac{c_o \cdot K_{a1} \cdot h}{K_{a1} \cdot h + h^2 + K_{a1} \cdot K_{a2}}$$

De même,

$$[A_2^-] = \frac{c_o \cdot K_{a1} \cdot K_{a2}}{K_{a1} \cdot h + h^2 + K_{a1} \cdot K_{a2}}$$

Remarque : on vérifie bien que $c_o = [H_2A] + [HA^-] + [A_2^-]$ avec les expressions obtenues.

6/ à partir de la question 5/ on a directement

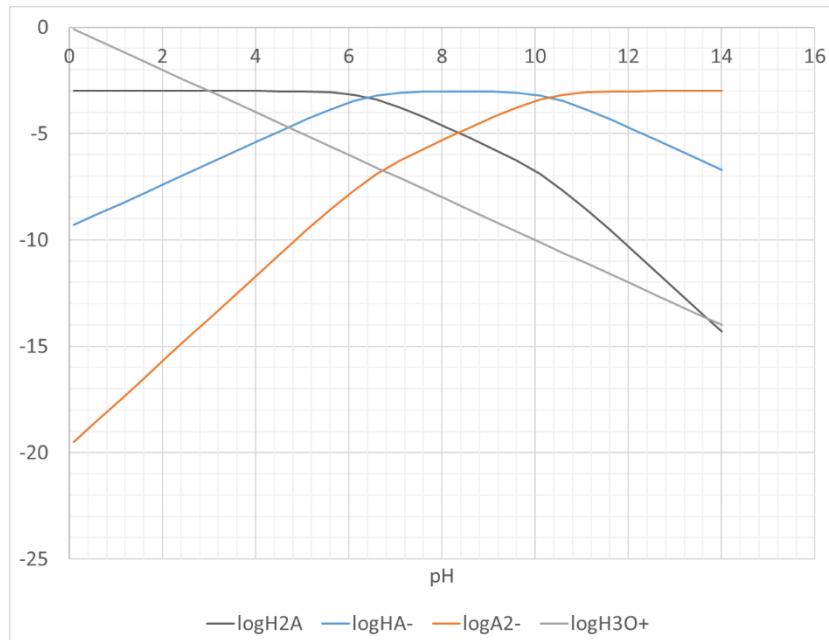
$$\begin{cases} \alpha_0 = \frac{h^2}{h^2 + K_{a1} \cdot h + K_{a1} \cdot K_{a2}} \\ \alpha_1 = \frac{K_{a1} \cdot h}{h^2 + K_{a1} \cdot h + K_{a1} \cdot K_{a2}} \\ \alpha_2 = \frac{K_{a1} \cdot K_{a2}}{h^2 + K_{a1} \cdot h + K_{a1} \cdot K_{a2}} \end{cases}$$

7/ On reprend les expressions de la question 5, avec

$$h = 10^{-pH}$$

$$K_{a1} = 10^{-pK_{a1}}$$

$$K_{a2} = 10^{-pK_{a2}}$$



8/ Détermination graphique de pK_{a1} et pK_{a2}

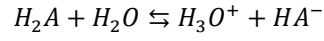
$$pH = pK_{a1} + \log \left(\frac{[HA^-]}{[H_2A]} \right)$$

pK_{a1} est donc l'abscisse du point d'intersection entre $\log(HA^-)$ et $\log(H_2A)$

$$pH = pK_{a2} + \log\left(\frac{[A^{2-}]}{[HA^-]}\right)$$

pK_{a2} est donc l'abscisse du point d'intersection entre $\log(A^{2-})$ et $\log(HA^-)$

9/



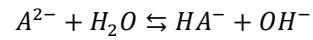
A l'équilibre on a,

$$\log(H_3O^+) = \log(HA^-)$$

Le pH de la solution est donné par le point d'intersection entre $\log([H_3O^+])$ et $\log([HA^-])$

10/ Le pH de la solution est donné par le point d'intersection entre $\log([H_3O^+])$ et $\log([A^{2-}])$

11/



3 Cinétique chimique

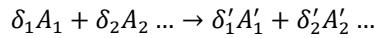
3.1 Rappels théoriques

3.1.1 Introduction

La cinétique chimique s'intéresse à l'évolution de l'avancement d'une réaction en fonction du temps.

On se place dans un réacteur fermé (sans entrée ni sortie de matière) de composition uniforme. La vitesse d'évolution du système est alors supposée la même en tout point du réacteur.

