

Chapitre I: Equilibres chimiques

I- Les lois quantitatives et qualitatives

I-1- Définition

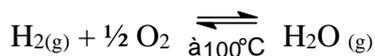
On dit un état d'équilibre chimique si la Rx conduit a un mélange dans lequel sont présents à la fois les réactifs initiaux et les produits, et dont la composition ne varie pas dans le temps: $\text{H}_2 + \text{I}_2 \xrightleftharpoons[2]{1} 2\text{HI}$

Un état d'équilibre n'est pas un état où « il ne se passe plus rien », mais un état où les deux réactions inverses l'une de l'autre a lieu simultanément avec la même vitesse (le symbole $\xrightleftharpoons[2]{1}$).

La synthèse de HI est une Rx incomplète la proportion de HI à l'équilibre est de 80%.

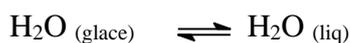
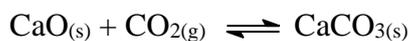
a- Equilibre Homogène

Les substances sont toutes à l'état gazeux ou toutes à l'état de liquides entièrement miscibles.



b- Equilibre hétérogène

Le milieu est constitué de gaz et de solides, de solides et de liquide, ou de liquides non miscibles etc.



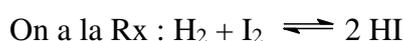
c- Phase

Un milieu est homogène si, à l'observation optique (loupe, œil), il présente le même aspect en tout point, Tout ensemble homogène sera désigné par le terme : phase

Equilibre	Nombre de phase « φ »
Homogène	φ = 1
Hétérogène	φ ≥ 2

I-2- La constante d'équilibre

a- Loi de Guldberge et Waage : (La loi d'action de masse)

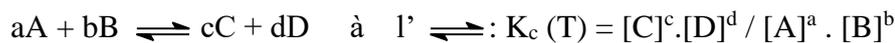


Les trois concentrations vont s'écrire : $[\text{H}_2]$, $[\text{I}_2]$, $[\text{HI}]$

La constante d'équilibre sa valeur dépend de la température on la désigné par $K_c(T)$.

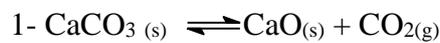
$$K_c(T) = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2] [\text{I}_2]}$$

Soit l'équilibre homogène :

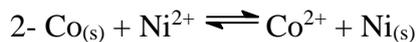


Cas d'un équilibre hétérogène

Exemple



$$K_c(T) = [\text{CO}_2]$$



$$K_c(T) = [\text{Co}^{2+}] / [\text{Ni}^{2+}]$$



$$K_c(T) = [\text{H}_2\text{O}(vap)]$$

Cas particulier des systèmes gazeux

Considérons l'équilibre gazeux



soit V, le volume et T, la température absolue du système.

n_A, n_B, n_C, n_D : les nombres de moles

et P_A, P_B, P_C, P_D : les pressions partielles de: A, B, C et D respectivement

L'équation d'état des gaz parfait, appliquée à A, s'écrit :

$$P_A V = n_A RT$$

$$P_A = (n_A/V) \cdot RT \quad \text{avec} : n_A/V = [A]$$

Donc ; $P_A = [A] RT$

On déduit : $[A] = P_A(RT)^{-1}$

⋮

$$[D] = P_D(RT)^{-1}$$

La loi d'action de masse : $([C]^c \cdot [D]^d) / ([A]^a \cdot [B]^b) = K_c(T)$

$$\text{Deviens} : \frac{(P_C^c \cdot P_D^d)}{(P_A^a \cdot P_B^b)} (RT)^{a+b-c-d} = K_c(T)$$

$$\text{Soit} : \frac{(P_C^c \cdot P_D^d)}{(P_A^a \cdot P_B^b)} = K_c (RT)^{c+d-a-b} = K_p(T)$$

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



$$K_p(T) = (P_{\text{NO}_2}^2 / P_{\text{N}_2\text{O}_4}) = K_c(T) (RT)^{2-1} = K_c(T) RT$$

b- Démonstration de la loi de Guldberg et Waage

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_p(T)$$

ΔG° : la variation d'enthalpie libre standard

Cette relation montre que :

* Si $\Delta G^\circ < 0$, on a $K_p > 1$, donc la Rx directe est plus avancée $\xrightarrow{1}$

* Si $\Delta G^\circ > 0$, on a $K_p < 1$, c'est la Rx inverse qui est plus avancée $\xleftarrow{2}$

La Rx est possible $\Delta G^\circ < 0$

$$aA + bB \xrightleftharpoons[\frac{1}{2}]{\frac{1}{2}} cC + dD \quad \left\{ \begin{array}{l} G_1 = G^\circ_1 + RT \ln (P^a_A \cdot P^b_B) \\ G_2 = G^\circ_2 + RT \ln (P^c_C \cdot P^d_D) \end{array} \right. \quad \text{à l'équilibre: } G_1 = G_2$$

I-3- Variation de la constante d'équilibre avec la température**Equation de VAN'T HOFF**

K (K_c ou K_p) varie avec la température suivant la relation

$$d(\ln K) / dT = \Delta H / T^2 \quad \Delta H \text{ est l'enthalpie de la réaction directe,}$$

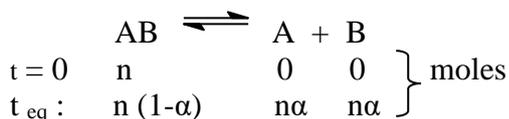
« T » la température absolue :

Si : - $\Delta H > 0$ K croît avec T

- $\Delta H < 0$ K décroît avec T

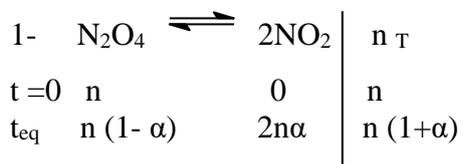
I-4- Coefficient de dissociation

$$\alpha = \frac{\text{Le nombre de moles dissociées}}{\text{Le nombre de moles initiales}} \quad \text{Il résulte que : } 0 < \alpha < 1$$

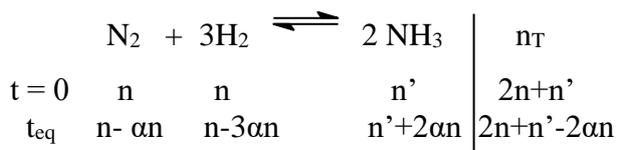
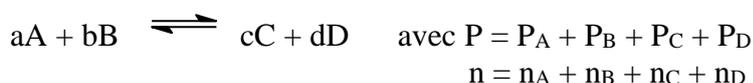


Le nombre de moles du mélange est une fonction de α

A t_{eq} : $n_T = n(1-\alpha) + n\alpha + n\alpha = n(1+\alpha)$ moles.

Exemple :

2- Synthèse de l'ammoniac : $\xrightarrow{1}$

**Remarque :**

$$P_A / n_A = P_B / n_B = P_C / n_C = P_D / n_D = P / n$$

$$P_A = (n_A / n) P, \dots \dots \dots P_D = (n_D / n) P$$

$$n_A / n = N_A, \dots \dots \dots n_D / n = N_D \quad (N_A, \dots, N_D : \text{titre molaire de A, } \dots, \text{D}).$$

Donc: $P_A = N_A P$ect

II- Equilibres acido-basiques

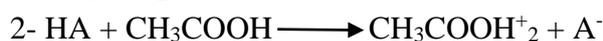
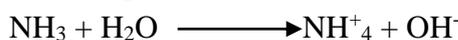
II-1- Définition de BRONSTED

Un acide est un corps capable de céder un proton, une base est un corps capable de capter un proton. En d'autres termes: Acide = donneur de proton, Base = accepteur de proton.

Nous écrivons l'acide : HA et la base : B



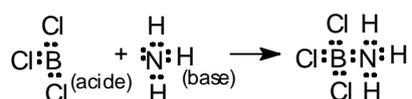
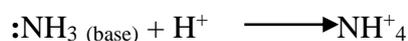
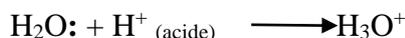
Exemple :



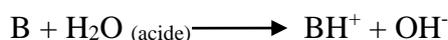
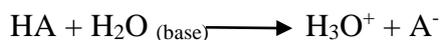
II-2- Définition de Lewis

Acide : accepteur de doublet Base : donneur de doublet

Exemple :

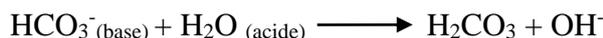
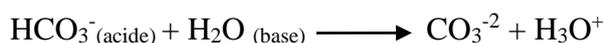


II-3- Comportement de l'eau



Donc l'eau se conduit : comme une base avec les acides et comme un acide avec les bases.

Exemple :



II-4- Acidité et basicité multiple : *Exemple :* H₃PO₄ triacide



P .Normalité = molarité

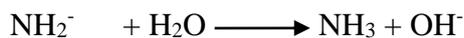
Pour un polyacide (P fois acide) ou une polybase

Exemple: H_3PO_4 (triacide) $M = 3 N$ CO_3^{2-} (Dibase) $M = 2N$

II-5- Force des acides et des bases

a-Acide et bases forts : On n'écrit pas la réaction inverse et la dissociation est pratiquement complète.

Exemple :



b- Acides et bases faibles : En faveur la Rx inverse il est faiblement dissocié.

Exemple:



II-6- La constante de dissociation :



On a la constante d'acidité de "HA": $K_a = \frac{[\text{A}^-].[\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}]}$

et la constante de basicité de "B": $K_b = \frac{[\text{BH}^+].[\text{OH}^-]}{[\text{B}]}$

($[\text{H}_2\text{O}]$ ne varie pas au cours de la RX)

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

$\text{pK} \text{ aug} \rightarrow K < 1 \rightarrow \frac{[\text{A}^-].[\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}]} < 1 \rightarrow [\text{A}^-].[\text{H}_3\text{O}^+] < [\text{HA}]$

* plus pK est grand, plus l'acide (ou la base) est faible

$$K_a.K_b = \left(\frac{[\text{A}^-].[\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}]}\right) \cdot \left(\frac{[\text{BH}^+].[\text{OH}^-]}{[\text{B}]}\right)$$

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

A température donnée, les constants d'un acide

et d'une base conjuguée obéissent à une relation

très simple: $K_a.K_b = 10^{-14} \rightarrow \text{pK}_a + \text{pK}_b = 14$

II-7- Le pH des acides et des bases

Le pH : une mesure de la concentration en ions H_3O^+ d'une solution aqueuse.

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

Une solution d'acide (ou de base) sera donc caractérisée par son pH.

