



DÉPARTEMENT DE CHIMIE



**Parcours MIP
Module : C122
Semestre 2**

COURS

RÉACTIVITÉ CHIMIQUE

Pr. Mohamed CHELLOULI

Année Univ. 2020-2021

A) Rappels :

A-1) Qu'est ce que la réactivité ?

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

A-2) Qu'est-ce qu'une réaction chimique ?

Une réaction chimique est une transformation de la matière au cours de laquelle les espèces chimiques qui constituent la matière sont modifiées : les espèces qui sont consommées sont appelées réactifs. Les espèces formées au cours de la réaction sont appelées produits de réaction.

A- 3) Transformation totale

- Une transformation est dite totale quand au moins un des réactifs a été entièrement consommé à la fin de la réaction. L'avancement final de la réaction est égal à l'avancement maximal.
- Une transformation est totale si le taux d'avancement final de la réaction associée est proche de 1.
- Dans l'écriture de la réaction chimique on utilisera le symbole \rightarrow pour une transformation totale.

A- 4) Transformation limitée

- Une réaction est dite limitée si aucun des réactifs ne disparaît à la fin de la réaction.
- Une transformation est limitée si le taux d'avancement final de la réaction est inférieur à 1.
- Dans l'écriture de la réaction chimique on utilisera le symbole \rightleftharpoons pour une transformation limitée.

A-5) Etat d'équilibre

- Tout système chimique évolue spontanément vers l'état d'équilibre.
- Une transformation limitée conduit à un état d'équilibre, où les concentrations des produits et des réactifs n'évoluent plus. C'est un état dynamique, qui ne se traduit pas par l'absence de réaction mais par la coexistence de deux réactions inverses se produisant à la même vitesse au niveau microscopique.
- Au niveau macroscopique aucune transformation n'est observée.

A- 6) Qu'est ce qu'une solution ?

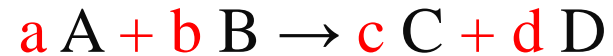
- Mélange liquide homogène d'une ou plusieurs substance(s) solide(s), liquide(s) ou gazeuse(s), le soluté, et d'un liquide, le solvant.
- La solution obtenue par interaction du solvant et du composé dissous doit répondre à des critères bien précis :
 - ▶ Absence de réaction chimique entre le solvant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

CHAPITRE 1: GÉNÉRALITÉS

A- NOTIONS DE THERMODYNAMIQUES ET D'ÉQUILIBRES CHIMIQUES

1) RÉACTIONS CHIMIQUES

La plupart des transformations de matière se font par l'intermédiaire de réactions chimiques :



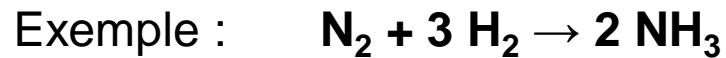
A ; B : réactifs

C ; D : produits

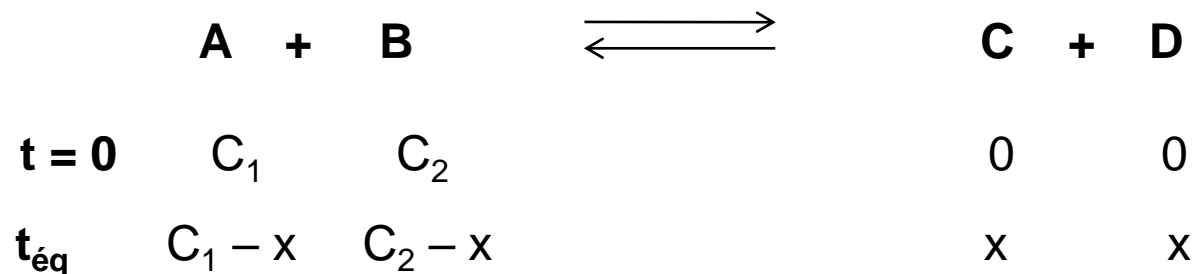
a, b, c, d : coefficients stœchiométriques