3.1.2 Vitesse d'une réaction chimique



On peut définir la vitesse de formation du produit i' (en mol/L/s)

$$v'_i = \frac{d[A'_i]}{dt} > 0$$

On peut aussi définir la vitesse de disparition du réactif i (en mol/L/s)

$$v_i = -\frac{d[A_i]}{dt} > 0$$

Soit l'avancement ξ de la réaction tel que

$$d\xi = -\frac{dn_i}{\delta_i} = \frac{dn'_i}{\delta'_i}$$

n_i est la quantité de matière du produit i et n'_i la quantité de matière du produit i'. On a

$$[A_i] = \frac{n_i}{V}$$

V : volume réactionnel

La vitesse v_i de disparition d'un réactif peut donc s'écrire

$$v_i = -\frac{d\frac{n_i}{V}}{dt} = -\frac{1}{V} \cdot \frac{dn_i}{dt} = -\frac{1}{V} \cdot \frac{-\delta_i \cdot d\xi}{dt} = \frac{\delta_i}{V} \cdot \frac{d\xi}{dt}$$

Car le volume réactionnel est constant.

On appelle alors vitesse de la réaction la variable v telle que

$$v = \frac{1}{V} \cdot \frac{d\xi}{dt}$$

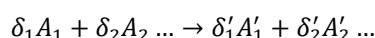
La vitesse v_i de disparition du réactif i peut finalement s'écrire

$$v_i = \delta_i \cdot v$$

3.1.3 Facteurs de la cinétique

3.1.3.1 Influence de la concentration des réactifs

Soit la réaction



En partant d'observations, on émet l'hypothèse que

$$v = k \cdot [A_1]^{p_1} [A_2]^{p_2} \dots = k \cdot \prod_i [A_i]^{p_i}$$

k : constante de la réaction

p_i : ordre partiel de la réaction par-rapport à A_i

$p = \sum p_i$ est l'ordre globale de la réaction

Parfois,

$$p_i = \delta_i$$

On dit alors que la réaction est un acte élémentaire et qu'elle obéit à la loi de Van't Hoff :

$$v = k \cdot \prod_i [A_i]^{\delta_i}$$

3.1.3.2 Influence de la température

En général, la vitesse d'une réaction augmente quand la température augmente. Expérimentalement, Arrhénius a établi que

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

T : température (en K)

Ea : énergie d'activation de la réaction (J/mol)

A : constante, facteur d'Arrhénius ou facteur de fréquence

R : constante des gaz parfaits ($R \approx 8.31$ J/mol/K)

3.1.3.3 Dégénérescence de l'ordre

$$\begin{aligned} \delta_1 A_1 + \delta_2 A_2 \dots &\rightarrow \delta'_1 A'_1 + \delta'_2 A'_2 \dots \\ v &= k \cdot [A_1]^{p_1} [A_2]^{p_2} \dots \end{aligned}$$

Si l'un des réactifs (A_1 par exemple) est en large excès, sa concentration reste sensiblement constante. Alors on peut écrire

$$k \cdot [A_1]^{p_1} = k'$$

Avec k' constante

Et

$$v = k' \cdot [A_2]^{p_2} \dots$$

L'ordre de la réaction a alors changé, on dit qu'il y a dégénérescence de l'ordre.

On utilise ce principe pour mesurer l'ordre partiel du réactif A_2 , en mettant en grand excès la réaction A_1 .

3.1.3.4 Influence des catalyseurs

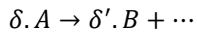
Un catalyser est une espèce chimique capable d'accélérer une réaction. Il est consommé puis régénéré au cours de la réaction. Il ne figure pas dans l'équation-bilan.

3.1.4 Cinétique formelle

La cinétique formelle s'intéresse au modèle mathématique que l'on peut associer à l'expression de la vitesse d'une réaction.

La loi de vitesse d'une réaction d'ordre « simple » (0,1 ou 2) peut s'exprimer par une équation différentielle qu'on cherchera à intégrer.