II-7-1- Calcule du pH

a- acide fort et base forte

La dissociation est totale : $\text{HA} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{A}^-$

Acides	pK _a	dissociation
HCl	faible	totale
HBr	faible	totale
HSO_4^-	2	moyenne
H_3PO_4	2	moyenne
H_2CO_3	6,4	faible
H_2S	7	faible

La concentration de l'acide "HA" est C donc: $[H_3O^+] = C \rightarrow pH = -\log C$

$B + H_2O \longrightarrow BH^+ + OH^-$ La concentration de la base est C

$[OH^-] = C$ et le $pOH = -\log C \rightarrow pH = 14 + \log C$

Exemples:

1- HCl de concentration $C = 10^{-1}$ mol/l $\rightarrow pH = -\log 10^{-1} = 1$

2- NaOH de concentration $C = 10^{-1} \rightarrow pOH = -\log C = 1$

et $pH = 14 + \log C \rightarrow pH = 14 - pOH \rightarrow pH = 13$

b- Acide et base faibles : $[HA] = C$ ou $[B] = C$

Les réactions de dissociations sont des équilibres : $HA + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + A^-$

Loi d'action de masse : $K_a = [H_3O^+].[A^-] / [HA]$ avec $[H_3O^+] = [A^-]$

$B + H_2O \rightleftharpoons BH^+ + OH^-$

$K_b = [BH^+].[OH^-] / [B]$ avec $[BH^+] = [OH^-]$

Conservation de A et B au cours de la dissociation : $C = [HA] + [A^-]$ et $C = [B] + [BH^+]$

Ces équations sont simplifiées (l'acide et la base sont très peu dissociés). On néglige $[A^-]$

devant $[HA]$ et $[BH^+]$ devant $[B]$ on obtient les 2 équations : $C \approx [HA]$ et $C \approx [B]$

Donc $K_a = [H_3O^+]^2 / C$ et $K_b = [OH^-]^2 / C$

$[H_3O^+] = (K_a C)^{1/2}$ et $[OH^-] = (K_b C)^{1/2}$

$pH = \frac{1}{2} (pK_a - \log C)$ et $pOH = \frac{1}{2} (pK_b - \log C)$

$\rightarrow pH = 14 - \frac{1}{2} (pK_b - \log C)$

Avec $pK_a = -\log K_a$ et $pK_b = -\log K_b$

Exemples :

1- Acide formique HCOOH : $K_a = 2 \times 10^{-4}$ et $C = 10^{-1}$

$pH = \frac{1}{2} (-\log 2 \times 10^{-4} - \log 10^{-1}) \rightarrow pH = 2,35$ donc $[H_3O^+] = 10^{-2,35}$

2- Ammoniac NH_3 : $K_b = 2 \times 10^{-5}$ et $C = 10^{-1}$

$pOH = \frac{1}{2} (-\log 2 \times 10^{-5} - \log 10^{-1}) \rightarrow pOH = 2,85 \rightarrow pH = 11,15.$

II-7-2- Mesure de pH

Méthodes électroniques :

$E = E^\circ + RT/nf \log [Ox] / [Red]$ Dans le cas du système $H^+ / \frac{1}{2} H_2$

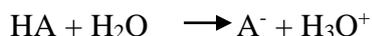
Sous la pression atmosphérique nous avons cette équation : $E = RT/f \log [H^+]$

$[H^+] = [H_3O^+]$ à $25^\circ C$ soit $298^\circ K$

$E = 0,059 \log [H_3O^+] \rightarrow E = -0,059 pH$

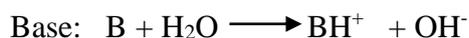
II-7-3- Neutralisation d'un acide par une base et inversement

La Rx de neutralisation est :



Nous allons étudier la neutralisation par la détermination de pH du mélange acide-base.

Exemple: acide et base forts: La dissociation est totale



Les concentrations (en mol/l) et les volumes (en l) avant le mélange C_1 et V_1 de l'acide. C_2 et V_2 pour la base. Après mélange $V_T = V_1 + V_2$

Donc on a : C_1V_1 moles de H_3O^+ et C_2V_2 moles de OH^-

*Si : $C_1V_1 < C_2V_2$: C_1V_1 moles H_3O^+ sont neutralisées par C_1V_1 moles OH^- il reste en excès $(C_2V_2 - C_1V_1)$ moles OH^-

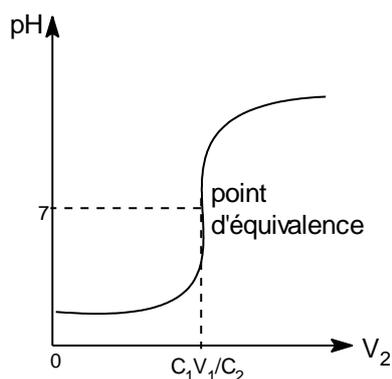
$$[\text{OH}^-] = (C_2V_2 - C_1V_1) / (V_1 + V_2) \rightarrow \text{pOH} = -\log (C_2V_2 - C_1V_1) / (V_1 + V_2)$$

$$\text{pH} = 14 + \log (C_2V_2 - C_1V_1) / (V_1 + V_2)$$

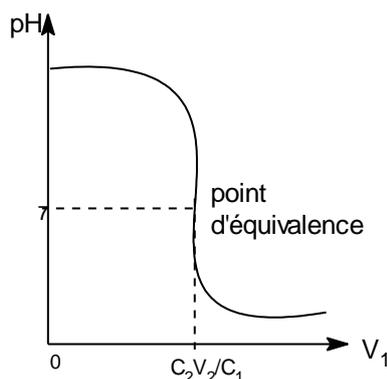
*Si : $C_1V_1 = C_2V_2$: la neutralisation est totale (l'équilibre) le pH est neutres (le pH de l'eau pure): $\text{pH} = \text{pOH} = 7$ (Donc : $V_2 = C_1V_1 / C_2$ et $V_1 = C_2V_2 / C_1$)

*Si : $C_1V_1 > C_2V_2$, les ions H_3O^+ sont en excès, il reste $(C_1V_1 - C_2V_2)$ moles H_3O^+

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = (C_1V_1 - C_2V_2) / (V_1 + V_2) \rightarrow \text{pH} = -\log (C_1V_1 - C_2V_2) / (V_1 + V_2)$$



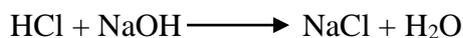
« Neutralisation d'un acide par une base »



« Neutralisation d'une base par un acide »

Exemples :

*Neutralisation de HCl en solution 0,1 N par NaOH en solution 0,05 N.



*Neutralisation de KOH en solution 0,1 N par HNO₃ en solution 0,05 N



III- Equilibres ioniques oxydoréduction

III-1- Oxydation et réduction

Est un transfert d'électrons, un oxydant est un réactif capable de provoquer une oxydation (recevoir d'une autre espèce 1 ou plusieurs e^-), un réducteur est un réactif capable de provoquer une réduction (céder à une autre espèce un ou plusieurs e^-)

Oxydation : perte d'électrons (la charge augmente avec l'augmentation du n.o)

Réduction : gain d'électrons (la charge diminue) avec la diminution de n.o

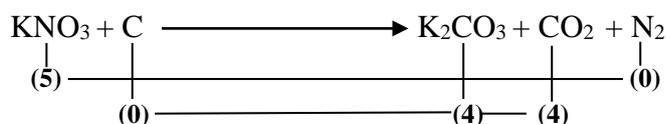
Pour alléger l'écriture, on désignera la forme réduite par « red » et la forme oxydée par « ox » en appelant n, le nombre d'électrons transférés :



III-2- Nombre d'oxydation d'un élément : charge de l'élément (n.o)

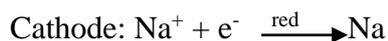
Exemple :

		nombre d'oxydation
NaCl	{ Na ⁺	+1
	{ Cl ⁻	-1
CO	{ C ²⁺	+2
	{ O ⁻²	-2
K ⁺ MnO ₄	Mn ⁺⁷	+7

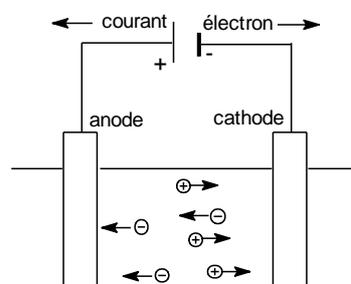


III-3- Réaction d'électrolyse: (dans le cas des Rx ioniques)

Est une réaction d'oxydo-réduction, en présence d'un champ électrique. A chaque électrode a lieu une demi-réaction:

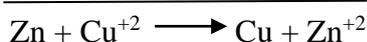
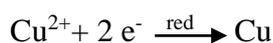


On obtient une transformation inverse de l'évolution naturelle (grâce à l'énergie électrique).



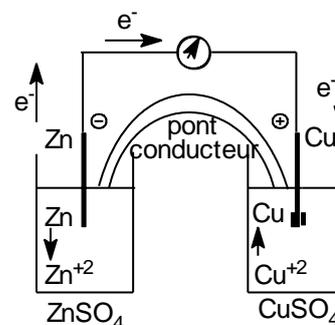
III-4- Piles électrochimiques : (Pile DANIELL)

Le pont conducteur va circuler les ions SO_4^{2-} vers la solution de Zn^{+2} et les ions Zn^{+2} vers la solution de Cu^{+2}



La représentation d'une pile électrochimique est :

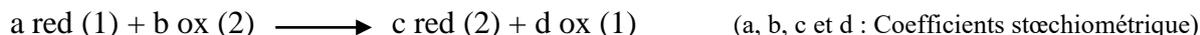
- métal/ions en solution // ions en solution/métal⁺



anode - Zn / Zn⁺² // Cu⁺² / Cu + cathode

III-5- Potentiel d'électrode

Equation de NERNST : Considérons l'équilibre d'oxydoréduction :



Pour déterminer ΔG l'enthalpie libre du système, on suppose que les 2 systèmes forment une pile électrochimique de force électromotrice « ΔE » (f.e.m) : $\Delta G = - n F \Delta E$.

Dans les conditions standard : $\Delta G^\circ = - n F \Delta E^\circ$

n : nombre d'électrons transférés, F : le faraday et ΔE° : (f.e.m) standard de la pile

$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln K$ En divisant par $(-nF)$

Donc : $\Delta E = \Delta E^\circ + RT/nF \ln 1/K$ (Equation de **NERNST**)

Avec: $K = [\text{red 2}]^c [\text{ox 1}]^d / [\text{red (1)}]^a [\text{ox 2}]^b$

A l'équilibre: $\Delta G = 0 \leftrightarrow \Delta E = 0$

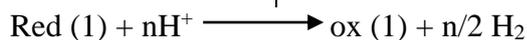
$$\Delta E^\circ = -RT/nF \ln 1/K \quad \Delta E^\circ = RT/nF \ln K$$

Le potentiel d'une électrode donnée dans les conditions standard est mesuré entre l'électrode et une électrode de référence (électrode hydrogène).

Les potentiels d'électrode sont désignés par E° .

Exemples :

Système ox/red	E° (Volts)
$\text{Li}^+ + 1e^- \longleftrightarrow \text{Li}$	-3,02
$\text{K}^+ + e^- \longleftrightarrow \text{K}$	-2,92
$\text{Ca}^{+2} + 2e^- \longleftrightarrow \text{Ca}$	-2,87
$2\text{H}^+ + 2e^- \longleftrightarrow \text{H}_2$	00
$\text{Cu}^{+2} + 2e^- \longleftrightarrow \text{Cu}$	+0,34



$$\Delta E = \Delta E^\circ + RT/nF \log [\text{ox1}] [\text{H}_2]^{n/2} / [\text{red (1)}] [\text{H}^+]^n$$

$$\Delta E = \Delta E^\circ + RT/nF \log [\text{ox1}] / [\text{red 1}]$$

Dans les conditions standards : $[\text{H}_2]$ et $[\text{H}^+]$ égales à l'unité.