Il existe deux types de réactions :

a) RÉACTION TOTALE



b) EQUILIBRE CHIMIQUE OU RÉACTION PARTIELLE

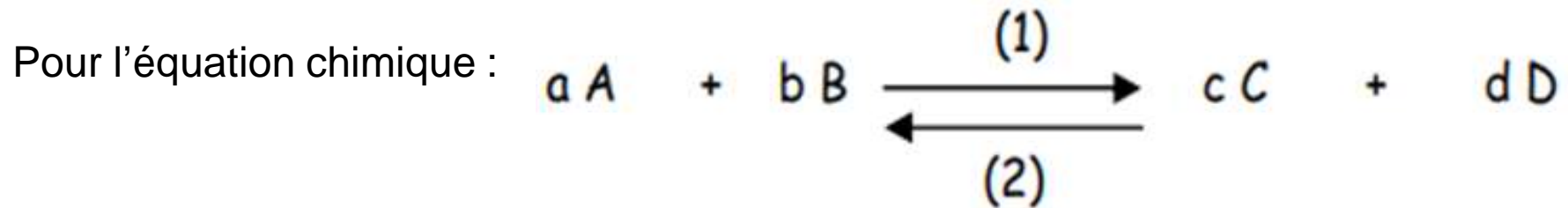


2) LOI D'ACTION DE MASSE – CONSTANTE D'ÉQUILIBRE

a) ENONCÉ DE LA LOI D'ACTION DE MASSE :

Pour un système chimique en équilibre la fonction des concentrations π prend une valeur constante appelée **constante d'équilibre** et notée **K**, qui **ne dépend que de la température**.

b) GÉNÉRALISATION :



avec a, b, c et d sont les coefficients stœchiométriques, on associe la fonction des concentrations notée π et définie par:

$$\pi(t) = \frac{[C]_t^c \cdot [D]_t^d}{[A]_t^a \cdot [B]_t^b}$$

A l'équilibre dynamique, la fonction π prend une valeur constante notée K (ou $\pi_{\text{éq. Dyn.}}$) appelée : constante d'équilibre.

$$K = \pi_{\text{éq. dyn.}} = \frac{[C]_{\text{éq.}}^c \cdot [D]_{\text{éq.}}^d}{[A]_{\text{éq.}}^a \cdot [B]_{\text{éq.}}^b}$$

Remarque :

- ❖ La loi d'action de masse n'est valable que pour des solutions diluées ($[\text{constituant}] < 0,1 \text{ mol/l}$).
- ❖ Lorsque les solutions sont concentrées, on doit remplacer les concentrations par les activités, tel que :

$$a_A = \gamma_A \cdot [A]_{\text{éq.}}$$

a_A est l'activité du constituant A.

γ_A représente le coefficient d'activité de A (sans unité).

En thermodynamique, il existe une fonction d'état **G**, appelée **enthalpie libre** telle que :

$$\Delta G_T = \Delta G^\circ + RT \ln(K)$$

ΔG_T est la variation d'enthalpie libre de la réaction à la température T.

ΔG° est la variation d'enthalpie **libre standard** de la réaction (c-à-d à 25°C et 1 atm).

*La réaction se fait spontanément **si $\Delta G < 0$** à T donnée.*

Condition d'évolution et d'équilibre :

si $\Delta_T G < 0$, le système chimique évolue dans le sens : réactifs \implies produits

si $\Delta_T G = 0$, le système chimique est en équilibre

si $\Delta_T G > 0$, le système chimique évolue dans le sens : produits \implies réactifs

B) LES SOLUTIONS

I) DÉFINITION

- ❖ Une solution est une phase condensée homogène liquide ou solide, comportant une espèce majoritaire appelée solvant et un ou plusieurs constituants minoritaires appelés solutés.
- ❖ Un solvant est donc un composé chimique qui en dissout un autre composé.

Exemples : L'essence de pétrole, l'acétone, l'alcool sont des solvants organiques.

Si le solvant est l'eau on parle de solution aqueuse.

Exemple : Solution de chlorure de sodium

Mélange solide d'argent - or.

II) TITRE D'UNE SOLUTION

1) CONCENTRATION MOLAIRE OU MOLARITÉ (C OU M)

$$C = \frac{n}{V} = \frac{\text{nombre de moles de soluté}}{\text{volume de solution}} \quad [\text{mol/L}] \text{ ou } [M]$$

- ❖ si $C = 1 \text{ mol/L} = 1 \text{ M}$: solution molaire
- ❖ si $C = 0,1 \text{ M}$: solution déci-molaire

2) CONCENTRATION MASSIQUE OU TITRE PONDÉRAL

$$C' = \frac{m}{V} = \frac{\text{masse de soluté}}{\text{volume de solution}} \quad [\text{g/L}]$$

$$\text{Or } m = n.M \Rightarrow \frac{m}{V} = \frac{n}{V} . M \Leftrightarrow \boxed{C' = M . C}$$

M : masse molaire en g/mol

❑ Application 1:

Calculer la concentration molaire (C) des solutions contenant :

- 5,85 g /L de chlorure de sodium.
- 22 g de phosphate trisodique dodécahydraté dans 500 ml.