3.1.4.1 Réaction d'ordre 0



| | A | B |
|-----------|---|-------|
| t=0 | [A]=a ₀ | 0 |
| Instant t | a ₀ - $\frac{\delta}{\delta'} \cdot x$ | [B]=x |

$$v = \frac{1}{\delta'} \cdot \frac{dx}{dt}$$

Réaction ordre 0 donc

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

La vitesse de réaction est constante donc

$$\begin{aligned} \frac{1}{\delta'} \cdot \frac{dx}{dt} &= k \\ x &= \delta' \cdot k \cdot t + C \end{aligned}$$

à t=0, x=0 donc C=0. Finalement,

$$x = \delta' \cdot k \cdot t$$

On définit le temps de demi-réaction comme la durée permettant de consommer la moitié du réactif limitant. Ainsi pour t=t_{1/2}

$$[A] = \frac{[A]_0}{2}$$

(pour un volume réactionnel constant)

$$a_0 - \frac{\delta}{\delta'} \cdot x = \frac{a_0}{2}$$

Donc

$$x = \frac{a_0}{2} \cdot \frac{\delta'}{\delta} = \delta' \cdot k \cdot t_{1/2}$$

Donc

$$t_{1/2} = \frac{a_0}{2 \cdot \delta \cdot k}$$

3.1.4.2 Réaction d'ordre 1



| | A | B |
|-----------|---|-------|
| t=0 | [A]=a ₀ | 0 |
| Instant t | a ₀ - $\frac{\delta}{\delta'} \cdot x$ | [B]=x |

$$v = -\frac{1}{\delta} \cdot \frac{d[A]}{dt}$$

Réaction d'ordre 1 :

$$v = k \cdot [A]^1$$

Donc

$$[A] + \frac{1}{k \cdot \delta} \cdot \frac{d[A]}{dt} = 0$$

Finalement

$$[A] = a_0 \cdot e^{-\delta \cdot k \cdot t}$$

Le temps de demi-réaction a pour expression

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{\delta \cdot k}$$

Pour une réaction d'ordre 1, le temps de demi-réaction est indépendant de la concentration initiale des réactifs.

3.1.4.3 Réactions d'ordre 2

3.1.4.3.1 Un seul réactif

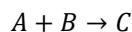
$$\begin{aligned} v &= k \cdot [A]^2 = -\frac{1}{\delta} \cdot \frac{d[A]}{dt} = 0 \\ -\frac{d[A]}{[A]^2} &= \delta \cdot k \cdot dt \end{aligned}$$

$$\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = \delta \cdot k \cdot t$$

Temps de demi-réaction

$$t_{1/2} = \frac{1}{\delta \cdot k \cdot [A]_0}$$

3.1.4.3.2 Deux réactifs avec les mêmes coefficients stoechiométriques



a_0 et b_0 sont les concentrations initiales de A et B. $x(t)$ est la concentration de C à l'instant t.

$$\begin{aligned} v &= k(a_0 - x)(b_0 - x) = \frac{dx}{dt} \\ \frac{dx}{(a_0 - x)(b_0 - x)} &= k \cdot dt \end{aligned}$$

Décomposition en éléments simples :

$$\frac{1}{(a_0 - x)(b_0 - x)} = \frac{\alpha}{(a_0 - x)} + \frac{\beta}{(b_0 - x)}$$

Avec α et β constantes. On a donc

$$\frac{1}{(a_0 - x)(b_0 - x)} = \frac{\alpha(b_0 - x) + \beta(a_0 - x)}{(a_0 - x)(b_0 - x)}$$

Donc

$$\begin{cases} \alpha b_0 + \beta a_0 = 1 \\ -x(\alpha + \beta) = 0 \end{cases}$$

Donc $\alpha = -\beta$ et

$$\alpha = \frac{1}{b_0 - a_0}$$

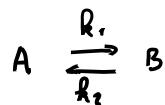
Finalement

$$\frac{\alpha \cdot dx}{(a_0 - x)} - \frac{\alpha \cdot dx}{(b_0 - x)} = k \cdot dt$$

Par intégration

$$\frac{1}{b_0 - a_0} \cdot \ln \left(\frac{a_0 \cdot (b_0 - x)}{b_0 \cdot (a_0 - x)} \right) = k \cdot t$$

3.1.4.4 Réactions opposées



Supposons les deux réactions d'ordre 1.

| | A | B |
|-----------|--------------------|-------|
| t=0 | [A]=a ₀ | 0 |
| Instant t | a ₀ -x | [B]=x |

$$v = \frac{d[B]}{dt}$$

$$v = v_1 - v_2$$

$$v_1 = k_1[A]$$

$$v_2 = k_2[B]$$

Donc

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1[A] - k_2[B]$$

Soit [B]=x, alors

$$\frac{dx}{dt} = -k_2x + k_1 \cdot (a_0 - x) = -(k_1 + k_2)x + k_1 \cdot a_0$$

$$\frac{dx}{dt} + (k_1 + k_2)x = k_1 \cdot a_0$$

$$x = \lambda \cdot e^{-(k_1+k_2)t} + \frac{k_1 \cdot a_0}{k_1 + k_2}$$

A t=0, x=0 donc

$$\lambda = -\frac{k_1 \cdot a_0}{k_1 + k_2}$$

$$x = -\frac{k_1 \cdot a_0}{k_1 + k_2} \cdot e^{-(k_1+k_2)t} + \frac{k_1 \cdot a_0}{k_1 + k_2}$$