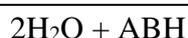
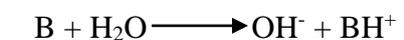
Exemples :

Système ox/red	E
Li^+ / Li	$-3,02 + RT/F \log [\text{Li}^+]$
$\text{Ca}^{+2} / \text{Ca}$	$-2,87 + RT/2F \log [\text{Ca}^{+2}]$
$1/2 \text{ Br}_2 / \text{Br}^-$	$1,07 + RT/F \log 1/[\text{Br}^-]$

IV- Equilibre de précipitation: solubilité et produit de solubilité

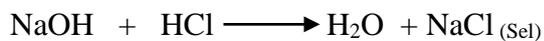
IV-1- Définition

A partir des ions H_3O^+ et OH^- nous l'avons vu, la formation de l'eau dans la neutralisation de l'acide HA et la base B.



Par évaporation de la solution, il se dépose un solide A^-BH^+ (quelque fois hydraté) de structure ionique. Ce solide est appelé sel.

Exemples :



Dans l'étude des sels en solution on distinguera :

IV-2- Les sels solubles (hydrolyse)

La dissolution d'un sel dans l'eau détruit l'édifice cristallin et libère les ions :

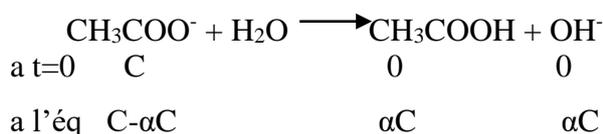


*Si : HA et B sont forts, A^- et BH^+ (conjugués) sont forts (neutre).

*Si : HA et B sont faibles, A^- et BH^+ sont également faibles.

Un sel est plus hydrolysé que sa concentration est plus faible.

Exemple: CH_3COONa



$$K = \alpha^2 C^2 / (C (1 - \alpha))$$

* Si $\alpha \ll 1$ $K = \alpha^2 C^2 / C \rightarrow \alpha = (K/C)^{1/2}$

C diminue \rightarrow α augmente : donc le sel est plus hydrolysé.

* Si α n'est pas négligeable : $\alpha^2 / (1 - \alpha) = K/C$ C diminue \rightarrow α augmente

Un sel est plus hydrolysé que l'acide HA (ou la base B) est plus faible.

Exemple : l'acétate de sodium $NaCH_3CO_2$ (K_{a1}) plus hydrolysé que la formate de sodium $NaHCO_2$ (K_{a2}). $K_{a1} = 1,8 \times 10^{-5}$ et $K_{a2} = 1,8 \times 10^{-4}$

IV-3- Les sels peu solubles

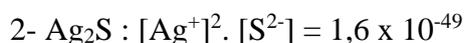
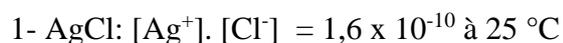
Produit de solubilité

La dissolution du sel peu soluble arrive un moment où la solution devient saturée. Toute addition supplémentaire reste à l'état solide; elle précipite (seul une très faible concentration passe à l'état dissous) en solution aqueuse: $MA^-(s) \longrightarrow M^+_{aq} + A^-_{aq}$

La loi d'action de masse a cet équilibre s'écrit: $K_S = [M^+].[A^-]$

K_S : produit de solubilité.

Exemple :



Plus le sel est soluble, plus K_S est grand.

La solubilité :

On peut caractériser un sel peu soluble par son produit de solubilité K_s , on peut aussi le caractériser par sa solubilité S .

S : est la masse de sel dissous par litre de solution saturée.

$$\begin{aligned} * \text{AgCl: } S &= 1,8 \times 10^{-3} \text{ g} \\ [\text{Ag}^+] &= [\text{Cl}^-] = S/M = 1,8 \times 10^{-3} / 143,5 \\ &= 1,26 \times 10^{-5} \\ K_s &= (S/M)^2 \end{aligned}$$

M : la masse moléculaire de AgCl

$$\begin{aligned} * \text{Mg(OH)}_2 &\rightleftharpoons \text{Mg}^{2+} + 2\text{OH}^- \quad [\text{Mg}^{2+}] = \frac{1}{2} [\text{OH}^-] \\ K_s &= [\text{Mg}^{2+}] [\text{OH}^-]^2 = (S/M) (2S/M)^2 = 4S^3/M^3 \rightarrow S = M \cdot (K_s/4)^{1/3} \end{aligned}$$

IV-4- Déplacement de l'équilibre de solubilité**Effet d'ion commun**

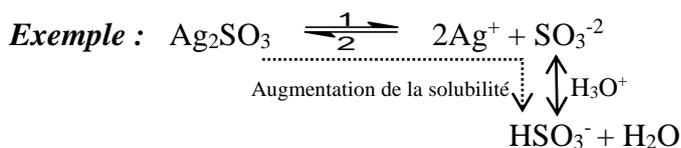
Effet d'ion commun diminue la solubilité: si on introduit dans la solution une substance libérant des ions, l'équilibre se déplace dans le sens de précipitation de sel.



Si on introduit dans la solution une substance libérant des ions Ag^+ (AgNO_3), l'équilibre se déplace dans le sens 2, on observe le même déplacement par introduction des ions Cl^- , la solubilité diminue. Inversement, si on élimine de la solution saturée de AgCl , des ions Cl^- ou des ions Ag^+ , le déplacement s'effectue dans le sens 1. La solubilité du sel augmente.

Effet de pH

La solubilité des sels d'acides faible augmente quand le pH diminue, ces sels deviennent solubles dans les acides forts.



L'ion SO_3^{-2} , conjugué de HSO_3^- , est basique. En milieu acide fort, il donne la réaction directe de l'équilibre : $\text{SO}_3^{-2} + \text{H}_3\text{O}^+ \rightleftharpoons \text{HSO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$

Chapitre II: La cinétique chimique

I- Objet de la cinétique

L'étude de la thermodynamique nous renseigne sur la possibilité (ou l'impossibilité) de telle ou telle réaction de se produire à une température donnée.

L'objet de la cinétique chimique est l'étude de l'évolution au cours du temps d'une réaction chimique thermodynamiquement possible.

On peut diviser les réactions chimiques en deux catégories :

- Celles qui sont instantanées : les réactifs sont consommés très rapidement (acido-basiques, les Rx de précipitations).
- Celles dont l'évolution est lente : Les réactifs ne sont consommés qu'au bout d'un certain temps (de l'ordre de la seconde, m, h) (Synthèse d'eau, la Rx d'estérification).

II- Les facteurs de la cinétique

Ce sont les paramètres dont dépend la loi d'évolution du système réactionnel ;

- concentration C (la loi de Van't Hoff : $v = K [A]^a [B]^b$ )
- température : T (loi d'Arrhénius)
- catalyseur.

III- Notions de vitesse de réaction

Une réaction n'est pas un phénomène instantané. C'est un processus qui se déroule dans le temps, et qui a une durée. A tout moment de son déroulement, des molécules de réactifs disparaissent et des molécules de produits se forment.

III-1- Vitesse moyenne- vitesse instantanée

Pour étudier l'évolution d'un système chimique au cours du temps, il faut pouvoir mesurer la quantité du produit **P** formé pendant un intervalle de temps donné :

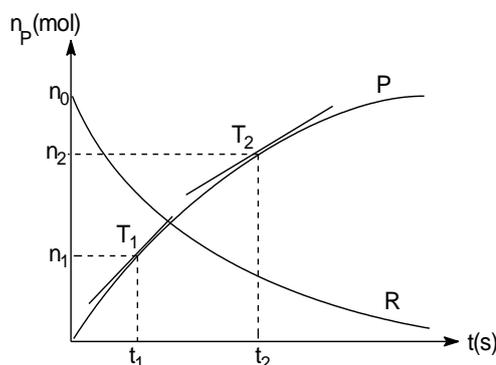
- Si la quantité de **P** produite est n_1 à l'instant t_1 et n_2 à l'instant t_2 , la vitesse moyenne v_m définie par :

$$v_m = (n_2 - n_1) / (t_2 - t_1)$$

La vitesse instantanée v_i , à un instant t est égale lorsque $(t_2 - t_1) \rightarrow 0$:

$$v_i = dn / dt = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} (n_2 - n_1) / (t_2 - t_1)$$

v_i et v_m expriment en mol/s ou mol /min, h etc



(Fig-1) : variation en fonction du t de la quantité d'un produit P formé ou de la quantité non consommée d'un réactif R

Les vitesses instantanées à l'instant t_1 et t_2 sont définies respectivement par la pente des deux tangentes à la courbe T_1 et T_2 .

III-2- Vitesse de variation de la concentration d'une espèce chimique

On appelle vitesse d'une réaction la variation de concentration des réactifs ou des produits par unité de temps. On a la réaction chimique :



Les réactifs sont les corps du premier membre A et B, Les produits sont les corps C et D. Les quantités des réactifs diminuent au cours de temps, au contraire pour les produits.

a, b, c et d : sont les coefficients stœchiométriques.

La stœchiométrie de la Rx montre que s'il disparaît « a » mol de A et « b » mol de B, il apparaît « c » mol de C et « d » mol de D donc la variation de concentration est proportionnelle au coefficient stœchiométrique.

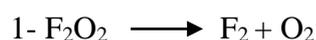
- On définit la vitesse d'une réaction par la variation de concentration molaires on (mol/l) en fonction des « t ».

$$v_R = -d[A] / a dt = -d[B] / b dt = d [C] / c dt = d [D] / d dt$$

donc
$$v_R = v(A) / a = v(B) / b = v(C) / c = v(D) / d$$

On peut dire que $v(A)$ et $v(B)$ sont des vitesses de transformation et $v(C)$ et $v(D)$, des vitesses de formation.

Exemple :



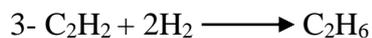
Le réactif disparaît à la même vitesse que se forment les produits

$$v = -d [F_2O_2] / dt = d [F_2] / dt = d [O_2] / dt$$



$$v = - d [NO_2] / 2dt = d [NO] / 2dt = d [O_2] / dt$$

$$d [NO_2] / dt = d [NO] / dt = 2d [O_2] / dt$$



Le dihydrogène est consommé deux fois plus rapidement que l'acétylène :

$$v = d [C_2H_6] / dt = -d [C_2H_2] / dt = -d [H_2] / 2 dt$$

Dans le cas où le mélange réactionnel est gazeux ou constitué d'une seule phase liquide parfaitement agitée : On parle de réactions homogènes.

IV- Cinétique formelle (la loi de vitesse et l'ordre d'une réaction)

L'objet de cette partie est l'étude mathématique des relations entre les concentrations et le temps t.