❑ Corrigé :

- Les concentrations, C de chacun de ces solutés peuvent être calculées par utilisation des formules 1 ou 2 :

$$C = \frac{n_{\text{soluté}}}{V_{\text{solution}}} = \frac{\frac{m_{\text{soluté}}}{M_{\text{soluté}}}}{V_{\text{solution}}} = \frac{m_{\text{soluté}}}{M_{\text{soluté}} V_{\text{solution}}} \quad (1)$$

$$C = \frac{C'}{M_{\text{soluté}}} \quad (2)$$

m : masse du soluté (g)

V : volume de la solution (L)

C' : concentration massique (g/L)

M : masse molaire du soluté (g/mol)

- La concentration molaire, C_M du soluté NaCl, de $M = 58,5 \text{ g/mol}$ et de $C' = 5,85 \text{ g/L}$, est calculée par la formule 2 :

$$C = \frac{C'}{M_{\text{soluté}}}$$
$$C = \frac{5.85}{58.5} = 0.1M$$

- La concentration, C_M du phosphate trisodique dodécahydraté, $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, de $M = 380 \text{ g/mol}$ et de $m = 22 \text{ g}$ dans un $V = 500 \text{ cm}^3 = 0,5 \text{ L}$ est déterminée par la formule 1 :

$$C = \frac{n_{\text{soluté}}}{V_{\text{solution}}} = \frac{m_{\text{soluté}}}{M_{\text{soluté}} V_{\text{solution}}}$$
$$C = \frac{22}{380 \times 0.5} = 0.116M \simeq 0.12M$$

3) MOLALITÉ OU CONCENTRATION MOLALE

$$C_m = \frac{n_{\text{soluté}}}{m_{\text{solvant}}} \quad [\text{mol/kg}]$$

❑ Application 2 :

On dispose d'une solution aqueuse d'acide acétique à 856 g d'acide par litre et de masse volumique 1,07 Kg/L.

Quelle est la molalité de cette solution ?

❑ Corrigé :

Masse du soluté CH_3COOH = 856 g

Masse molaire du soluté = 60 g/mol

Nombre de moles d'acide contenues dans un litre de solution :

$$n_{\text{soluté}} = m_{\text{soluté}} / M_{\text{soluté}} = 856 / 60 = \mathbf{14,26 \text{ mol}}$$

1 litre de solution pèse 1070 g :

$$\text{masse de l'eau} = \text{masse}_{\text{solution}} - m_{\text{soluté}} = 1070 - 856 = \mathbf{214 \text{ g} = 0,214 \text{ Kg}}$$

$$\text{molalité} = n_{\text{soluté}} / m_{\text{eau}} = 14.26 / 0.214 = \mathbf{66,63 \text{ mol/Kg}}$$

4) NORMALITÉ

C'est le nombre de moles d'équivalents contenus dans un litre de solution.

$$N = p.C$$

[mol d'éq/L] ou [N]

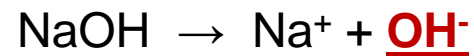
p : nombre d'équivalent

solution normale $\Rightarrow N = 1 N$

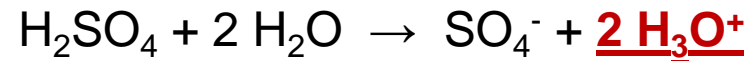
solution déci-normale $\Rightarrow N = 0,1 N$

solution centi-normale $\Rightarrow N = 10^{-2} N$

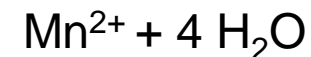
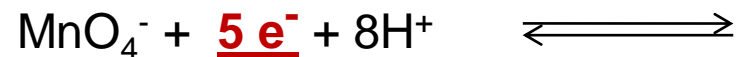
Exemples:



p=1 et $N = C$



p=2 et $N = 2C$



p=5 et $N = 5C$

5) AUTRES EXPRESSIONS

** Fraction molaire :*

$$X_i = \frac{n_i}{\sum n_i}$$

sans unité avec

$$\sum X_i = 1 \quad \text{et} \quad 0 \leq X_i \leq 1$$

□ Application 3 :

Calculer la fraction molaire de la glycine dans une solution aqueuse de molalité 14 mol/kg.