Quand t tend vers l'infini,

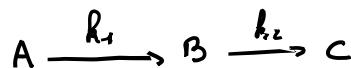
$$x \rightarrow \frac{k_1 \cdot a_0}{k_1 + k_2}$$

$$[A] = \frac{k_1 \cdot a_0}{k_1 + k_2}$$

Donc

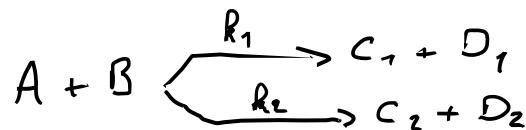
$$\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{[B]}{[A]} = \frac{k_1}{k_2}$$

3.1.4.5 Réactions successives



Supposons les deux réactions d'ordre 1.

3.1.4.6 Réactions simultanées



$$\frac{d[C_1]}{dt} = k_1 \cdot [A] \cdot [B]$$

$$\frac{d[C_2]}{dt} = k_2 \cdot [A] \cdot [B]$$

$$\frac{dC_1}{dC_2} = \frac{k_1}{k_2} \Rightarrow C_1 = \frac{k_1}{k_2} \cdot C_2 + \lambda$$

$$\text{Si } \lambda = 0 \quad C_1 = \frac{k_1}{k_2} \cdot C_2$$

$$\text{De m}\hat{\text{e}} \quad D_1 = \frac{k_1}{k_2} \cdot D_2$$

A chaque instant les concentrations des espèces C1 et C2 ou D1 et D2 sont proportionnelles.

3.2 Exercices

3.2.1 Exercice

Soit la réaction en phase gazeuse $A \rightarrow B + C$.

Cette réaction est suivie, à 472°C, en mesurant la pression partielle de B.

Le système contient au départ seulement A.