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

$$v = K [A]^\alpha [B]^\beta \dots \dots \dots (*)$$



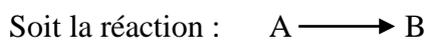
La relation (*) appelée loi de vitesse qui traduit la décroissance de la vitesse avec la concentration des réactifs. Parfois on observe une influence de la concentration des produits sur la vitesse de réaction.

K : Coefficient de vitesse (dépend de la température, caractéristique de chaque Rx).

$-\alpha, \beta$ etc ... : Ordres partiels de la réaction respectivement par rapport à chaque réactif A, B, etc ... Ils peuvent être entiers ou fractionnés, positifs, nuls ou négatifs.

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

1-Réaction d'ordre 0

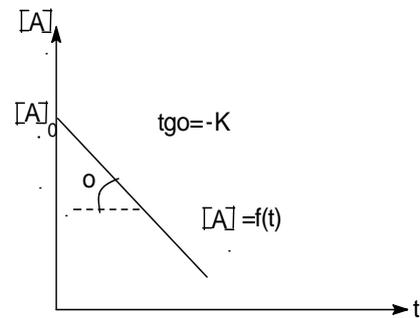


$$v = -d[A]/dt = d[B]/dt = K[A]^0 = K$$

v est constante et K s'exprime en $\text{mol.l}^{-1}.\text{S}^{-1}$

$$d[A] = -K dt \rightarrow \int_{[A]_0}^{[A]} d[A] = -K \int_0^t dt$$

$$\boxed{[A] = [A]_0 - Kt}$$



Temps de demi-réaction :

$$t = T_{1/2} \rightarrow [A] = [A]_0 / 2$$

$$[A]_0 / 2 = [A]_0 - K T_{1/2} \rightarrow \boxed{T_{1/2} = [A]_0 / 2K}$$

$K \equiv \text{mol.l}^{-1}.\text{S}^{-1}$ $T_{1/2}$ est proportionnel avec $[A]_0$

2-Réaction d'ordre 1 (un)

Ecrivons une réaction d'ordre 1 sous la forme :



$$v = K [A] = -d [A] / dt$$

en séparant les variables, il vient :

$$d [A] / [A] = -K dt$$

$$\int_{[A]_0}^{[A]} d[A] / [A] = -K \int_0^t dt$$

$$\ln [A] - \ln [A]_0 = -Kt \dots \dots (*)$$

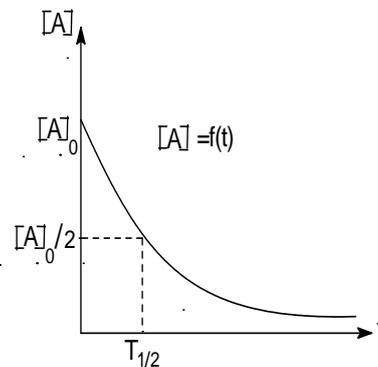
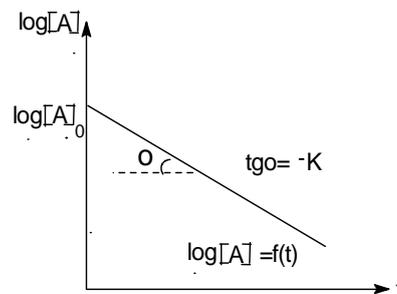
$[A]_0$: concentration initiale en A

$$(*) \rightarrow \boxed{[A] = [A]_0 e^{-Kt}}$$

$K \equiv \text{S}^{-1}$ (s'exprime en S^{-1})

Temps de demi-Réaction :

Est le temps au bout duquel a disparu la moitié du réactif



$$[A]_0 / 2 = [A]_0 e^{-Kt_{1/2}} \rightarrow \boxed{T_{1/2} = \ln 2 / K}$$

$T_{1/2}$ est indépendant de $[A]_0$ c'est une propriété caractéristique d'une cinétique du premier ordre.

3- Réaction d'ordre 2 :

L'action d'un corps A sur un corps B est souvent une réaction d'ordre 2 :



$$v = -d[A] / dt = -d[B] / dt = K [A] [B]$$

Nous supposons, pour simplifier qu'à $t = 0$: $[A]_0 = [B]_0$

et à t_{qlq} : $[A] = [B]$

Puisque $\alpha = \beta$ donc :

$$-d[A] / dt = K [A]^2 \rightarrow -d[A] / [A]^2 = K dt$$

$$\int_{[A]_0}^{[A]} -d[A] / [A]^2 = K \int_0^t dt$$

$$\boxed{1/[A] = 1/[A]_0 + Kt}$$

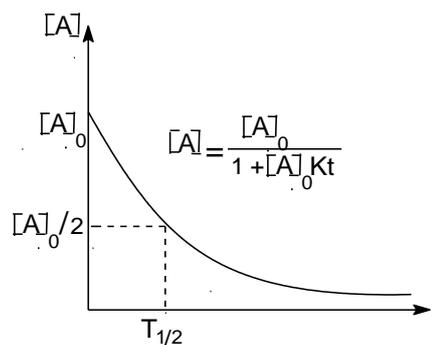
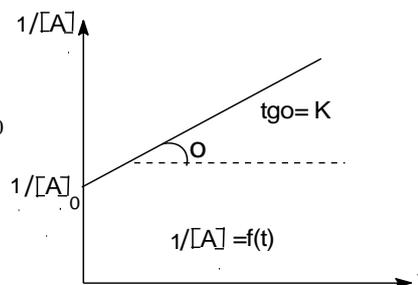
$$[A] = [A]_0 / (1 + [A]_0 Kt)$$

$$K \equiv \text{mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{s}^{-1}$$

Temps de demi-réaction :

$$\boxed{T_{1/2} = 1 / K [A]_0}$$

$T_{1/2}$ est inversement proportionnel avec $[A]_0$



4-Cas général, Réaction d'ordre n :

Une Rx du $n^{\text{ième}}$ ordre par rapport à l'un des réactifs A obéit à la loi de vitesse :

$$v = -d[A] / dt = K [A]^n$$

$$d[A] / [A]^n = -K dt$$

$$\int_{[A]_0}^{[A]} [A]^{-n} d[A] = -K \int_0^t dt$$

$$(-1/n-1) \cdot [A]^{1-n} - [A]_0^{1-n} = -Kt$$

$$(1/n-1) \cdot ([A]^{1-n} - [A]_0^{1-n}) = Kt \text{ avec } n \neq 1$$

$$\boxed{\frac{1}{[A]^{n-1}} = \frac{1}{[A]_0^{n-1}} + (n-1)Kt}$$

$$T_{1/2} = \frac{(2^{n-1} - 1)}{(n-1)K} \frac{1}{[A]_0^{n-1}}$$

$$K \equiv \text{mol}^{1-n} \cdot \text{l}^{n-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

$T_{1/2} [A]_0^{n-1} = (2^{n-1} - 1) / K(n-1)$ est une constante.

V- Cinétique expérimentale : Détermination de l'ordre

V-1- Méthode analytique

Des essais successifs à température constante permettent d'obtenir différentes valeurs de [A] pour différents temps t :

t	t ₀
[A]	[A] ₀

La courbe [A] = f (t) : est une droite ou bien hyperbole ?

V-2- Méthode graphique

On cherche la fonction de [A] qui varie linéairement avec le temps.

Equation de la droite	Ordre de la réaction
[A] = f (t)	0
Log [A] = f (t)	1
1/[A] = f (t)	2
:	:
:	:

V-3- Méthode des temps de demi-réaction

La fonction T_{1/2} = f ([A]) permet de conclure rapidement « n » :

[A] ₀
T _{1/2}

-T_{1/2} ne varie pas avec [A]₀ : ordre 1

-[A]₀ T_{1/2} = constante : ordre 2

-[A]₀ⁿ⁻¹ T_{1/2} = constante : ordre n (n ≥ 3)

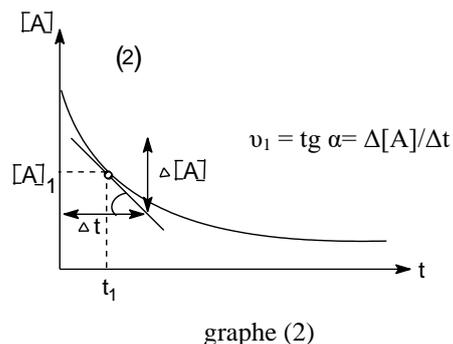
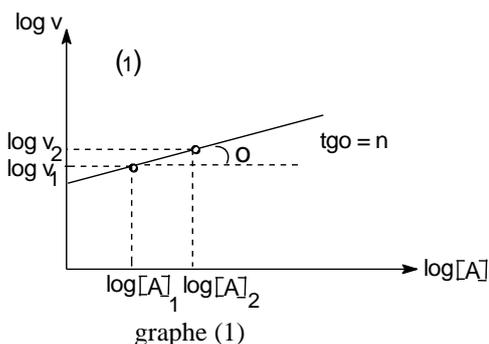
-T_{1/2} proportionnel avec [A]₀ : ordre 0

V-4- Utilisation de la loi de vitesse différentielle: (Von't Hoff)

$v = K [A]^n \rightarrow$ on peut aussi écrire: $\ln [v] = \ln [K] + n \ln [A]$

En traçant le graphe (1) : $\ln [v] = f (\ln [A])$ l'ordre « n » est la pente de cette droite.

La détermination graphique des vitesses v₁, v₂, v_n aux instants t₁, t₂,t_n est fait par la pente de la tangente à la courbe (2): [A] = f (t) (vitesse instantanée)



Chapitre III : Thermodynamique chimique

I- Etat, fonctions d'état

Un système est caractérisé par son état, l'état est décrit par les valeurs : Les fonctions d'état (Les variations de cette grandeurs ne dépend que des états initial et final).

Les fonctions d'état ne sont pas indépendantes, elles sont reliées par des équations, appelés équations d'état.

En appliquant au gaz parfaits l'équation d'état : $Pv = nRT$

P : pression, v : volume, T : température

R : la constante de gaz parfait, n : nombre de moles de gaz

En peut calculer : $C = n/V = P/RT$

C : la concentration

$R = 8,31 \text{ Joules. K}^{-1} \cdot \text{mole}^{-1}$ ou : $R \approx 2 \text{ calories. K}^{-1} \cdot \text{mole}^{-1}$

K : KELVIN, $T(\text{°K}) = T(\text{°C}) + 273$

II- Enoncé du premier principe

Lors de toute transformation, il y a conservation de l'énergie. Dans le cas des systèmes thermodynamiques fermés, il s'énonce de la manière suivante :

« Au cours d'une transformation quelconque d'un système fermé, la variation de son énergie est égale à la quantité d'énergie échangée avec le milieu extérieur, sous forme de chaleur et sous forme de travail. »

II-1- L'énergie interne

On pourra caractériser un système par son énergie interne (U) et l'évolution du système par la variation de cette énergie (ΔU).

L'énergie interne comprend à plusieurs termes tels que les énergies cinétiques et potentielles des molécules et de leurs constituants : $\Delta U = U_1 - U_2$

U_1 et U_2 étant les énergies internes initiale et finale du système.