□ Corrigé :

D'après l'expression de la molalité on peut dire qu'un kilogramme d'eau contient 14 mol de glycine.

On calcul d'abord la quantité de matière d'eau contenue dans un kilogramme :

$$n(H_2O) = \frac{m(H_2O)}{M(H_2O)} \qquad n(H_2O) = \frac{1000}{18} = 55,55 \text{ mol}$$

Donc

$$x(H_2O) = \frac{n(H_2O)}{n(H_2O) + n(glycine)}$$

$$x(H_2O) = \frac{55,55}{55,55 + 14} = 0,8$$

$$x(glycine) = \frac{n(glycine)}{n(H_2O) + n(glycine)}$$

$$x(glycine) = \frac{14}{69,55} = 0,2$$

La fraction molaire de la glycine est : **$x(glycine) = 0,2$**

* *Fraction massique ou pourcentage*

$$w_i = \frac{m_{\text{soluté}}}{m_{\text{soluté}} + m_{\text{solvant}}} = \frac{m_{\text{soluté}}}{m_{\text{solution}}}$$

sans unité

W_i est donnée en pourcentage (%)

Exemple: HCl 37% c-à-d 37g de HCl dans 100g de solution.

* *Masse volumique d'une solution (sol.)*

$$\rho = \frac{m_{\text{sol}}}{V_{\text{sol}}}$$

$$\rho_{\text{eau}} = 1 \text{ g/cm}^3 = 10^3 \text{ g/L}$$

* *Densité d'une solution*

$$d = \frac{\rho_{\text{sol}}}{\rho_{\text{eau}}} = \frac{\text{masse d'un volume de solution}}{\text{masse du même volume d'eau}}$$

sans unité

□ Application 4 :

Une solution ammoniacale de densité 0,910 et de concentration $C=12,8$ mol/L en NH_3 .

Calculer la fraction massique en eau et NH_3 .

□ Corrigé :

On a la densité de la solution est 0,910

$$d = \frac{\rho_{\text{solution}}}{\rho_{\text{eau}}}$$

Donc

$$\rho_{\text{solution}} = d \times \rho_{\text{eau}}$$

$$\rho_{\text{solution}} = 910 \text{ g/L}$$

Si on considère un litre de solution il pèse 910 g.

En plus 1L de solution comprend : $n(\text{NH}_3) = 12,8$ mol de NH_3

Alors

$$\Rightarrow m(\text{NH}_3) = n(\text{NH}_3) \times M(\text{NH}_3) = 12,8 \times 17 = 217,6 \text{ g}$$

$$\Rightarrow m(\text{H}_2\text{O}) = 910 - m(\text{NH}_3) = 692,4 \text{ g}$$

Donc

$$w(\text{NH}_3) = \frac{m(\text{NH}_3)}{910} \quad \text{et} \quad w(\text{H}_2\text{O}) = \frac{m(\text{H}_2\text{O})}{910}$$

$$w(\text{NH}_3) = \frac{217,6}{910} = 0,24 \quad \text{et} \quad w(\text{H}_2\text{O}) = \frac{692,4}{910} = 0,76$$

Exercice : Calcul de concentration à partir d'une solution du commerce

L'étiquette d'une solution commerciale d'ammoniac NH_3 indique :