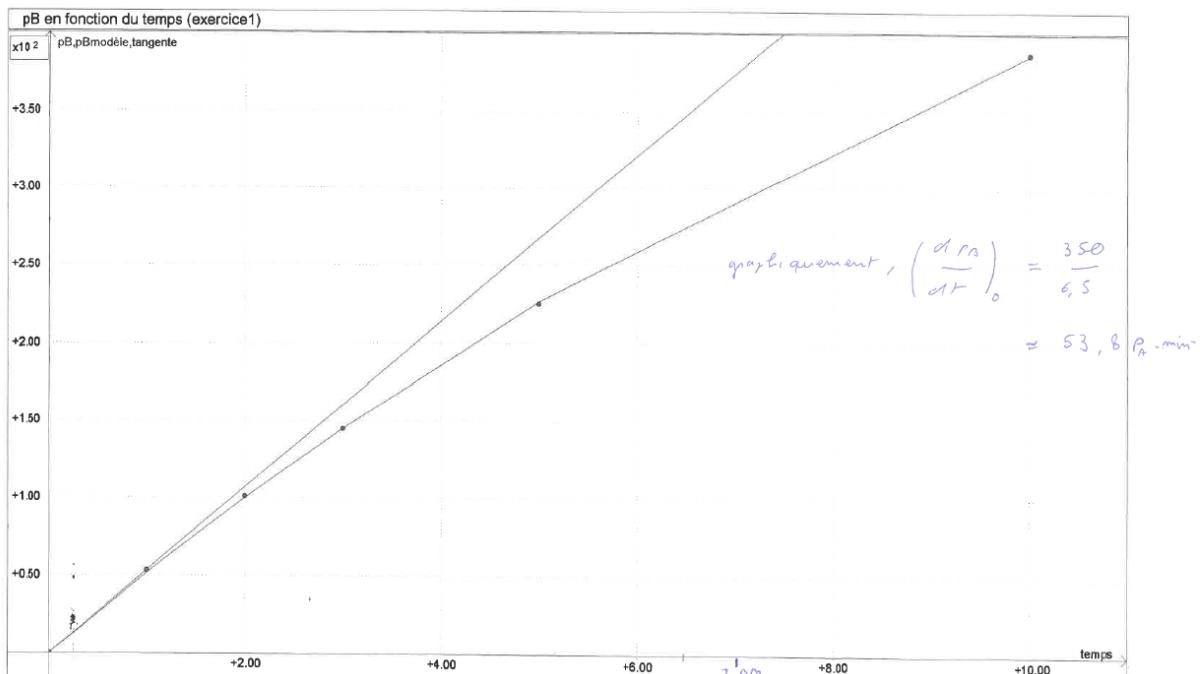
On trouve

| t, min | 1 | 2 | 3 | 5 | 10 |
|------------------|------|-----|-----|-----|-----|
| P_B, Pa | 53,3 | 101 | 145 | 225 | 387 |

Calculer la vitesse initiale de la réaction.

Les gaz A, B et C sont assimilés à des gaz parfaits.

Correction



Vitesse de réaction

$$\nu = \frac{d[B]}{dt}$$

$$[B] = \frac{n_B}{V}$$

Pour un gaz parfait,

$$p \cdot V = nRT$$

Donc

$$p_B = \frac{n_B RT}{V} = [B] \cdot RT$$

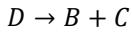
Vitesse initiale

$$\nu_0 = \frac{1}{RT} \cdot \left(\frac{dp_B}{dt} \right)_0 \approx \frac{1}{RT} * 53,8 \approx \frac{1}{8,31 \times (472 + 273)} \times 53,8 \approx 9 \cdot 10^{-3} \text{ mol/m}^3/\text{min}$$

(voir lecture tangente à l'origine sur le graphe).

3.2.2 Exercice : loi d'Arrhenius

On mesure, pour différentes températures, la vitesse initiale de la réaction ci-dessous :



La concentration initiale de D, $[D]_0$ a pour valeur $5,8 \cdot 10^{-3}$ mol/L.

Les résultats sont donnés ci-dessous :

| | | | | |
|---|-----|-----|-----|-----|
| T ($^{\circ}\text{C}$) | 502 | 527 | 547 | 567 |
| Vo (mol.m $^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$) | 6,5 | 18 | 38 | 78 |

1/ La loi d'Arrhénius est-elle vérifiée ?

2/ Calculer l'énergie d'activation Ea

3/ Calculer le facteur de fréquence. On suppose que la réaction est d'ordre 1.

Données : R = 8,31 J.mol $^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

Correction

1/ La loi d'Arrhénius a pour expression

$$k = A \cdot e^{-\frac{Ea}{R \cdot T}}$$

Avec R constante des gaz parfaites, Ea énergie d'activation et A facteur de fréquence.

Par ailleurs,

$$\begin{aligned} v &= k \cdot [D] \\ v_0 &= A \cdot e^{-\frac{Ea}{R \cdot T}} \cdot [D]_0 \\ \ln(v_0) &= \ln(A) + \ln([D]_0) - \frac{Ea}{R \cdot T} \end{aligned}$$

Posons

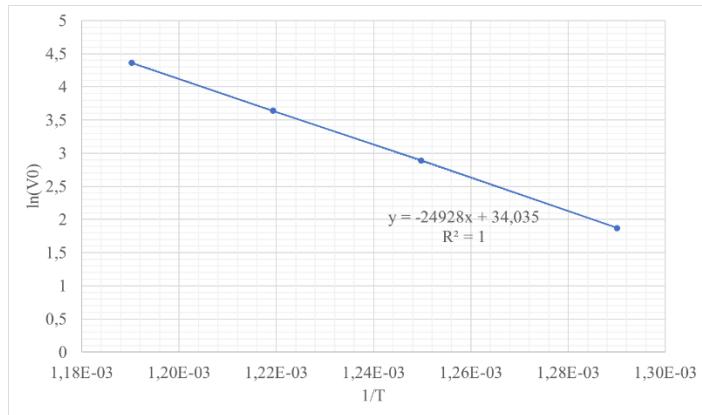
$$y = \ln(v_0)$$

$$x = \frac{1}{T}$$

On a alors

$$y = \ln(A) + \ln([D]_0) - \frac{Ea}{R} \cdot x$$

| | | | | |
|--------------------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| T ($^{\circ}\text{C}$) | 502 | 527 | 547 | 567 |
| Vo mol.m $^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ | 6,5 | 18 | 38 | 78 |
| 1/T (T en K) | 1,29 $\cdot 10^{-3}$ | 1,25 $\cdot 10^{-3}$ | 1,22 $\cdot 10^{-3}$ | 1,19 $\cdot 10^{-3}$ |
| ln(v ₀) | 1,87 | 2,89 | 3,64 | 4,36 |



On observe bien une droite quand on trace $1/T$ en fonction de $\ln(v_0)$. Ceci est en accord avec la loi d'Arrhénius.