-énergie cédée au milieu extérieur : $\Delta U < 0$

-énergie gagnée par le système : $\Delta U > 0$.

$$\Delta U = w + Q$$

-W : est la partie de l'énergie qui correspond au travail échangé avec le milieu extérieur. Le travail n'est pas une fonction d'état mais un mode de transfert ordonné d'énergie entre le milieu extérieur et le système.

$-Q$: est la quantité d'énergie mise en jeu sous forme de chaleur. Elle est transmise essentiellement par trois processus d'échange thermique : conduction thermique, convection, rayonnement.

$-\Delta U$, w et Q s'expriment en Joule, Soit la calorie : $1 \text{ Cal} = 4,185 \text{ J}$

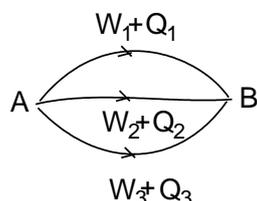
$$dw = -Pdv \rightarrow w = -\int Pdv$$

Remarque :

1- l'égalité entre U_1 et U_2 résulte de l'identité des états initial et final dans un cycle : $\Delta U = 0 = w + Q$.

2- la quantité $(w + Q)$ ne dépend pas du chemin suivi mais seulement de l'état initial et final :

$$w_1 + Q_1 = w_2 + Q_2 = w_3 + Q_3 = U_B - U_A$$



II-2- Applications aux réactions chimiques

La réaction chimique est une évolution de la matière entre un état initial (les réactifs) et un état final (les produits). Les Rx chimiques ont lieu soit dans une enceinte fermée (volume constant), soit sous la pression atmosphérique (pression constante). Les états initial et final sont supposés être à la même température.

a- Rx à volume constant (isochore)

Au cours d'une Rx à volume constant ΔU s'écrit : $U_2 - U_1 = \Delta U = w + Q_v$

Q_v : la chaleur de Rx à volume constant

$$W = -\int Pdv = 0 \quad \text{puisque} \quad dv = 0$$

$$Q_v = U_2 - U_1 = \int nC_v dT$$

Elle ne dépend que des états initial et final.

b- Rx à pression constante (isobare)

De la même façon nous aurons : $U_2 - U_1 = w + Q_p$

Q_p : la chaleur échangée à pression constante

$$w = -\int_{v_1}^{v_2} P dv = P v_1 - P v_2$$

$$U_2 - U_1 = (P v_1 - P v_2) + Q_p \quad \text{et} \quad Q_p = (U_2 - U_1) - (P v_1 - P v_2).$$

$$Q_p = (U_2 + P v_2) - (U_1 + P v_1).$$

Définissons une nouvelle fonction d'état: $\boxed{H = U + P v}$ et $Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H$
 $\Delta H = \int nC_p dT$

ΔH : la variation d'enthalpie du système ou de réaction (elle ne dépend que des états initial et final).

Remarque : il y a deux autres types de transformation :

1- transformation isotherme: $T = \text{constante} \rightarrow dT = 0$ et : $dU = 0 \rightarrow U = \text{constante}$.

2- transformation adiabatique: s'il n'y a pas d'échange de la chaleur entre le système et le milieu extérieur :

$$dQ = 0 \rightarrow dU = dw = -Pdv$$

Loi de Joule : L'énergie interne d'un gaz parfait ne dépend que de la température.

II-3- Relation entre Q_v et Q_p

Considérons à température donnée, deux évolutions d'un système, l'une à pression constante ($U_1 \rightarrow U_2$) l'autre à volume constante ($U_1 \rightarrow U'_2$). Donc $U_2 \approx U'_2$;

$$Q_p = H_2 - H_1 = (U_2 - Pv_1) - (U_1 + Pv_2)$$

$$= (U_2 - U_1) + P(v_2 - v_1)$$

$$Q_p = Q_v + P(v_2 - v_1)$$

Remarque : Les volumes des substances condensées (liquides ou solides) sont très inférieurs à ceux des substances à l'état gazeux.

En appliquant la loi de gaz parfaits aux états initial et final, on a :

$$Pv_1 = n_1RT \text{ et } Pv_2 = n_2RT$$

n_1, n_2 : Les nombres de moles gazeuses initiales et finales.

$$Q_p = Q_v + P(v_2 - v_1) \text{ ou } Q_p = Q_v + (n_2 - n_1)RT$$

L'unité dans (SI) est le Joule

Exemple :



$$Q_p = Q_v + (n_2 - n_1)RT$$

$$n_2 = 1 \text{ mole et } n_1 = 1 + 1/2 = 3/2 \text{ moles et } T = 25 + 273 = 298 \text{ K}$$

$$Q_p = Q_v + (1 - 1,5) \cdot 2 \cdot 298$$

$$Q_v = -58 \cdot 10^3 - (-298) = -57,702 \text{ cal}$$

Remarque:

$\Delta H < 0$: la Rx exothermique, le système cède de la chaleur au milieu extérieur, ΔH diminue.

$\Delta H > 0$: Rx endothermique, le système reçoit de la chaleur du milieu extérieur, ΔH augmente.

II-4- Enthalpies de formation

1- l'enthalpie de formation d'un corps composé est l'enthalpie de sa réaction de synthèse sous la pression atmosphérique.

On dit enthalpie standard de formation lorsque le corps formé et de départ sont dans leur état normalisé ou état standard, on écrit : ΔH_T° .

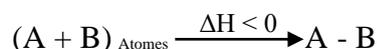
Exemple:

Composés	ΔH_{298° (Kcal, mol ⁻¹)
H ₂ O (g)	-57,8
H ₂ O (l)	-68,3
HCl (g)	-22,1

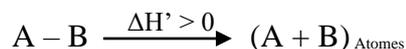
L'enthalpie de formation d'un corps simple dans son état standard est nulle.

L'enthalpie standard d'une réaction se calcule à partir de l'enthalpie standard de formation.

2- Un composé formé de molécules diatomiques A-B :

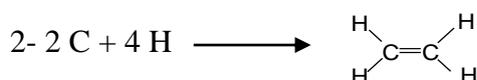


L'enthalpie ΔH_{A-B} de cette réaction est appelée enthalpie de formation de la liaison A-B.



$\Delta H' = -\Delta H$ (l'enthalpie de rupture)

Exemples :



$$\Delta H_R = \Delta H_{C=C} + 4 \Delta H_{C-H} \quad \Delta H_R = -145 + 4(-98) = -539 \text{ Kcal}$$

II-5- Calcul des enthalpies de Rx : La loi de HESS

L'enthalpie de la Rx est la somme des enthalpies des Rx et transformations intermédiaires.

Soit la Rx: $A \longrightarrow B \dots\dots\dots (\Delta H)$

Supposons connue les enthalpies des réactions intermédiaires :

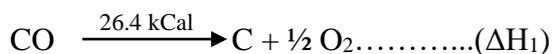


Donc : $\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2$

Exemples:



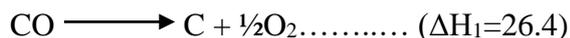
Peut être considérée comme la somme des deux Rx :



$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 = -67,7 \text{ kcal.}$$



Les Rx intermédiaires :



$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 = - 9,9 \text{ kcal}$$

Remarques:

1- $\Delta H_1 = - \Delta H_{\text{formation}} (\text{CO})$

$$\Delta H_2 = - \Delta H_{\text{formation}} (\text{H}_2\text{O})$$

$$\Delta H_3 = \Delta H_{\text{formation}} (\text{CO}_2)$$

Donc l'enthalpie d'une Rx est la différence des enthalpies de formation des composés du second membre et des enthalpies de formations des composés de premier membre.

2- Une enthalpie standard de réaction peut déterminer indirectement par l'une ou l'autre des relations suivantes :

$$\Delta H^\circ_R = \sum \Delta H^\circ_{\text{produits}} - \sum \Delta H^\circ_{\text{réactifs}} \quad \text{ou} \quad \Delta H^\circ_R = \sum \Delta H^\circ_{\text{liaisons formées}} - \sum \Delta H^\circ_{\text{liaisons rompues}}$$

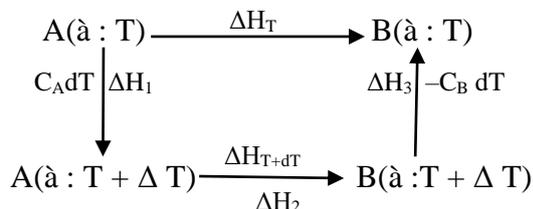
II-6- Variation de l'enthalpie de réaction avec la température : Loi de KIRCHHOFF

Considérons la Rx chimique : $\text{A} \longrightarrow \text{B}$ (A et B représente une ou plusieurs substances)

Soit ΔH_T l'enthalpie de Rx à la température T et $\Delta H_{T+\Delta T}$ l'enthalpie de Rx à la température $T+\Delta T$.

* le passage direct de A à B : $(T) = \Delta H_T$

* le passage indirect : il comprend 3 étapes:



C_A : la quantité de chaleur nécessaire pour élever la T des substances A (La capacité calorifique de A).

C_B : la capacité calorifique de B.

Donc : $\Delta H_T = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3$

$$\Delta H_T = C_A dT + \Delta H_{T+dT} - C_B dT \quad \Delta H_{T+dT} = \Delta H_T + (C_B - C_A) dT$$

$$d(\Delta H) = (C_B - C_A) dT$$

Soit : $\boxed{d(\Delta H) / dT = (C_B - C_A)}$ La loi de KIRCHHOFF

$C_B - C_A$: la différence entre les capacités calorifique des composés du second membre et de premier membre de la Rx.

La chaleur molaire : $Q = n C \Delta T$

Exemple:

Quelles est la valeur de l'enthalpie ΔH_{1300} à 1300°K ?

Les chaleurs massiques des gazes : H_2 , O_2 et H_2O sont : 3.5, 0.22 et 0.49 cal.g⁻¹.

Donc : $C_B = 18 \times 0,49 = 8,8 \text{ cal}$ et $C_A = 2 \times 3,5 + 16 \times 0,22 = 10,5$

D'où : $C_B - C_A = -1,7$.

$$d(\Delta H) / dT = C_B - C_A$$

$${}_{300}^{1300} \int d(\Delta H) = \int (C_B - C_A) dT$$

$$\Delta H_{1300} = \Delta H_{300} + (-1,7) {}_{300}^{1300} \int dT$$

$$\Delta H_{1300} = -59,5 \cdot 10^3 \text{ cal}$$

III- Enoncé du second principe

Le premier principe est un principe de conservation de l'énergie. Le second principe est un principe d'évolution, il stipule que toute transformation réelle s'effectue avec augmentation du désordre global (système + milieu extérieur); le désordre étant mesuré par l'entropie.