$$d = 0,95 ; w_i = 28\% \text{ en masse ; } M = 17 \text{ g.mol}^{-1}.$$

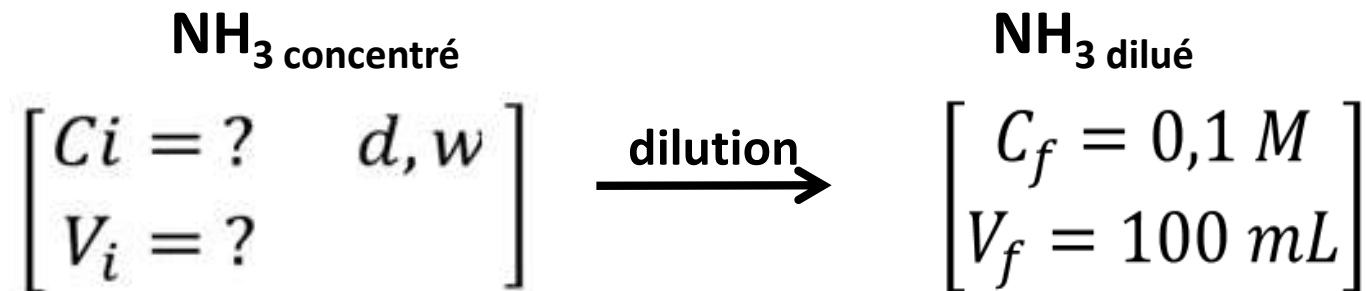
Quel volume faut-il prendre de cette solution pour préparer 100 mL de solution déci-molaire ?

On démontrera que $C' = w_i \cdot d \cdot \rho_{eau}$ $C = \frac{w_i \cdot d \cdot \rho_{eau}}{M}$

Corrigé :

Il s'agit d'une dilution (+ eau) \Rightarrow conservation de la quantité de matière

$$n_i = n_f \Leftrightarrow C_i V_i = C_f V_f$$



Or : $C'_i = \frac{m_{\text{NH}_3}}{V_{\text{Sol}}}$, $w_i = \frac{m_{\text{NH}_3}}{m_{\text{sol}}}$ et $d = \frac{\rho_{\text{sol}}}{\rho_{\text{eau}}}$

$$C'_i = \frac{m_{NH3}}{V_{Sol}} = \frac{m_{NH3}/m_{sol}}{V_{Sol}/m_{sol}} = w_i \cdot \rho_{sol} = w_i \cdot \frac{\rho_{sol}}{\rho_{eau}} \cdot \rho_{eau}$$

$$C'_i = w_i \cdot d \cdot \rho_{eau}$$

$$C_i = \frac{C'_i}{M} = \frac{w_i \cdot d \cdot \rho_{eau}}{M} = \frac{0,95 \cdot 0,28 \cdot 1000}{17} \quad \underline{C_i = 15,65 \text{ mol.L}^{-1}}$$

Principe de dilution : $C_i V_i = C_f V_f$

$$V_i = \frac{C_f V_f}{C_i} = \frac{0,1 \cdot 100}{17} = 0,639 \text{ mL} \quad \underline{V_i \approx 0,6 \text{ mL}}$$

Remarque :

❑ pour les **dilutions** on utilise aussi : $N_i V_i = N_f V_f$ ou $C'_i V_i = C'_f V_f$

❑ pour les **dosages** on utilise uniquement : $N_A V_A = N_B V_B$

III- SOLUTION ÉLECTROLYTIQUE

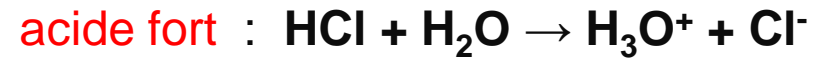
1) LES ÉLECTROLYTES

On appelle électrolyte toute espèce chimique qui à l'état fondu ou en solution, conduit le courant électrique (espèce totalement ou en partie sous forme d'ions).

On distingue les électrolytes forts et les électrolytes faibles :

* **Electrolytes forts:**

Composés entièrement dissociés dans l'eau en cations \oplus et anions .