2/ $-Ea/R$ est le coefficient directeur de la droite

On a sur le graphe $-Ea/R = -24928$ donc $Ea = 207 \cdot 10^3 \text{ J/mol}$

3/ Pour chaque température on a

$$A = \frac{v_0}{[D]_0} \cdot e^{\frac{Ea}{R \cdot T}} \approx 1,0 \cdot 10^{-17}$$

3.2.3 Exercice

Soit la réaction



A $t=0$, la concentration en A est $[A] = a_0$ et la concentration en B est nulle. Soit $x(t)$ la concentration de B créée à l'instant t et k la constante de vitesse. On suppose que la loi de vitesse est d'ordre global 1.

1. Déterminer la concentration molaire de A et B à chaque instant
2. Déterminer le temps de demi-réaction.
3. Représenter [A] et [B] en fonction du temps.

Correction

La vitesse de réaction est

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

Donc

$$\frac{d[A]}{dt} + k \cdot [A] = 0$$

C'est une équation différentielle linéaire du premier ordre, à coefficients constants et sans second membre.

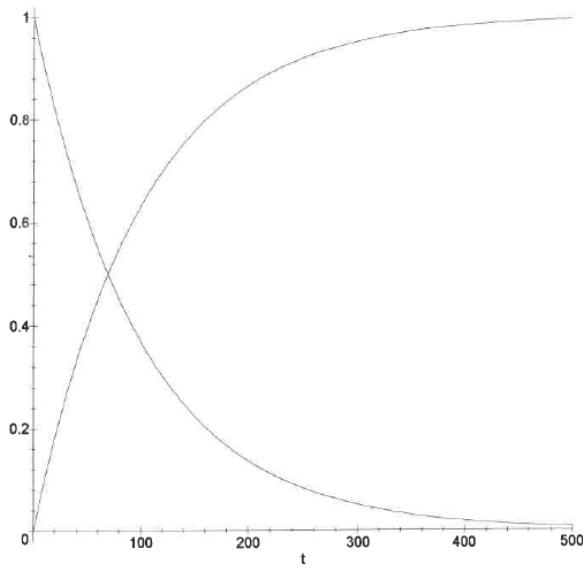
$$[A] = a_0 \cdot e^{-kt}$$

$$[B] = x(t) = a_0(1 - e^{-kt})$$

Temps de demi-réaction

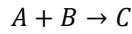
$$t = \frac{\ln(2)}{k}$$

Allure de la courbe



3.2.4 Exercice : ordres partiels d'une réaction

Soit la réaction



On mesure v_0 vitesse de formation initiale de C (en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$) pour différentes valeurs de concentrations initiales $[A]_0$ et $[B]_0$ (en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$). On donne ci-dessous les résultats obtenus sur trois expériences.

| Expérience | $[A]_0$ | $[B]_0$ | v_0 |
|------------|---------|---------|------------------|
| 1 | 0,1 | 0,1 | $2,0 \cdot 10^3$ |
| 2 | 0,2 | 0,2 | $8,0 \cdot 10^3$ |
| 3 | 0,1 | 0,2 | $8,0 \cdot 10^3$ |

On suppose que la vitesse initiale v_0 de la réaction a pour expression

$$v_0 = k \cdot [A]_0^x \cdot [B]_0^y$$

x et y sont les ordres partiels de la réaction et k est la constante de vitesse.

Calculer les ordres partiels et en déduire la constante de vitesse.

On pourra linéariser le problème afin de le convertir en système linéaire, pouvant donc se résoudre par calcul matriciel

Correction

$$\begin{cases} 2.10^3 = k \cdot 0,1^x \cdot 0,1^y \\ 8.10^3 = k \cdot 0,2^x \cdot 0,2^y \\ 8.10^3 = k \cdot 0,1^x \cdot 0,2^y \end{cases}$$

$$\begin{pmatrix} 1 & \ln 0,1 & \ln 0,1 \\ 1 & \ln 0,2 & \ln 0,2 \\ 1 & \ln 0,1 & \ln 0,2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \ln(k) \\ x \\ y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \ln 2 \cdot 10^3 \\ \ln 8 \cdot 10^3 \\ \ln 8 \cdot 10^3 \end{pmatrix}$$

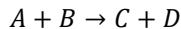
SCILAB

B=[log(2e-3);log(8e-3);log(8e-3)] ; A=[1,log(0.1),log(0.1);1,log(0.2),log(0.2);1,log(0.1),log(0.2)]

Pour les ordres partiels de A et B : inv(A)*B

3.2.5 Exercice

Soit la réaction chimique



La vitesse v de réaction est la vitesse de formation des produits C et D, soit aussi la vitesse de disparition des réactifs A et B.