III-1- Définitions de l'entropie

Toute transformation d'un système thermodynamique s'effectue avec augmentation de l'entropie globale incluant l'entropie du système et du milieu extérieur. On dit encore qu'il y a création d'entropie: $\Delta S_{\text{global}} = S_{\text{creation}} = \Delta S_{\text{syst}} + \Delta S_{\text{ext}} \geq 0$

Entropie : le rapport Q/T (où Q est la quantité de chaleur échangée par un système à la température T) correspond, en thermodynamique classique, à la variation d'une fonction d'état qu'il a appelée entropie, S et dont l'unité est le joule par kelvin (J/K).

La thermodynamique statistique a ensuite fourni un nouvel éclairage à cette grandeur physique: elle mesure le degré de désordre d'un système au niveau microscopique. Plus l'entropie du système est élevée, moins ses éléments sont ordonnés, liés entre eux, capables de produire des effets mécaniques,

- ΔS_{sys} peut diminuer mais cela signifie que ΔS_{ext} augmente de façon plus importante ; le bilan entropique étant positif ou nul si la transformation est réversible.

III-2- Le système isolé

Un système est dit isolé s'il n'échange pas d'énergie avec le milieu extérieur, l'énergie d'un système isolé est constante. Un système isolé qui a subi une évolution ne peut plus revenir à son état initial.

- L'entropie d'un système isolé ne peut qu'augmenter ou rester constante puisqu'il n'y a pas d'échange de chaleur avec le milieu extérieur.

III-3- Transformation réversible

Est une transformation quasistatique susceptible d'être inversée à la suite d'une modification progressive des contraintes extérieures.

Cette transformation représente en effet, le cas limite d'une transformation réelle. C'est donc un modèle idéal de transformation.

III-4- Transformations irréversibles

Les transformations réelles sont irréversibles à cause de phénomènes dissipatifs. Le système ne peut jamais spontanément, revenir en arrière. L'énergie perdue par le système sous forme de chaleur contribue à l'augmentation du désordre global.

III-5- Entropie standard de quelques éléments

Exemples	S_{298° Cal.mol ⁻¹ .K ⁻¹
C _(graphite)	0,6
C _(diamant)	1,36
H ₂ O _(l)	16,7
Hg	18,2
CO _(g)	47,3

III-6- Entropie d'une réaction chimique

On a la Rx : A \longrightarrow B L'entropie de la Rx est : $\Delta S_R = S_B - S_A$

S_A et S_B : l'entropie absolue des composés du premier et seconde membre.

$\Delta S > 0$: La Rx évolue (naturelle)

$\Delta S = 0$: La Rx stoppe (l'équilibre)

$\Delta S < 0$: C'est la Rx inverse qui est naturelle

Exemple :



$$\Delta S_{298^\circ} = S_{298^\circ}(\text{CO}_2) - S_{298^\circ}(\text{CO}) - \frac{1}{2} S_{298^\circ}(\text{O}_2) \quad \text{donc} \quad \Delta S_{298^\circ} = -20.7 \text{ Cal.K}^{-1}$$

III-7- Définitions de l'enthalpie libre

L'enthalpie libre est la différence entre l'enthalpie et le produit de l'entropie par la température :

$$G = H - TS$$

L'enthalpie libre est une fonction d'état sa variation s'écrit :

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

T : température de l'expérience

III-8- Application aux réactions chimiques

Nous supposons que la Rx a lieu à température et pression constante.

A \longrightarrow B On peut déduire : $\Delta G = G_B - G_A$

$\Delta G < 0$: la réaction est probable

$\Delta G = 0$: les corps A et les corps B sont à l'équilibre

$\Delta G > 0$: c'est la réaction B \longrightarrow A qui est probable.

Remarques:

1- Les Rx probables: les Rx exothermiques $\text{C}_4\text{H}_{10} + 13/2 \text{O}_2 \longrightarrow 4 \text{CO}_2 + 5 \text{H}_2\text{O}$
molécules complexes molécules simples

2- Les Rx improbables: les Rx endothermiques

3- ΔG° : l'enthalpie libre standard à T= 298° K : $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ$

L'enthalpie libre des corps simples est nulle à l'état standard.

4- $\text{CO} + 1/2 \text{O}_2 \xrightarrow{\Delta G ?} \text{CO}_2$

$\text{CO} \xrightarrow{-\Delta G_{\text{CO}}} \text{C} + 1/2 \text{O}_2$

$\text{C} + \text{O}_2 \xrightarrow{\Delta G_{\text{CO}_2}} \text{CO}_2$

$\Delta G^\circ_{298} = -\Delta G_{\text{CO}} + \Delta G_{\text{CO}_2} = -68,8 \text{ Kcal}$ Cette réaction est donc probable à 298 K.

III-9-Energie libre

A volume constant, une étude semblable est possible au lieu de : $G = H - TS$

On définit la fonction F dérivée de l'énergie interne : $F = U - TS$

F est appelée énergie libre.

Chapitre IV: Chimie Minérale

I-Hydrogène

L'hydrogène existe en très faible quantité dans l'air (0.01 % en volume), mais les fumées de volcan en contiennent jusqu'à 25%, il constitue 1/9 du poids de l'eau. Il existe également dans les étoiles, les nébuleuses et l'atmosphère du soleil.

I-1- Position dans la classification

Premier élément du tableau périodique, possède la structure la plus simple avec un noyau de charge +1 et un électron orbital. La tendance de l'hydrogène à perdre son électron est faible et il tend plutôt à l'accoupler pour former une liaison covalente.

La structure atomique, la dimension extrêmement petite de l'atome et la faible électronégativité, ces propriétés uniques expliquent la difficulté de trouver pour l'hydrogène une place dans le tableau (différent de groupe I et de groupe VII).

I-2- Isotope de l'hydrogène

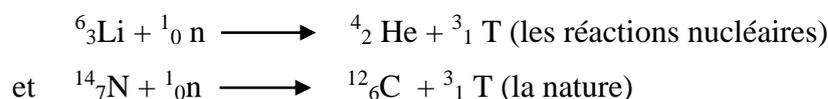
On connaît 3 isotopes de l'hydrogène : ^1H , ^2H ou ^2D (deutérium) et ^3H ou ^3T (tritium). Les différences considérables de masse entraînent des différences beaucoup plus grandes dans les propriétés physiques, pour les propriétés chimiques les seules différences sont : les constantes d'équilibres et les vitesses des réactions. L'hydrogène ordinaire contient : 99.98 % ^1H et 0.016% de ^2D .

I-3- Propriétés physiques

L'hydrogène est le plus léger de toutes les gazes (1 litre à 0°C et 760 mmHg pèse 0.089 g) contrairement aux autres gazes, il s'échauffe par la détente. Il diffuse très facilement à travers les parois des récipients même métalliques.

L'hydrogène est un assez bon conducteur de chaleur et très peu soluble dans l'eau : 20 cm³ par 1000 cm³ (10°C sous 760mmHg) mais il est plus soluble dans l'alcool. L'hydrogène liquéfié constitue un liquide très mobile bouillant à -252.7 °C. A -259°C, l'hydrogène liquide se solidifie. L'hydrogène a une chaleur spécifique C_p très importante pour un gaz: $C_p = 3.4 \text{ cal.g}^{-1}$.

On sépare ^2D et sescomposantes par des électrolyses répétées de l'eau, l'eau s'enrichit en D_2O jusqu'à l'obtention d'eau lourde et pure. Le tritium ^3T est instable et ne se trouve que dans la proportion $1/10^7$ (r/r) ^1H , il est obtenu suivant des réactions nucléaires connues :



I-4- L'hydrogène moléculaire

C'est le plus léger des gaz communs, incolore, inodore, très soluble dans l'eau et peu abondant sur terre. On le prépare en grandes quantités par l'électrolyse de l'eau ou l'hydroxyde de Sodium.

-Brûle dans l'air pour former l'eau.

-Il explose avec l'oxygène et les halogènes.

-La molécule H_2 très stable se tend à se dissocier aux températures ordinaires :



Car cette réaction est très endothermique, la durée de vie de l'hydrogène atomique est inférieure à une demi-seconde.

I-5- Propriétés chimiques

Selon les cas, l'hydrogène forme des composés covalents ou des composés ioniques.

Le potentiel d'ionisation : $H \longrightarrow H^+$ est 13.6 eV

L'affinité électronique de l'hydrogène est assez faible : 0.65 eV. L'ion H^- ne se formera qu'en présence de corps très électropositif (les métaux alcalins par exemple) et la liaison sera de type ionique : $Li^+ H^-$

I-6- Les hydrures

Les combinaisons hydrogénées ou hydrures sont de trois types essentiels.

a- Hydrures ioniques ou salins : (réseaux ioniques)

Ils ne se forment qu'avec des éléments de très faible électronégativité capable de donner des électrons à l'hydrogène (métaux alcalins) du groupe I et les métaux du groupe II (LiH , NaH , CaH_2 ...).

b- Hydrures covalents

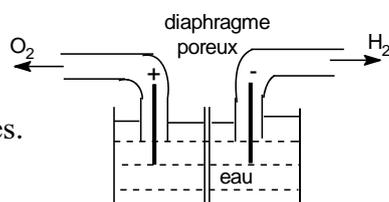
Ils sont formés par les éléments d'électronégativité élevée (éléments du bloc P), leur réseau est moléculaire (liaison H ou de van der Waals). Ces hydrures se rencontrent avec les éléments suivants : par exemple groupe III (B_2H_6 , $(AlH_3)_n$) groupe VII : HF , HBr

c- Hydrures métalliques ou interstitiels

Ils sont formés par les autres éléments de la classification (métaux de transition du bloc d et Be, Mg de bloc S). L'hydrogène semble occuper des positions interstitielles du réseau métallique. Les hydrures des éléments du bloc f (lanthanides et actinides) sont plus difficiles à classer ($LaH_{2,76}$, $CeH_{2,67}$ ).

I-7- Obtention de l'Hydrogène

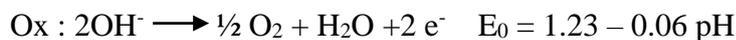
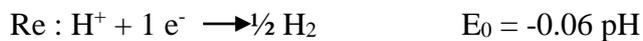
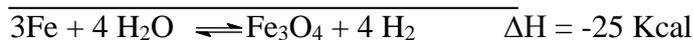
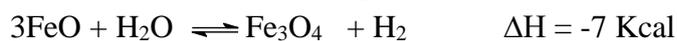
La matière première utilisée : l'eau et les hydrocarbures.



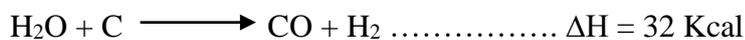
a- électrolyse de l'eau

Elle exige l'addition d'un agent conducteur (acide ...) et des électrodes de platine, il se forme de l'hydrogène dans les cellules d'électrolyse du chlorure de Sodium.

Le potentiel nécessaire = 1.23

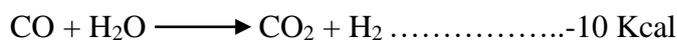
**b- Réduction de l'eau par le Fer : à T > 57 °C**

La réaction est faiblement exothermique

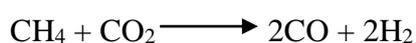
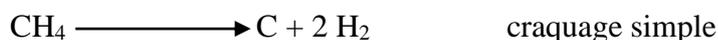
c- Réduction par le carbone: La réaction endothermique :

Sur un lit de coke chauffé au rouge par une combustion partielle préalable, on envoie de la vapeur qu'on remplace par l'air.