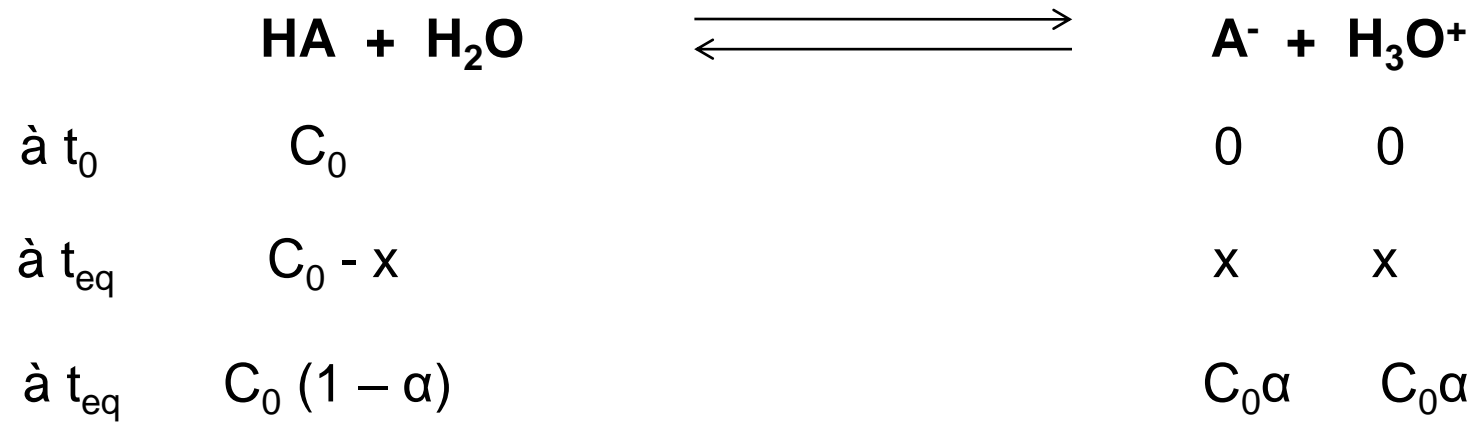
* **Electrolytes faibles**

Leurs dissociation n'est que partielle. C'est le cas des acides et bases faibles.



2) LOI D'ACTION DE MASSE APPLIQUÉE AUX ÉLECTROLYTES FAIBLES

Soit un monoacide faible HA de concentration initiale C_0



si α est le coefficient de dissociation de HA :

$$\alpha = \frac{[A^-]}{C_0} = \frac{x}{C_0} \quad \Rightarrow \quad x = C_0 \alpha \quad 0 \leq \alpha \leq 1$$

En appliquant la loi d'action de masse à l'équilibre précédent, on aura :

$$K = \frac{[A^-] [H_3O^+]}{[HA]} = \frac{C_0^2 \alpha^2}{C_0 (1 - \alpha)} = \frac{C_0 \alpha^2}{1 - \alpha}$$

- **Enoncé de la loi de dilution d'Ostwald:**

Dans une solution très diluée la dissociation est toujours totale; autrement dit, plus une molécule est diluée plus sa réaction avec l'eau est complète et même surtout pour une espèce faible.

Loi de dilution d'Ostwald

$$K = C_0 \frac{\alpha^2}{1 - \alpha}$$

à T donnée $K = \text{Cte}$ si $C_0 \searrow \Rightarrow \frac{\alpha^2}{1 - \alpha} \nearrow$ donc $\alpha \nearrow 1$ quand $C_0 \nearrow 0$

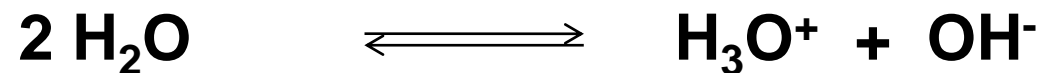
A fortes dilutions, l'acide faible tend à se dissocier totalement et donc a se comporter comme un acide fort.

- Pour des électrolytes très faibles, α est négligeable devant 1 ($\alpha \ll 1$) K devient :

$$K = C_0 \alpha^2 \quad \alpha = \sqrt{\frac{K}{C_0}} \quad (\alpha \text{ augmente quand } C_0 \text{ diminue})$$

IV- NOTION DE pH

1) RÉACTION D'AUTOPROTOLYSE DE L'EAU



La thermodynamique définit le produit ionique de l'eau à 25 °C :

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

$$\text{p}K_e = -\log K_e = 14$$

2) DÉFINITION DU pH

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

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

Relation entre pH et pOH :

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

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

Donc

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14$$

□ Si le milieu est neutre

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

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

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_e} = 10^{-7} \text{ M}$$

et

$$\text{pH} = 7$$

□ Si le milieu est acide

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

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

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

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

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 \geq 10^{-13} \text{ M}^2$$

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

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

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

- Si le milieu est basique

$$[\text{OH}^-] \gg [\text{H}_3\text{O}^+] \quad [\text{OH}^-] \geq 10[\text{H}_3\text{O}^+] \quad [\text{OH}^-] \geq 10^{-6,5} \quad \underline{\text{pOH} \leq 6,5}$$

Or $\text{pH} + \text{pOH} = 14 \Rightarrow \boxed{\text{pH} \geq 7,5}$