A l'instant initial $t=0$, on fait réagir 0,1 mol de A et 0,1 mol de B.

On appelle x la concentration en C et D à l'instant t (à $t=0$, $x=0$).

A l'instant t , la quantité de matière de A et B est donc $0,1-x$.

| | A | B | C | D |
|------------------------|----------|----------|----------|----------|
| $t=0$ | 0,1 | 0,1 | 0 | 0 |
| Instant t quelconque | $0,1-x$ | $0,1-x$ | x | x |

La vitesse v de réaction est donnée par :

$$v = k \cdot (0,1 - x)^2 = - \frac{d(0,1 - x)}{dt}$$

1/ Montrer que

$$\frac{1}{0,1 - x} = \frac{1}{0,1} + k \cdot t$$

2/ Au bout d'une heure les deux tiers de A ont réagi. En déduire la valeur de la constante de vitesse k .

3/ On définit le temps de demi-réaction comme le temps au bout duquel la moitié de A a été consommée. Calculer le temps de demi-réaction.

Correction

1/ L'équation $v = k \cdot (0,1 - x)^2 = - \frac{d(0,1 - x)}{dt}$ est une équation différentielle qui peut être résolue par séparation des variables :

$$-\frac{d(0,1 - x)}{(0,1 - x)^2} = k \cdot dt$$

$$\int_0^x \frac{-1}{(0,1 - x)^2} \cdot d(0,1 - x) = \int_0^t k \cdot dt$$

Par changement de variable, en posant $X=0,1-x$ on a

$$\int_0^x \frac{-1}{(0,1-x)^2} \cdot d(0,1-x) = \int_{0,1}^{0,1-x} \frac{-1}{(X)^2} \cdot d(X)$$

Par intégration de chaque côté,

$$\left[\frac{1}{X} \right]_{0,1}^{0,1-x} = \frac{1}{0,1-x} - \frac{1}{0,1}$$

Donc

$$\frac{1}{0,1-x} - \frac{1}{0,1} = k \cdot t$$

$$\frac{1}{0,1-x} = \frac{1}{0,1} + k \cdot t$$

2/ Après 1h on a

$$0,1-x = \frac{1}{3} * 0,1$$

$$\frac{1}{0,1-x} = 30 = 10 + k$$

Donc

$$k = 20$$

3/ On définit le temps de demi-réaction comme le temps au bout duquel la moitié de A a été consommée. Calculer le temps de demi-réaction.

Au temps de demi-réaction $t_{1/2}$ on a :

$$0,1-x = \frac{0,1}{2} = 0,05$$

Donc

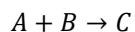
$$\frac{1}{0,05} = 10 - 20 \cdot t_{1/2}$$

Donc

$$t_{1/2} = 30 \text{ min}$$

3.2.6 Exercice

Soit la réaction d'ordre 2



Soient $[A]_0$ et $[B]_0$ les concentrations molaires initiales des réactifs et $x(t)$ la concentration de C à l'instant t.

On suppose que $[A]_0 = [B]_0$

1. Déterminer $x(t)$
2. En déduire les concentrations molaires $[A]$ et $[B]$ en fonction de t
3. Déterminer le temps de demi-réaction
4. Représenter graphiquement les résultats

Correction

$$v = \frac{dx}{dt} = -\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = k \cdot [A][B]$$

Donc

$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A][B] = -k \cdot ([A]_0 - x(t))([B]_0 - x(t))$$

Si $[A]_0 = [B]_0$ alors à tout instant $[A] = [B]$ et

$$\frac{d[A]}{dt} + k[A]^2 = 0$$

4 Oxydréduction

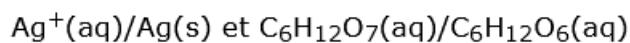
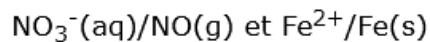
4.1 Exercices