Est parfois on procède à la conversion du CO en CO₂ ;

**d- Craquage des carbones**

Un craquage du gaz naturel ou des carbones du pétrole :

**e- Préparation au laboratoire**

L'hydrogène peut être préparé par attaque du zinc avec l'acide sulfurique ou par hydrolithe (hydrolyse de l'hydrure de calcium) : $\text{CaH}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{H}_2$

L'industrie livre l'hydrogène en tube d'acier sous pression de 150 kg/Cm².

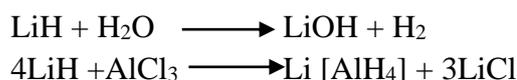
II- Les métaux Alcalins

Les éléments du groupe I possède tous sur leur couche externe un seul électron S dans une orbitale sphérique (2S¹, 3S¹....., 7S¹). Ces éléments sont spécifiquement des métaux monovalents, très réactifs, qui donnent des composés ioniques incolores.

II-1- Propriétés chimiques

Ils se ternissent rapidement à l'air pour former les oxydes ou peroxydes (les peroxydes contiennent l'ion $[-O-O-]^{-2}$): Li_2O , Na_2O_2 , MO_2 . La réaction avec H_2 devient de plus en plus violente avec libération de H_2 . Les oxydes M_2O sont fortement basiques, donnant des bases fortes par l'action de l'eau: $LiOH$ (les bases les plus fortes connues très solubles dans l'eau).

Les métaux forment des hydrures ioniques ou salins (M^+ , H^-). Ces hydrures libèrent H_2 à l'anode par électrolyse et aussi par action de l'eau :



L'hydruure double d'Al et de Li réducteur employé en chimie organique.

II-2- Solubilité et hydratation

Tous les sels simples sont solubles dans l'eau, alors que Li^+ étant l'ion le plus petit devrait être meilleur conducteur que les autres ions (Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , CS^+). Presque tous les sels de lithium et de nombreux sels de sodium sont hydratés.

II-3- Halogénures

Les chlorures alcalins $LiCl$, $NaCl$, KCl possèdent une structure cubique à faces centrées, le nombre de coordination de $RbCl$ peut être soit 6 (type $NaCl$) soit 8 comme $CsCl$ (structure cubique centrée).

II-4- Propriétés physiques

Ce sont les atomes de ce groupe qui sont les plus gros dans chaque période. Les électrons externes étant éloignés du noyau, leur extraction est relativement aisée et les potentiels d'ionisation sont peu élevés. Irradiées par la lumière, ces éléments peuvent émettre des électrons (Cs et K dans les cellules photoélectrique). Les valeurs des électronégativités sont très faibles (ce qui entraîne la formation des liaisons ioniques).

Les points de fusion et d'ébullition sont très faibles et diminuent quand la dimension augmente. Le point de fusion de lithium est assez différent des autres, les ions de ces métaux possèdent les configurations des gazes inertes, ils sont incolores, tous les composés du groupe I sont blancs :

Symbole	Densité	P.I : Potentiel D'ionisation (ev)	P.F Point de fusion	Abondance dans la Croûte terrestre
Li	0.54	5.4	181	65
Na	0.97	5.1	98	28300
K	0.86	4.3	63	25900

II-5- Extraction des métaux

Etant les réducteurs chimiques les plus forts que l'on connaisse. Tous les éléments ont été isolés par électrolyse classique d'un halogénure fondu, avec l'addition d'une «impureté» qui abaisse le point de fusion (électrolyse de NaCl avec addition de CaCl₂).

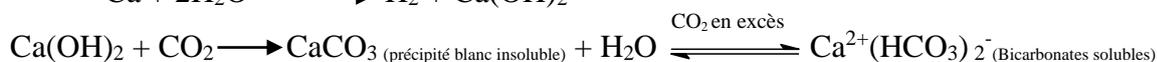
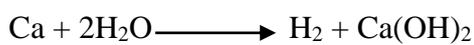
III- Métaux alcalino-terreux

Tous les éléments du groupe II possèdent deux électrons S dans leur orbitale externe (2S², 3S², 4S², 7S²), typiquement divalents, ce sont des métaux très réactifs incolores et moins basiques que ceux du groupe I.

Le Be est difficile à extraire le Mg et Ca classé parmi les sept éléments les plus connus de la croûte terrestre. Sr et Ba existent en minerais concentrés. Le Ra est extrêmement rare et radioactif. Les atomes sont gros, mais plus petits que les éléments correspondants du groupe I. Ces composés sont hydrolysés plus fortement que ceux du groupe I (MgCl₂.6 H₂O, CaCl₂.6 H₂O.....)

III-1- Propriétés chimiques

Réagissent avec l'eau, donnant l'hydrogène et les hydrures (sauf le Be) :



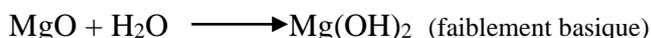
L'eau de chaux utilisée dans la détection du dioxyde de carbone.

Ces éléments donnent des oxydes ioniques MO (par combustion dans l'oxygène) :



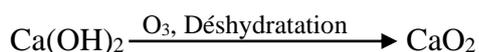
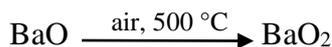
Ces oxydes possèdent la structure cristalline du type NaCl (sauf BeO du type Wurtzite ZnS)

Le BeO se dissout dans les acides en donnant des sels (insolubles dans l'eau) et dans les bases en donnant les béryllates, Ca(OH)₂ est une base assez forte :



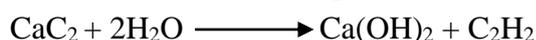
La facilité de formation des peroxydes augmente avec les dimensions (BaO₂, SrO₂, CaO₂).

Ces peroxydes sont des solides ioniques blancs (peuvent être considérées comme des sels).



Les hydrures MH₂ de tous ces éléments (sauf Be) se forment par combinaison directe.

Avec les halogènes, tous les éléments forment MX₂. Les éléments alcalino-terreux brûlent dans l'azote avec formation des nitrures M₃N₂.



Ils ne s'obtiennent pas facilement par réduction chimique, car ce sont des réducteurs forts et qui donnent des carbures. A cause de leur réaction avec H₂O l'électrolyse n'est pas utilisable, on peut obtenir tous les métaux par électrolyse de leurs chlorures fondus avec addition de NaCl (qui abaisse les points de fusion).

Le Be extrait par l'intermédiaire de son complexe Na₂[BeF₄], le Be entre dans la composition de divers alliages ainsi que le Mg (un métal industriel important) :



Le Sr, Ba et Mg s'obtiennent par réduction de leurs oxydes avec l'aluminium.

III-2- Propriétés physiques

Les métaux alcalino-terreux sont plus denses et plus dure que les métaux du groupe I, avec des points de fusion plus élevés.

Le premier potentiel d'ionisation est plus grand qu'au groupe I, et l'énergie requise pour arracher un deuxième électron est presque double de celle nécessaire pour le premier.

Le Be diffère des autres métaux du groupe à cause de sa petitesse et de son électronégativité comparativement élevée :

Symbole	Abondance (dans la croûte terrestre) ppm	Densité	P.I (Potentiel d'ionisation) ev	
			1 ^{er}	2 ^{ème}
Be	6	1.8	9, 3	18.2
Mg	20900	1.7	7.6	15.0
Ca	36300	1.6	6.1	11.9

IV- L'oxygène, l'ozone et les peroxydes

IV-1- L'oxygène

Etat naturel

L'oxygène existe à l'état libre dans l'air (20.65 %), combiné dans l'eau et dans une foule de roches sous forme d'oxydes, de silicates de carbonates. Il est le plus abondant des éléments de la lithosphère (50% en poids). L'oxygène 16 est accompagné des isotopes 18 (0.2% en volume) et 17 (0.04%). Des isotopes artificiels ont été préparés : 14, 15 et 19.

Propriétés physiques

Gaz incolore (densité 1.1050 par rapport à l'air) l'oxygène peut se liquéfier et solidifier. Liquide ou solide l'oxygène est bleu pâle. Peu soluble dans l'eau (49 cm³/ l à 0° sous 1atm), l'oxygène se dissout dans certains solvants (dans l'argent fondu).

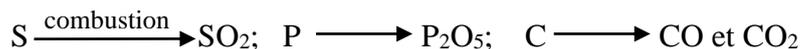
Affinité électronique	Densité du solide g/cm ³	T _F °C	T _{Eb} °C	Energie d'ionisation
-7.28 ev	1.27	-218.9	-183.0	13.61 ev

A température $>$ à 1200°C l'oxygène se dissocie en atomes par une réaction endothermique : $\text{O}_2 \longrightarrow 2\text{O}^{\cdot} \dots \dots \dots \Delta H = 117 \text{ KCal.mol}^{-1}$

On peut réaliser la dissociation de l'oxygène par des décharges électriques ou par voie photochimique (rayons UV).

Propriétés chimiques (O_2)

Tous les corps simples se combinent directement à l'oxygène (sauf les halogènes, l'or et le platine) à condition d'amorcer la réaction.



La respiration de l'homme et celle des animaux est une combustion lente. Le poumon humain à une surface totale de l'ordre de 400 m^2 où s'effectue le contact de l'oxygène et du sang (l'hémoglobine est transformée en oxyhémoglobine) (600g en 24h) = 450 l d'oxygène ou 2250 l d'air).

L'oxydation des métaux à une importance considérable en pratique, il se produit une couche oxydée superficielle.

Préparation de l'oxygène

L'industrie livre le gaz d'oxygène en tubes d'acier sous une pression de 150 kg/Cm^2 à partir de la distillation de l'air liquide. On utilise également l'électrolyse de l'eau, les peroxydes de Na ou de R ou de Ba donnent avec l'eau de l'eau oxygénée dont la décomposition en milieu alcalin fournit de l'oxygène :



L'oxydation exige parfois la présence d'un catalyseur, l'exemple le plus important dans l'industrie est celui du passage de SO_2 à SO_3 : $\text{SO}_2 + 1/2 \text{O}_2 \longrightarrow \text{SO}_3$

Tous les éléments (sauf les gaz rares) donnent des combinaisons avec l'oxygène ou oxydes.

IV-2- L'ozone

Le terme ozone vient du grec OZO : sentir et c'est en effet par son odeur très particulière. La formation de l'ozone résulte d'un équilibre :



Cette réaction est favorisée avec l'augmentation de P et T.

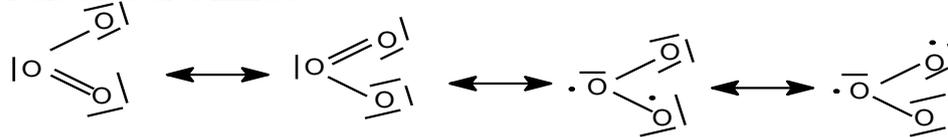
T($^{\circ}$ K)	1000	1500	2500
% O_3 (en vol)	$5 \cdot 10^{-10}$	$1,7 \cdot 10^{-7}$	$1,13 \cdot 10^{-5}$

Propriétés physiques

Il existe plusieurs sortes d'ozone mais la combinaison $[\text{O}_3]$ est la plus fréquente. Sa densité théorique est 1,656 (soit 1,5 fois celle de O_2). L'ozone bout à -112°C sous pression ordinaire et forme un liquide de bleu indigo, se solidifiant à -250°C en cristaux violet-noir.