4.1.1 Exercice : réactions d'oxydoréduction 1

Equilibrer une demi-équation d'oxydoréduction : étapes

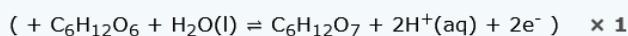
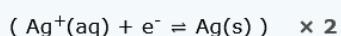
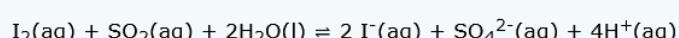
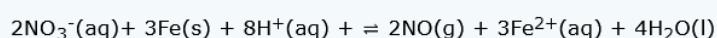
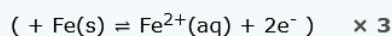
1. Assurer la conservation de la matière des éléments autres que H et O
2. Assurer la conservation de l'élément O
3. Assurer la conservation de l'élément H
4. Assurer la conservation des charges électriques (électrons)

Écrire la réaction d'oxydoréduction en considérant comme réactifs l'oxydant du premier couple et le réducteur du deuxième couple :



Correction

Écrire la réaction d'oxydoréduction en considérant comme réactifs l'oxydant du premier couple et le réducteur du deuxième couple :

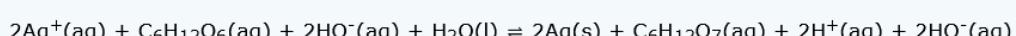


Remarque :

On trouve dans la littérature



Cela revient à additionner 2HO^- de chaque côté de l'équation chimique déterminée précédemment :



4.1.2 Exercice : pile Zn/Zn²⁺ : Ag+/Ag

Etude d'une pile.

On réalise la pile suivante:



On donne à 25° C: $V_0 = 100 \text{ mL}$ $E^\circ (\text{Ag}^+ / \text{Ag}) = 0,80 \text{ V}$ $E^\circ (\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$

Produit ionique de l'eau $pK_e = 14$

Produit de solubilité de l'oxyde d'argent $\text{Ag}_2\text{O}_{(s)}$ $pK_s = 7,7$

1- Après avoir indiqué la polarité de la pile:

- a- déterminer sa force électromotrice,
- b- préciser les réactions observables à l'anode et à la cathode lorsque la pile débite,
- c- écrire l'équation bilan de fonctionnement de cette pile,
- d- calculer la constante d'équilibre de cette réaction.

2- Après avoir fait fonctionner cette pile quelque temps (elle est donc légèrement usée...), on a mesuré sa f.e.m. qui ne vaut plus alors que $E' = 1,35 \text{ V}$. Calculer les nouvelles concentrations C'_1 en ions zinc et C'_2 en ions argent.

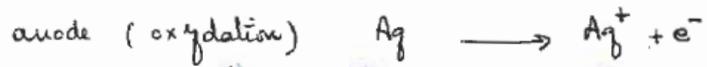
Correction

Attention : erreur il faut lire C_1+x et non C_1-x dans les équations de la question 2.

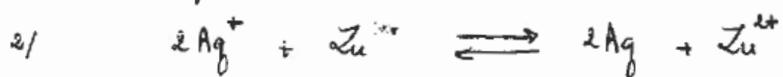
Le résultat reste $x=0,05 \text{ mol/L}$

I. y Le pôle - est associé au métal le plus réducteur, ici Zn . Le pôle (+) est associé à l'oxydant le plus fort, ici Ag^+ .

a) $E = E_2 - E_1 = E_2^\circ + 0,06 \log C_2 - E_1^\circ - \frac{0,06}{2} \log C_1 \quad E = 1,53 \text{ V}$



d) A l'équilibre $E_1 = E_2 \Rightarrow K_R = 10^{\frac{0,06}{2}(E_2^\circ - E_1^\circ)} \quad K_R = 10^{52}$



initial $C_2 \quad \quad \quad C_1$

au temps $t \quad C'_2 = C_2 - 2x \quad C'_1 = C_1 + x \quad \text{avec } x \leq 0,05 \text{ mol.L}^{-1}$

$$E' = E_2^\circ + 0,06 \log C'_2 - E_1^\circ + \frac{0,06}{2} \log C'_1 \Rightarrow E' = 1,56 + 0,06 \log \frac{C_2 - 2x}{\sqrt{C_1 + x}}$$

$$\frac{C_2 - 2x}{\sqrt{C_1 + x}} = \sqrt{10^{-7}} \Rightarrow (C_2 - 2x)^2 = 10^{-7} (C_1 + x) \Rightarrow x = 0,0499 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$C'_1 = 0,150 \text{ mol.L}^{-1} ; \quad C'_2 = 1,2 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$$