Il est très soluble dans l'eau : 700 cm³ par litre (dans les conditions normales) ce qui est un avantage mis à profit pour la stérilisation de l'eau.

La molécule non linéaire, la distance des centres des atomes d'oxygène est 1,28 Å avec un angle de 116° (O-O : 1,46 Å et O = O : 1,10 Å). Il y a donc une mésomérie entre plusieurs structures limites.

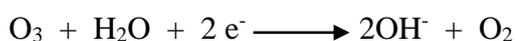


Propriétés Chimiques

L'ozone est un des oxydants les plus puissants en milieu acide :



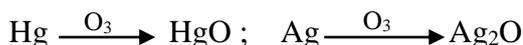
En solution alcaline la réaction s'écrit



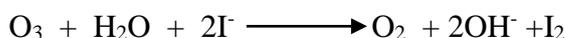
Les oxydants les plus puissants pourront former de l'ozone :



L'ozone oxyde les métaux à froid (sauf l'or et le platine) :



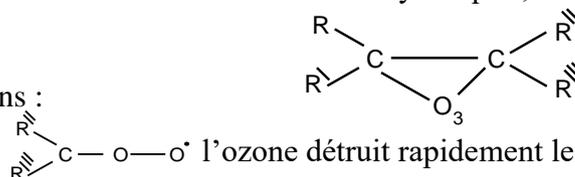
Et avec l'iodure de potassium le milieu devient alcalin :



En chimie organique, l'ozone se fixe sur les doubles liaisons éthyléniques, en formant un composé du type :

Qui peut subir diverses transformations :

Une cétone \longrightarrow radical peroxyde



l'ozone détruit rapidement le caoutchouc

Utilisation

Comme agent de stérilisation de l'air ou de l'eau grâce à son action sur les microorganismes.

Peroxydes et les peroxyortes

On les obtient par combinaison des métaux alcalins ou alcalino-terreux dans l'oxygène (Li_2O_2 , Na_2O_2 , K_2O_2 , MgO_2 BaO_2), le plus courant est Na_2O_2 qui contient comme impureté environ 10%, le superoxyde NaO_2 . Le peroxyde de Baryme est obtenu par chauffage de l'oxyde BaO dans l'air ou dans l'oxygène vers 400°C. Les peroxydes donnent, au contact de l'eau, de l'eau oxygénée qui se décompose spontanément ou en présence d'ions Cu^{++} , avec dégagement d'oxygène :



V- Groupes des halogènes: Fluor –Chlore –Brome –Iode -Astate

V-1- Les atomes

Leur numéro atomique Z est inférieur d'une unité à celui du gaz rare suivant. Les halogènes auront donc une très forte tendance à capter un électron (former un ion X^-).

- On connaît par exemple les composés : ICl , ICl_3 , IF_5 , IF_7 et les anions complexes XO^- , XO_2^- , XO_3^- , XO_4^- , dont certains sont partiellement stables.

-Le fluor ($Z=9$) ne dispose pas de cases quantiques d, il ne peut donc former qu'une seule covalence les autres halogènes peuvent disposer respectivement des cases 3d, 4d, etc.

V-2- Propriétés physiques

On notera que le fluor, le plus électronégatif des éléments, présente une affinité électronique inférieure à celle du chlore malgré la faible énergie de dissociation :

	Rayon ionique (X^-) \AA°	Energie d'ionisation (ev)	Affinité électronique (ev)	Chaleur de dissociation (Kcal) X_2	F ($^\circ\text{C}$)	Eb ($^\circ\text{C}$)
${}_9\text{F}$	1,36	17,4	3,74	38	-233	-188
${}_{17}\text{Cl}$	1,81	13,0	4,02	58	-102	-35
${}_{38}\text{Br}$	1,95	11,8	3,78	46	-7	59
${}_{53}\text{I}$	2,16	10,4	3,44	36	113	183

Les potentiels d'ionisation sont très élevés (on ne connaît pas les ions F^+ ou Cl^+) mais il existe des ions I^+ et I^{3+}) donc Z augmente, l'énergie d'ionisation diminue.

Les molécules X_2 se dissocient en atomes avec une facilité croissante quant Z augmente : $X_2 \longrightarrow 2X$

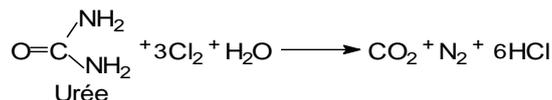
Tous les halogènes sont colorés même à l'état de vapeur, les solutions d'iode présentent des couleurs différentes selon la constante diélectrique du solvant (brune des alcools, l'éthane, Violettes dans le benzène).

V-3- Propriétés chimiques

Les halogènes, chlore et brome et à un moindre degré l'iode sont des corps très dangereux, à manipuler avec précaution. Ils sont très toxiques, irritent les muqueuses et les voies respiratoires, le brome détruit la peau.

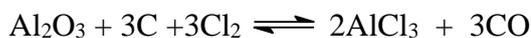
Les halogènes se combinent directement avec la plupart des éléments, sauf N_2 , O_2 et C (des fois par voie indirecte). Les combinaisons avec l' H_2 ont, en solution aqueuse et un caractère acide. Les métaux sont attaqués, mais l'halogénure formé peut avoir un effet protecteur et limite l'attaque.

Parmi les réactions les plus classiques on peut citer :



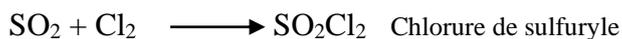
Le rôle du chlore comme désinfectant par destruction des dérivés ammoniacaux.

Sur les hydrocarbures et l'oxyde métallique, il se produit une réaction équilibrée.



AlCl_3 et FeCl_3 chlorures anhydres

Sur les composés oxygénés :



Action de l'eau : $\text{X}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{HX} + 1/2\text{O}_2$ (oxydation de l'eau)

Degré d'oxydation 0

-1



Degré d'oxydation 0

-1

+1

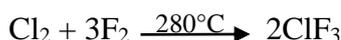
Le pouvoir oxydant des halogènes se manifeste par exemple dans les transformations suivantes :



De nombreux corps organiques, notamment certains colorants sont également détruits.

Les halogènes utilisés pour : blanchiment, désinfection, stérilisation et synthèses organiques.

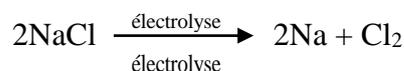
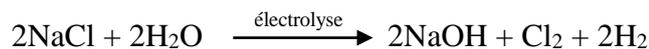
Combinaisons des halogènes entre eux ou inter halogène : il est possible d'obtenir un grand nombre de ces combinaisons en chauffant des proportions convenables :



V-4- Obtention

La principale source de fluor est le minerai de spath-fluor, CaF_2 . Le fluor est alors obtenu par électrolyse d'un mélange de KHF_2 et HF à 100°C .

Le chlore s'obtient par électrolyse des solutions aqueuses de chlorures ou des chlorures fondus, il est aussi un sous-produit dans la fabrication de la soude et du sodium métallique :



On utilise le chlore en grande quantité comme agent de blanchiment et dans la purification de l'eau dont il détruit les bactéries. Parmi ses nombreux autres usages industriels, il faut noter la fabrication de chlorure de polyvinyle.

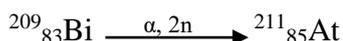
Le Brome a été obtenu par électrolyse de ses sels. On le retire actuellement de l'eau de mer :



L'iode est obtenu à partir du salpêtre du Chili, lequel est surtout formé de KNO_3 , mais contient aussi des traces d'iodate et periodate de potassium KIO_3 :



L'astate n'a pas été obtenu à l'état naturel, mais de façon synthétique, en bombardant du Bismuth par des particules α de haute énergie :



Cet élément se désintègre par capture d'électron et par émission α (avec une période de demi-vie égale à 7 heures et demi).

VI- Le Soufre, Sélénium et le Tellure

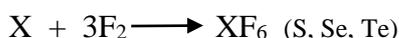
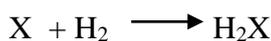
VI-1- Propriétés communes

La formule générale est: $n\text{S}^2$, np^4 faisant apparaître un déficit de deux électrons (de covalence 2). Cependant l'existence de doublets libres permet la tetracoodinence.

Ces éléments présentent de très grandes analogies entre eux : ils brûlent dans l'air conduisant aux oxydes volatiles : SO_2 , $\text{SeO}_2(\text{g})$, $\text{Te}_2\text{O}(\text{s})$, $\text{TeO}_2(\text{s})$.

Les métaux sont attaqués à des températures variables et forment par exemples, les sulfures FeS , CuS . Le soufre et le Sélénium se dissolvent dans les solutions aqueuses de sulfures ou sélénium.

VI-2- Réactions générales

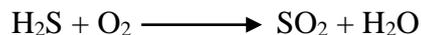


On connaît de nombreux oxydes dérivés de S, Se et Te mais seuls sont importants ceux de type XO_2 et XO_3 (on connaît TeO et ion PoO_3).

VI-3- Le soufre

Etat naturel

Existant à l'état natif, le soufre présent dans l'acide sulfurique, les sulfures métalliques sont également très répandus: FeS (pyrite), ZnS (blende)...., et constituent des minerais métalliques et des sources de soufre. Les fumées de volcans renferment du gaz sulfureux, le pétrole, le charbon, le gaz naturel contiennent très souvent du soufre sous diverses formes.

Extraction du soufre**Propriétés physico-chimiques**

Le soufre possède aussi deux formes cristallines communes, la forme α ou rhombique stable à température ambiante, et la forme β ou monoclinique, stable au-dessus de 95,5 °C, une troisième forme instable et connue sous le nom de soufre en gel (traitement de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ par HCl).

Le soufre cède facilement des électrons en s'oxydant et réagissant comme réducteur. Il peut lui-même être réduit en H_2S et alors présente un caractère oxydant.

VI-4- Hydrogène sulfuré H_2S et sulfures $\text{Me}^{\text{II}}\text{S}$

L'hydrogène sulfuré se rencontre dans quelques eaux minérales dans les gazes de volcans, il se forme dans la réaction d'équilibre :



Pratiquement à 600°C, à pression ordinaire, la réaction est totale en présence de pierre réduction de Barytine: $\text{BaSO}_4 + 2\text{C} \longrightarrow 2\text{CO}_2 + \text{BaS}$

Action d'un acide sur le sulfure de Baryum : $\text{BaS} + 2\text{HCl} \longrightarrow \text{BaCl}_2 + \text{H}_2\text{S}$

L'hydrogène sulfuré est un gaz incolore à odeur très caractéristique, très toxique. H_2S brûle dans l'air en donnant:

