

الفرع الإقليمي سطات

Cycle de Qualification du corps enseignant

Section Secondaire

Spécialité : Physique Chimie

Polycopié de cours

Module

Renforcement des Acquis de Base en Chimie 2

Chimie des Solutions

Préparé par : **TAOUFIK Mohamed**

Novembre 2022

Avant - propos

Ce polycopié est un support pédagogique de cours de chimie des solutions aqueuses. Il est destiné aux professeurs stagiaires de la filière physique chimie relevant du CRMEF Casablanca Settat ; Annexe provinciale Settat. Son objectif est d'aider les professeurs stagiaires à adopter une méthode systématique lui permettant d'appliquer ses connaissances aux équilibres chimiques en solutions aqueuses.

Le deuxième chapitre est consacré à l'étude des équilibres acido-basiques en solutions aqueuse. Il porte principalement, sur la détermination de pH des solutions basée sur un choix judicieux d'approximations simplificatrices et l'étude des courbes de titrage.

Le troisième chapitre traite les équilibres de précipitation – dissolution, les conditions thermodynamiques de leurs réalisations et les réactions compétitives ou successives pouvant avoir lieu dans la même solution.

Le quatrième chapitre est une introduction à l'étude des systèmes électrochimiques. Son objectif est d'aborder les aspects essentiels des réactions d'oxydo-réduction : aspect thermodynamique, application de la loi de Nernst, détermination des constantes d'équilibre...

Sommaire

Chapitre I : Généralités sur les solutions aqueuses

I - Description d'un système fermé en transformation chimique	1
I – 1 - États de la matière. Notion de transformation	1
I – 2 - Grandeurs extensives et intensives	2
I – 3 - Transformation d'un système chimique	3
II - Quotient de la réaction Q_r. Constante d'équilibre K	
II – 1 - Avancement de la réaction ξ	4
II – 2 - Le quotient de la réaction Q	4
II – 3 - La constante d'équilibre K	5
II – 4 - Critère de l'évolution	5
II – 5 – Quelques propriétés utiles de la constante d'équilibre K	5
III - L'eau et ses propriétés	6
IV - Réactions en solutions aqueuses	8
IV – 1 – Types de réactions	8
IV – 2 – Suivi cinétique d'une réaction	8

Chapitre II : Réactions acido-basiques

I – Définition	11
I – 1 – Définition d'Arrhenius	11
I – 2 – Définition de Bronsted	11
I – 3 – Couple acide – base conjugués	11
I – 4 – Force des acides et des bases	12
I – 5 – Constantes d'acidité et de basicité	12
I – 6 – Coefficient de dissociation d'un acide faible	15
II – Calcul du pH des solutions aqueuses	16
II – 1 – Cas d'un acide fort	16
II – 2 – Cas d'un acide faible	17
II – 3 – Cas d'une base forte	21
II – 4 – Cas d'une base faible	21
II – 5 – Cas d'un mélange d'un acide fort et d'un acide faible	23
II – 6 – Cas d'un mélange de deux acides faibles	23
III – Solutions tampons	29
III – 1 – Définition	30

III – 2 – Propriétés des solutions tampon	31
III – 3 – Préparation des solutions tampons	32
III – 4 – Calcul du Ph des solutions tampons	33
IV – Titrages acide – base	34
IV – 1 - Titrage d'un acide fort par une base forte	35
IV – 2 – Titrage d'un acide faible par une base forte	36

Chapitre III : Réactions de solubilité et de précipitation

I - Relation entre produit de solubilité et solubilité	37
I – 1 – Solubilité	38
I – 2 - Produit de solubilité	39
I – 3 - Relation solubilité - Produit de solubilité	40
I – 4 - Conditions de précipitation	41
II - Facteurs influençant la solubilité	42
II – 1 - Effet d'ions commun sur la solubilité	43
II – 2 - Effet du pH sur la solubilité	44
II – 3 - Effet de la température sur la solubilité	45
III - Réactions de complexation	46
III – 1 – Définition	47
III – 2 – Ligands	48
III – 3 - Formation des ions complexes	49
III – 4 - Equilibres de complexation	50

Chapitre IV : Réactions d'Oxydoréduction

I - Rappels et définitions	51
I – 1 – Définitions	52
I – 2 - Nombres d'oxydation (Degré d'oxydation)	53
I – 3 - Propriétés de nombre d'oxydation	54
II - Réactions d'oxydo-réduction	55
II – 1 - Équilibrage des demi- équations - bilan des réactions d'oxydo-réduction	56
III - Pile électrochimique - Pile DANIELL	57
III – 1 – Pile électrochimique	58
III – 2 – Pile Daniell	59
IV - Potentiel d'électrode - Équation de Nernst	60
IV - 1 - Potentiel d'électrode	61
IV – 2 - Equation de Nernst	62

IV – 3 - Prévision des réactions rédox	63
V - Facteurs influençant les potentiel rédox	45
V – 1 - Influence du pH	46
V – 2 - Influence de la précipitation	47
V – 3 - Influence de la complexation	48

Chapitre I : Généralités sur les solutions aqueuses

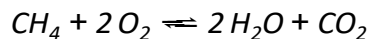
I - Description d'un système fermé en transformation chimique

I – 1 - États de la matière. Notion de transformation

- On rappelle que les trois états de la matière sont : solide, liquide et gaz.
- On appelle phase un état d'un corps à une température et pression données.
- On appelle transformation une évolution d'un système physicochimique d'un état d'équilibre vers un autre état d'équilibre.

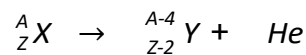
On distingue trois types de transformation :

- Transformation chimique : C'est une transformation au cours de laquelle il y a cassure de certaines liaisons et formation d'autres liaisons. *Exemple : oxydation du méthane :*



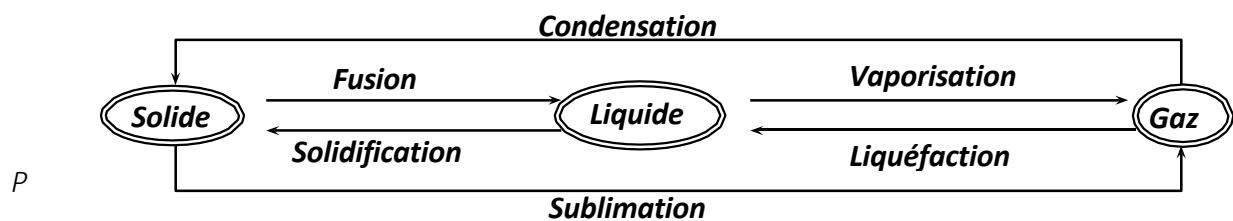
- Transformation nucléaire : C'est une transformation dans le noyau de l'atome.

Exemple :

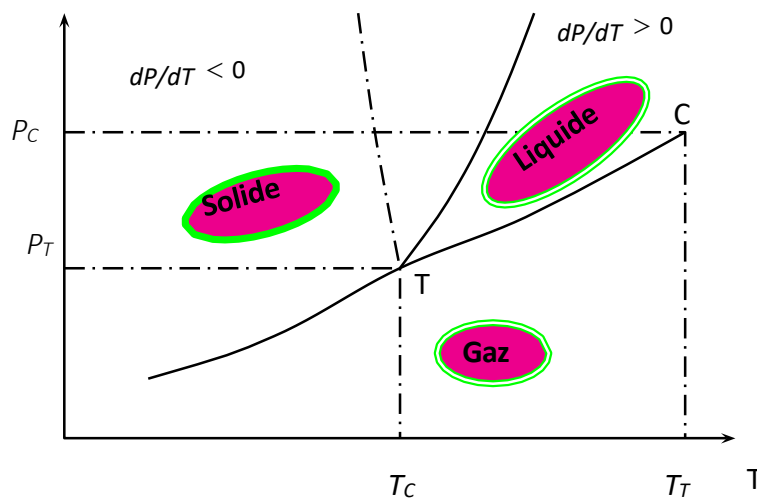


Transformation physique : C'est une transformation sans cassure de liaison entre les différents constituants du système physicochimique.

Exemple : changement des états de la matière



Dans le diagramme (P, T), on a :



T : point triple : coexistence des trois phases.

C : Point critique, Au-delà de T_c on ne peut pas distinguer les phases liquide et vapeur ; on parle de l'état fluide.

Exemple : pour l'eau :

$$\begin{array}{ll} T & T_T = 273,16 \text{ K} \\ & P_T = 613 \text{ Pa} \end{array} \quad , \quad \begin{array}{ll} C & T_C = 647,3 \text{ K} \\ & P_C = 22,1 \cdot 10^6 \text{ Pa} \end{array}$$

Pour tout changement d'état en diagramme (P,T) on a $dP/dT > 0$ sauf pour l'eau, germanium, silicium, bismuth et l'antimoine où pour l'équilibre (S-L) on a $dP/dT < 0$ (voir courbe précédente).

I – 2 - Grandeurs extensives et intensives

I – 2 – 1 - Définitions

Un système est dit :

- **Isolé** : s'il n'échange avec le milieu extérieur ni énergie ni matière.
- **Fermé** : s'il ne peut échanger avec le milieu extérieur que de l'énergie.
- **Ouvert** : s'il échange de la matière avec le milieu extérieur.
- **Homogène** : si toutes les variables thermodynamiques varient de manière continues (eau + sel avant la saturation).
- **Hétérogène** : certains paramètres varient de manière discontinus (exemple : eau + glace : variation de la masse volumique ρ).
- **Isotrope** : aucunes propriétés physiques ne dépendent de la direction (localement le système présente une symétrie sphérique).
- **Simple** : ne possède pas de propriétés magnétiques et diélectrique.

I – 2 – 2 - Grandeurs extensives

Une variable est dite extensive s'elle peut être définie pour le système entier ou une partie et qui dépend des dimensions du système, elles sont en général additives

Exemple : masse, volume, charge, le courant électrique, nombre de particule, longueur, surface, l'énergie,

$$\vec{p}, \vec{\sigma}, \dots$$

I – 2 – 3 - Grandeurs intensives

Une variable intensive est définie en chaque point du système (déduite d'une valeur moyenne) et elles ne sont pas additives.

Exemple : T, P, σ, ρ , l'indice de réfraction, concentration, pH, ...

I – 2 – 4 - Grandeurs intensives de composition d'une phase

Soit un système chimique (Σ) contenant les espèces A_i dont le nombre de moles est n_i . On définit :

- **Concentration molaire de l'espèce A_i par :**

$$C(A_i) = [A_i] = \frac{n(A_i)}{V} = \frac{n_i}{V}$$

Avec V le volume du système Σ . La concentration molaire est exprimée en mol/L

- **Fraction molaire par :**

$$x_i = x(A_i) = \frac{n(A_i)}{n_T} = \frac{n_i}{n_T}$$

Avec $n_T = \sum n_i$ le nombre de mole total du système Σ .

N.B : x_i sans unité

- **Pression partielle du gaz A_i**

Pour un mélange de gaz parfait, formé des gaz A_i :

$$P_i = \frac{n_i RT}{V}$$

T : la température absolue du système exprimé en kelvin (K)

R : la constante des gaz parfaits exprimé dans le système international par : J mol⁻¹ K⁻¹

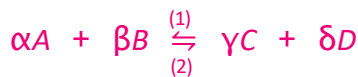
Remarque :

Comme $nT = \sum n_i$ alors $P = P_T = \sum P_i$

De même : $P_i = x_i P_T$ C'est la loi de Dalton

I – 3 - Transformation d'un système chimique

On modélise la transformation chimique entre les constituants A et B par une réaction chimique au cours de laquelle ils se forment les constituants C et D ; qu'on représente mathématiquement par :



Avec :

- ♦ A et B les réactifs.
- ♦ C et D les produits.
- ♦ α, β, γ et δ les coefficients stœchiométriques.
- ♦ (1) le sens direct et (2) le sens indirect.

Parfois on utilise l'écriture conventionnelle suivante :

Avec la convention :

- ▶ ν_i positif pour A_i produit.
- ▶ ν_i négatif pour A_i réactif.

$$\sum_{i=1}^N \nu_i A_i = 0$$

II - Quotient de la réaction Q_r , Constante d'équilibre K

II – 1 - Avancement de la réaction ξ

Soit la réaction : $\alpha A + \beta B \xrightleftharpoons[(2)]{(1)} \gamma C + \delta D$ (R)

Lorsque le système évolue pendant le temps dt , la quantité de matière varie.
prenons l'exemple suivant :

	αA	+	βB	$\xrightleftharpoons[(2)]{(1)}$	γC	+	δD
t_o	$n_A(t_o)$		$n_B(t_o)$		$n_C(t_o)$		$n_D(t_o)$
$t_o + dt$	$n_A(t_o + dt)$		$n_B(t_o + dt)$		$n_C(t_o + dt)$		$n_D(t_o + dt)$

- Si $n_{réactif}(t_o) < n_{réactif}(t_o + dt) \iff n_{produit}(t_o) > n_{produit}(t_o + dt) \implies$ sens indirect c'est à dire sens (2).
- Si $n_{réactif}(t_o) > n_{réactif}(t_o + dt) \iff n_{produit}(t_o) < n_{produit}(t_o + dt) \implies$ sens direct c'est à dire sens (1).
- On pose :

$$dn(X) = n_X(t_o + dt) - n_X(t_o)$$

La variation élémentaire de la quantité de matière de l'élément X , qui peut être positive ou négative.

On appelle l'avancement élémentaire $d\xi$ de la réaction la quantité

$$d\xi = \frac{1}{\nu} dn(X) \quad (\text{en mol})$$

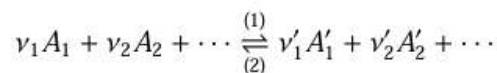
Avec $\nu > 0$ pour les produits et $\nu < 0$ pour les réactifs. Donc pour la réaction (R) on a :

$$-\frac{dn(A)}{\alpha} = -\frac{dn(B)}{\beta} = \frac{dn(C)}{\gamma} = \frac{dn(D)}{\delta} = d\xi$$

Cette quantité est indépendante des constituants A_i ; elle caractérise le déroulement de la réaction dans le système étudié.

II – 2 - Le quotient de la réaction Q

Soit la réaction chimique :



On appelle le quotient de la réaction avec **toutes les espèces sont en solution diluée** la grandeur sans dimension Q_r définie par :

$$Q_r = \frac{\left(\frac{[A'_1]}{C_o}\right)^{\nu'_1} \left(\frac{[A'_2]}{C_o}\right)^{\nu'_2} \dots}{\left(\frac{[A_1]}{C_o}\right)^{\nu_1} \left(\frac{[A_2]}{C_o}\right)^{\nu_2} \dots} = \frac{\prod_{i=1}^N \left(\frac{[A'_i]}{C_o}\right)^{\nu'_i}}{\prod_{i=1}^N \left(\frac{[A_i]}{C_o}\right)^{\nu_i}} = Q_r(T, t)$$

Avec : $C_o = 1 \text{ mol/L}$ la concentration standard.

- Le quotient de la réaction est une grandeur sans dimension qui dépend des concentrations de toutes les espèces en solution ainsi la température.

Remarque :

Pour ne pas alourdir l'expression du quotient de la réaction, on remplace la concentration standard par sa valeur sans oublier que le quotient de la réaction est une grandeur sans dimension.

II – 3 - La constante d'équilibre K

Lorsque le système évolue alors les concentrations varient jusqu'à l'avancement de la réaction atteint sa valeur limite ξ_∞ et les concentrations restent constantes : on dit que le système est dans un état d'équilibre.

On pose :

$$Q_r(T, t \rightarrow +\infty) = Q_{eq}(T) = \frac{\prod_{i=1}^N [A'_i]_{eq}^{\nu'_i}}{\prod_{i=1}^N [A_i]_{eq}^{\nu_i}} = K(T)$$

C'est la loi d'action de masse dite aussi loi de Gulderberg et Waage.

$K(T)$: est une grandeur sans unité qui ne dépend que de la température , appelée constante d'équilibre.

On définit le pK par :

$$pK = -\log K \rightarrow K = 10^{-pK}$$

Si K est grand alors pK est petit et vice versa.

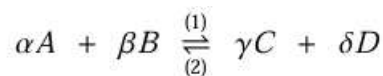
II – 4 - Critère de l'évolution

Soit une réaction chimique dont le quotient de la réaction est Q_r et de constante d'équilibre K :

- ▶ Si $Q_r = K$: le système n'évolue pas, il est dans son état d'équilibre.
- ▶ Si $Q_r > K$: le système évolue dans le sens indirect c'est à dire sens (2).
- ▶ Si $Q_r < K$: le système évolue dans le sens direct c'est à dire sens (1).

II – 5 - Quelques propriétés utiles de la constante d'équilibre K

- Soit la réaction chimique :



$$K_{\text{direct}} = \frac{1}{K_{\text{indirect}}}$$

Si on multiplie cette équation par un réel p alors : $K_p = (K)^p$

- Soient deux réactions chimiques R_1 et R_2 chacune est caractérisée par sa constante d'équilibre K_1 et K_2 alors :

$$K(R_1 + R_2) = K_1 \times K_2 \quad \text{et} \quad K(R_1 - R_2) = \frac{K_1}{K_2}$$

- Soit ξ l'avancement d'une réaction chimique :

Si $\xi \rightarrow \xi_{max}$ alors la réaction est dite totale ou quantitative.

Si $\xi \rightarrow \xi_{min} = 0$ alors le système n'évolue pas : il est dans un état d'équilibre.

Autrement dit : soit la réaction chimique :

	$A + B \xrightleftharpoons[(2)]{(1)} C + D$	
$n(t=0)$	100	0
$n(t \rightarrow \infty)$	a	$100 - a$

- **Critère 100%** : Une réaction est quantitative si 100% des réactifs vont réagir (c'est à dire $a=0$).

$$K_{100} \rightarrow +\infty$$

- **Critère 99%** : Une réaction est quantitative si 99% des réactifs vont réagir (c'est à dire $a=1$).

$$K_{99} = \frac{99 \times 99}{1 \times 1} \approx 10^4$$

- **Critère 90%** : Une réaction est quantitative si 90% des réactifs vont réagir (c'est à dire $a=10$).

$$K_{90} = \frac{90 \times 90}{10 \times 10} \approx 100$$

- **Critère 97%** : Une réaction est quantitative si 97% des réactifs vont réagir (c'est à dire $a=3$).

$$K_{97} = \frac{97 \times 97}{3 \times 3} \approx 10^3$$

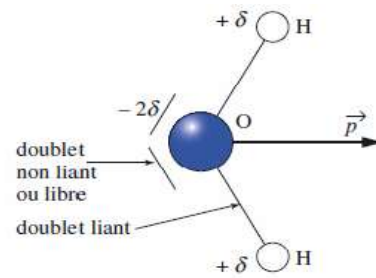
III - L'eau et ses propriétés :

L'eau étant le solvant le plus utilisé en chimie des solutions, il est nécessaire de préciser quelques propriétés de ce liquide.

La molécule d'eau est coudée. L'atome d'oxygène étant plus électronégatif que celui d'hydrogène, la molécule d'eau est polaire (*figure 1*) ; son **moment dipolaire est élevé** :

$p(\text{H}_2\text{O})$ (ou μ) = 1,85 D à 20 °C (*Le debye, de symbole D, est l'unité de moment dipolaire utilisée en Chimie : $1,00 \text{ D} \approx 3,33 \cdot 10^{-30} \text{ C.m}$ (tableau ci-dessous)*

solvant	$p(D)$	ϵ_r
benzène	0,00	2,3
sulfure de carbone	0,00	2,6
éther	1,15	4,4
éthanol	1,70	24,3
méthanol	1,70	32,6
eau	1,85	80,0
glycol	2,30	37,7
acétone	2,90	20,7



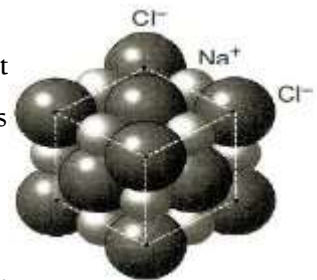
- Le pouvoir ionisant du solvant est d'autant plus grand que p est élevé et son pouvoir dissociant croît avec ϵ_r .
- L'eau possède également une **constante diélectrique élevée**, à 20 °C : $\epsilon_r \approx 80$; cela signifie, par exemple, que la force électrostatique entre un anion et un cation est environ 80 fois plus faible dans l'eau que dans le vide.
- Dans l'eau, les ions s'entourent de molécules d'eau : on dit qu'ils sont **solvatés** ou, plus précisément ici, **hydratés**. Le nombre de molécules d'eau entourant un ion est d'autant plus élevé que celui-ci est petit et fortement chargé (*Les ions en solution aqueuse seront généralement notés sans la précision (aq) par souci de simplification*).

En assimilant les molécules d'eau à des dipôles électrostatiques, il est possible d'interpréter :

- ✓ La dissolution d'un solide ionique,
- ✓ L'ionisation d'une molécule polaire dans l'eau.

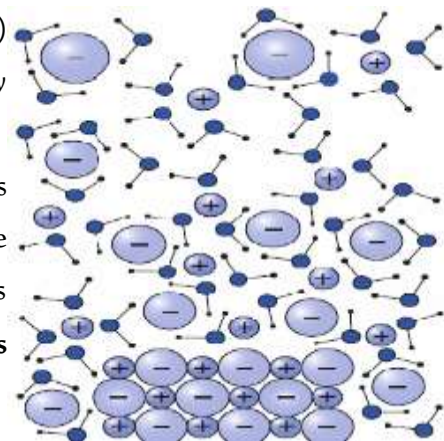
*** Dissolution d'un solide ionique :**

- ✓ Un **solide (cristal) ionique** est un assemblage régulier des cations et d'anions. La cohésion de l'édifice est due aux attractions électrostatiques.
- ✓ La stœchiométrie est telle que l'ensemble est électriquement neutre



Au contact des ions, la structure de l'eau est perturbée car les molécules d'eau, polaires, s'orientent de façon à présenter leur pôle négatif (atome O) vers les cations, et leurs pôles positifs (atomes H) vers les anions. Il y a **hydratation** des ions.

Les couches d'eau (ou sphères) d'hydratation qui entourent les ions écartent ces derniers les uns des autres. Dès lors, la constante diélectrique élevée de l'eau cause une atténuation drastique des attractions anion-cation, le solide ou le cristal s'effondre et les **ions libres** sont dispersés en solution.

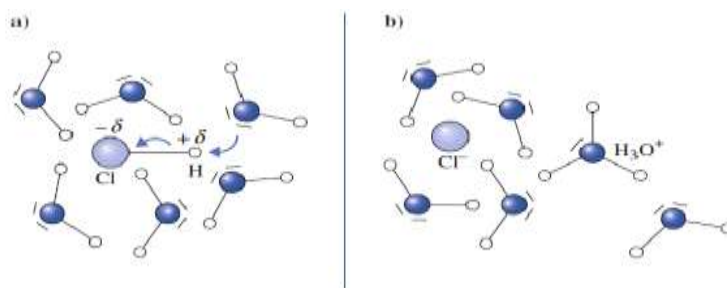


En résumé, La dislocation du cristal en ses ions, l'hydratation et la dispersion de ceux-ci sont les trois étapes de la dissolution d'un solide ionique dans l'eau.

*** Ionisation d'une molécule polaire dans l'eau :**

La dissolution d'un composé moléculaire dans l'eau, par exemple HCl s'opère en deux étapes : L'eau et le chlorure d'hydrogène étant des molécules polaires, elles interagissent **(a)**; il se forme alors deux ions solvatés (ici Cl^- et H_3O^+). L'eau ayant une constante diélectrique élevée ($\epsilon_r \approx 80$), ces ions, sous l'effet de l'agitation thermique, se séparent et les ions hydratés se dispersent **(b)**.

En conclusion, grâce à son **moment dipolaire** et à sa **constante diélectrique élevés**, l'eau est un solvant *hydratant, ionisant, dissociant et dispersant*.



IV - Réactions en solutions aqueuses :

IV – 1 – Types de réactions :

Dans une solution aqueuse, l'eau et les espèces ioniques ou moléculaires présentes peuvent participer à des réactions ou équilibres chimiques que l'on peut classer en quatre types suivant les particules (proton, ligand, électron, ...) échangées. On distingue ainsi :

- Les réactions *acido-basiques*;
- Les réactions de *complexation et de précipitations*;
- Les réactions d'*oxydo-réduction*.

L'étude des trois réactions fait l'objet des parties suivantes

IV – 2 – Suivi cinétique d'une réaction :

Le suivi cinétique d'une réaction consiste à mesurer l'évolution de la concentration des réactifs ou des produits en fonction du temps. Cette démarche permet de déterminer la vitesse de réaction et de mieux comprendre son mécanisme.

Pour être suivie, une réaction doit être suffisamment lente. Il existe deux types de méthodes pour observer son déroulement : les méthodes physiques et les méthodes chimiques.

IV – 2 – 1 - Méthodes chimiques

Elles impliquent des prélèvements du milieu réactionnel à des moments précis pour stopper la réaction et analyser le mélange.

- **Titration (ou dosage) par prélèvements successifs :**

Principe : On prélève régulièrement un échantillon de la solution, on "bloque" la réaction (par exemple, en le plongeant dans de la glace pour ralentir la cinétique) puis on dose une espèce chimique (réactif ou produit) par une autre réaction rapide et totale.

Intérêt : Permet de déterminer l'avancement de la réaction à différents instants.

IV – 2 – 2 - Méthodes physiques

Elles mesurent une propriété physique du milieu réactionnel qui est directement liée à l'avancement de la réaction. Elles sont souvent non destructives et permettent un suivi en temps réel.

- **Spectrophotométrie :**

Principe : On mesure l'absorbance d'une espèce chimique colorée à une longueur d'onde spécifique. L'absorbance est proportionnelle à la concentration de l'espèce absorbante selon la loi de Beer-Lambert.

Utilisation : Particulièrement utile lorsque l'un des réactifs ou produits est fortement coloré.

- **Conductimétrie :**

Principe : On mesure la conductance d'une solution ionique, qui est proportionnelle à la concentration des ions.

Utilisation : Idéale pour les réactions impliquant une variation du nombre ou de la nature des ions en solution.

- **Manométrie :**

Principe : On mesure la pression d'un gaz produit au cours de la réaction.

Utilisation : Applicable aux réactions produisant un gaz, comme la réaction entre l'hydrogénocarbonate et les ions oxonium.

- **pH-métrie :**

Principe : On mesure le pH de la solution, qui varie si la réaction implique des ions H^+ ou OH^- .

Utilisation : Applicable pour les réactions acido-basiques.

IV – 2 – 3 - Choix de la méthode

Le choix de la méthode de suivi cinétique est crucial et doit être adapté aux spécificités de la réaction étudiée :

- Pour les **réactions lentes**, les méthodes chimiques par prélèvement et titrage sont possibles.
- Pour les **réactions rapides ou intermédiaires**, les méthodes physiques continues (spectrophotométrie, conductimétrie) sont souvent préférables.

La méthode doit permettre de suivre une grandeur qui change de manière significative et mesurable au cours de la réaction

IV – 2 – 4 - Exploitation des données de suivi cinétique

Les données recueillies permettent de tracer une courbe représentant l'évolution de la concentration (ou d'une autre grandeur physique liée) en fonction du temps.

- **Vitesse de réaction** : La vitesse de réaction à un instant donné correspond à la pente de la tangente à la courbe à cet instant.
- **Temps de demi-réaction ($t_{1/2}$)** : C'est le temps nécessaire pour que l'avancement de la réaction atteigne la moitié de sa valeur finale

IV - 2 – 5 - Facteurs cinétiques

Certains facteurs peuvent influencer la vitesse d'une réaction chimique :

Température : Une augmentation de la température accroît l'agitation des molécules, augmentant ainsi la probabilité de collisions efficaces et la vitesse de réaction.

Concentration des réactifs : Plus la concentration est élevée, plus il y a de particules par unité de volume, ce qui augmente la fréquence des collisions et accélère la réaction.

Surface de contact : Pour les réactions impliquant des solides, une surface de contact plus grande augmente le nombre de sites où la réaction peut avoir lieu, accélérant ainsi la vitesse.

Catalyseur : Un catalyseur est une substance qui augmente la vitesse d'une réaction sans être consommée. Il offre une voie de réaction alternative avec une énergie d'activation plus faible.

Chapitre II : Réactions acido-basiques

1. Définitions

1.1. Définition d'ARRHENIUS

- ✓ Un acide est une substance pouvant libérer des ions H^+ :



- ✓ Une base est une substance pouvant libérer des ions OH^- :



Cette théorie ne permet pas d'expliquer pourquoi NH_3 dans l'eau est basique alors qu'elle ne contient pas de groupe OH. Elle est donc généralisée par BRONSTED.

1.2. Définition de BRONSTED

Parmi les différentes théories des acides et des bases, la théorie proposée par BRONSTED en 1923 est encore actuellement la plus utilisée.

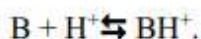
- ✓ **Un acide** : est une espèce chimique, ion ou molécule, susceptible de libérer (céder) un proton H^+ . Un acide contient donc nécessairement l'élément hydrogène, mais tout composé hydrogéné n'est pas pour autant un acide :



- ✓ **Une base** : est une espèce chimique, ion ou molécule, susceptible d'accepter (fixer) un proton H^+ . Une base possède nécessairement un doublet d'électrons non-liant sur lequel l'ion H^+ vient se lier :



ou encore



Il est à noter que les composés tels que NaOH, KOH, ... , dans l'eau se dissocient en donnant des ions OH^- qui sont des bases puisqu'ils peuvent fixer un proton :



1.3. Couple acide-base conjugués

Soit la réaction



L'espèce A^- et le proton formés peuvent se recombiner pour donner AH; donc A^- est une base.

L'ensemble des deux espèces associées dans le même équilibre constitue un **couple acide/base**.

L'acide et la base d'un même couple sont dit *conjugués*.

On note le couple acide-base conjugués : HA/A^- .

Certains composés possèdent à la fois un H libérable sous la forme H^+ et un ou plusieurs doublets non liants. Ils peuvent ainsi participer à deux couples, en étant l'acide de l'un et la base de l'autre. Ils sont **amphotères** ou **ampholytes**. Donc, selon le partenaire auquel il est opposé, un composé amphotère se comporte comme un acide ou comme une base.

Exemple : H_2O



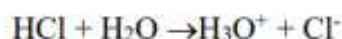
Une réaction acide-base fait intervenir 2 couples acide/base. Cette réaction consiste en un transfert d'ion H^+ entre l'acide d'un couple et la base de l'autre couple. $A_1 + B_2 \rightleftharpoons B_1 + A_2$.

1.4. Force des acides et des bases

Il existe deux types des acides et des bases selon leur dissociation :

a. Acides forts et bases fortes

Ce sont des électrolytes forts : La réaction de dissociation est totale :



b. Acides faibles et bases faibles

Ce sont des électrolytes faibles. On a un équilibre de dissociation qui est nettement en faveur de la réaction inverse.



1.5. Constantes d'acidité et de basicité.

Soit HA un acide faible :



La loi d'action de masse nous permet d'écrire :

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

D'où
$$K_c \times [H_2O] = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]}$$

On pose

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

K_a : constante d'acidité de HA

Les constantes K_a varient, selon les acides, par commodité, dans les calculs, on remplace K_a par pK_a avec $pK_a = -\log K_a$.

Un acide est d'autant plus fort que son K_a est grand et que son pK_a est plus petit.

Remarque : les acides forts sont totalement dissociés en solution, donc ne possèdent pas de K_a .

De manière analogue on pourrait définir la force des bases à partir de l'équilibre qui s'établit dans les solutions aqueuses. La constante d'équilibre correspondante serait une constante de basicité K_b . Par exemple pour le couple AH/A^- :

$$A^- + H_2O \rightleftharpoons HA + OH^-$$

$$K_b = \frac{[OH^-][HA]}{[A^-]} = \frac{[OH^-][Acide]}{[Base]}$$

Mais on peut constater que, pour un acide et une base conjugués, K_a et K_b sont liées :

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

Ce produit est appelé *produit ionique de l'eau K_e* , sa valeur ne dépend que de la température.

$$K_e = [H_3O^+][OH^-] = 10^{-14} \text{ à } 25^\circ\text{C}$$

Cette relation est générale, elle s'applique à toute solution aqueuse, quelle que soit l'origine des ions H_3O^+ et OH^- et quelles que soient les autres espèces présentes en solution.

En toute circonstance, on a :

$$K_a \times K_b = 10^{-14}$$

et

$$pK_a + pK_b = 14.$$

Il n'est donc pas nécessaire, pour les bases d'établir une échelle de basicité. Il suffit de connaître les K_a des acides conjugués.

Exemple :

Soient deux couples acide/base :

HF/F^- ($pK_{a1} = 3,2$) et CH_3COOH/CH_3COO^- ($pK_{a2} = 4,8$).

$pK_{b1} = 14 - 3,2 = 10,8$ et $pK_{b2} = 14 - 4,8 = 9,2$

- $pK_{a1} < pK_{a2}$ donc l'acide HF est plus fort que CH_3COOH

- $pK_{b2} < pK_{b1}$ donc la base CH_3COO^- est plus forte que F^-

Plus l'acide est fort, plus sa base conjuguée est faible.

Constantes d'acidité et pK_a des couples acide/base usuels, en solution aqueuse, à 25°C

Acide	HF	HNO ₂	HCOOH	CH ₃ OOH	H ₂ S	HClO	HCN	CH ₃ NH ₃ ⁺
Base conjuguée	F ⁻	NO ₂ ⁻	HCOO ⁻	CH ₃ OO ⁻	HS ⁻	ClO ⁻	CN ⁻	CH ₃ NH ₂
pK _a	3,2	3,2	3,8	4,7	7	7,5	9,2	10,6

Remarque :

Force d'une base ou d'un acide en connaissant la force de son acide ou sa base conjuguée :

$HCl + H_2O \rightarrow H_3O^+ + Cl^-$	La base conjuguée Cl ⁻ d'un acide fort HCl est une base infiniment faible ; on dit que c'est une espèce indifférente
$NaOH \rightarrow Na^+ + OH^-$	L'acide conjugué Na ⁺ d'une base forte NaOH est un acide infiniment faible ; on dit que c'est une espèce indifférente
$CH_3COOH + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + CH_3COO^-$	La base conjuguée CH ₃ COO ⁻ d'un acide faible CH ₃ COOH est une base faible
$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$	L'acide conjugué NH ₄ ⁺ d'une base faible NH ₃ est un acide faible.

Exemples d'application :

Quelle est la nature acido-basique des solutions suivantes :

- ✓ Solution NH₄Cl.
- ✓ Solution NaF
- ✓ Solution NaCl

Solution :

2. $NH_4Cl \rightarrow NH_4^+ + Cl^-$	NH₄⁺ : acide conjugué de NH₃ (base faible) donc NH₄⁺ est un acide faible ; Cl⁻ : base conjuguée de HCl (acide fort) donc Cl⁻ est une base infiniment faible. Donc la solution acide : $NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_3 + H_3O^+$
---------------------------------------	---

3. $\text{NaF} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{F}^-$	Na^+ : acide infiniment faible (acide conjugué de NaOH (base forte)) ; F^- : base faible (base conjuguée de HF (acide faible)). Donc la solution est basique : $\text{F}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HF} + \text{OH}^-$
4. $\text{NaCl} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$	Na^+ : acide infiniment faible ; Cl^- : base infiniment faible. Donc la solution est neutre ; $2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$ La réaction d'auto-ionisation de l'eau : $K_e = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}$; $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7}$ M ; pH=7

1.6. Coefficient de dissociation d'un acide faible :

On considère l'équilibre d'ionisation de l'acide AH. La composition du système est exprimée en fonction du coefficient d'ionisation α (ou taux de dissociation ou fraction dissociée ou ionisée) de cet acide, en négligeant l'équilibre de dissociation de l'eau :

$$\alpha = \frac{\text{Nombre de moles dissociées à l'équilibre}}{\text{Nombre de moles dissoutes initialement}}$$

$$0 < \alpha < 1$$

- Pour un électrolyte fort, α est voisin de 1.
- Pour un électrolyte faible, α est inférieur à 1.

Soit un acide faible HA $[\text{HA}]_i = C$, nous avons l'équilibre :

	HA	$\rightleftharpoons$	A ⁻	H ⁺
t _i	C		0	0
t _{eq}	C(1- α)		αC	αC

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = \frac{(\alpha C)^2}{C(1-\alpha)} = C \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)}$$

$$\frac{K_a}{C} = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)}$$

$$\text{➤ Si } C \gg \frac{K_a}{C} \Rightarrow \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)} \Rightarrow \alpha \ll 1$$

$$\text{➤ Si } C \ll \frac{K_a}{C} \Rightarrow \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)} \Rightarrow \alpha \gg 1$$

La dilution augmente la dissociation de l'électrolyte. A dilution infinie ($C_0 \rightarrow 0$), le coefficient d'ionisation augmente et tend vers une valeur limite α_{limite} . C'est la loi d'OSTWALD ou la loi de dilution.

2. CALCUL DE PH DES SOLUTIONS AQUEUSES

La mesure du pH d'une solution aqueuse permet de la classer comme solution acide ou basique.

Par définition :

$$pH = -\log [H_3O^+]$$

- ✓ Solution neutre $[H_3O^+] = [OH^-] \rightarrow [H_3O^+]^2 = 10^{-14}$, $[H_3O^+] = 10^{-7} \text{ mol/L}$ et $pH=7$
- ✓ Solution acide $[H_3O^+] > [OH^-] \Rightarrow pH < 7$
- ✓ Solution basique $[H_3O^+] < [OH^-] \Rightarrow pH > 7$

2.1. Cas d'un acide fort

Cas d'une solution aqueuse d'un acide fort, totalement ionisé, de concentration molaire C_a .

➤ **Réactions chimiques qui ont lieu:**



➤ **Espèces chimiques présentes en solution :**

H_2O ; A^- ; H_3O^+ ; OH^- (Il n'y a plus de AH qui est totalement ionisé)

➤ **Relations entre les concentrations :**

Loi d'action de masse : $K_e = [H_3O^+] [OH^-]$

Conservation de la matière: $[A^-] = C$

Neutralité électrique : $[OH^-] + [A^-] = [H_3O^+]$

On obtient l'équation :

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

Dans certains cas (solutions de concentrations moyennes)), une approximation peut être adoptée pour obtenir une expression simple du pH de la solution.

➤ **Approximation :**

Cas de solution pas très diluée $C > 10^{-6.5} \text{ M}$: la quantité d'ions H_3O^+ libérés par l'acide est importante par rapport à celle provenant de la dissociation de l'eau. Cette dernière étant égale à la concentration en ions OH^- ,

On a donc : $[OH^-] \ll [H_3O^+]$

On dit que la solution est suffisamment acide et on néglige l'équilibre de dissociation de l'eau.

➤ **Calculs**

$$[A^-] = [H_3O^+] = C \Rightarrow pH = -\log C$$

Cas de solution très diluée : $C < 10^{-6.5} \text{ M}$: La quantité d'ions H_3O^+ libérés par l'eau n'est pas négligeable devant celle provenant de l'ionisation de l'acide AH. On ne fait pas d'approximation.

Il faut donc résoudre l'équation du 2^{ème} degré :

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

$$[H_3O^+] = \frac{C + \sqrt{C^2 + 4K_e}}{2}$$

$$pH = -\log[H_3O^+] = -\log\left(\frac{C + \sqrt{C^2 + 4K_e}}{2}\right)$$

Exemple

1. Calculer, à 25°C le pH d'une solution décimolaire d'acide nitrique.
2. Calculer, à 25°C, le pH d'une solution d'acide nitrique de concentration 10^{-8} M .
 1. on a $C = 0,1 \text{ M}$ alors $C > 10^{-6.5} \text{ M}$ donc $pH = -\log C \Rightarrow pH=1$
 2. On a $C=10^{-8} \text{ M}$ donc $C < 10^{-6.5} \text{ M}$ donc on ne peut pas négliger l'auto ionisation de l'eau, car la quantité d'ions H_3O^+ fournit par cette réaction n'est plus négligeable.

L'expression de la concentration des ions H_3O^+ est :

$$[H_3O^+] = \frac{C + \sqrt{C^2 + 4K_e}}{2}$$

Et le pH est:

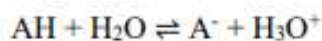
$$pH = -\log[H_3O^+] = -\log\left(\frac{C + \sqrt{C^2 + 4K_e}}{2}\right)$$

$$pH = 6,68$$

2.2. Cas d'un acide faible

On considère un acide faible de concentration C_a

➤ **Réactions chimiques qui ont lieu:**



➤ **Espèces chimiques présentes en solution :**

$AH ; A^- ; H_2O ; H_3O^+ ; OH^-$

➤ **Relations entre les concentrations :**

Loi d'action de masse : $K_e = [H_3O^+][OH^-]$

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

Conservation de la matière : $[AH] + [A^-] = C$

Neutralité électrique : $[OH^-] + [A^-] = [H_3O^+]$

$$[A^-] = [H_3O^+] - [OH^-] \quad \Rightarrow \quad [A^-] = [H_3O^+] - \frac{K_e}{[H_3O^+]}$$

$$[AH] = C_a - [A^-]$$

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

$$[H_3O^+]^3 + K_a \times [H_3O^+]^2 - (K_a \times C_a + K_e) \times [H_3O^+] - K_a K_e = 0$$

On obtient une équation dont la résolution n'est pas facile à faire, d'où la nécessité de faire des approximations.

➤ Approximations:

Approximation 1

Le milieu peut être suffisamment acide et on pourra négliger l'autoprotolyse de l'eau on pourra donc avoir :

$$[OH^-] \ll [H_3O^+]$$

Approximation 2

Cas où l'acide est faiblement ionisée : $[A^-] \ll [AH]$, pour pouvoir faire cette approximation, il faut vérifier que:

$$\frac{K_a}{C_a} \leq 10^{-2} M^{-1}$$

Donc si on applique ces approximations on aura :

$$[A^-] = [H_3O^+] - [OH^-] \quad \Rightarrow \quad [A^-] \approx [H_3O^+]$$

$$[AH] = C_a - [A^-] \quad \Rightarrow \quad [AH] \approx C_a$$

Alors si on remplace dans l'expression de la constant d'acidité on va avoir :

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

Donc

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

Et par suite :

$$pH = \frac{1}{2}(pK_a - \log C_a)$$

Cas où l'acide n'est pas faiblement ionisé c'est -à-dire si

$$\frac{K_a}{C_a} > 10^{-2} M^{-1}$$

L'approximation 2 n'est plus légitime. Et on a:

$[A^-] \approx [H_3O^+]$ est toujours valable comme le milieu est supposé suffisamment acide

$$[AH] = C_a - [A^-] \quad \Rightarrow \quad [AH] = C_a - [H_3O^+]$$

Alors:

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

soit:

$$[H_3O^+]^2 + K_a \times [H_3O^+] - K_a \times C_a = 0$$

La résolution de cette équation nous donne l'expression de la concentration des ions $[H_3O^+]$

$$[H_3O^+] = \frac{-K_a + \sqrt{K_a^2 + 4K_a C_a}}{2} \quad \text{si} \quad \frac{K_a}{C_a} > 10^{-2} M^{-1}$$

$$pH = -\log\left(\frac{-K_a + \sqrt{K_a^2 + 4K_a C_a}}{2}\right)$$

Exemple :

Calculer le pH d'une solution aqueuse d'acide fluorhydrique de concentration

1. $C_1 = 10^{-1} M$

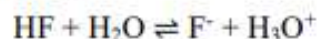
2. $C_2 = 10^{-3} M$.

On donne à 25°C, $pK_a(HF/F^-) = 3,18$, $pK_e = 14$.

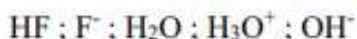
solution

1. $C_1 = 10^{-1} M$

➤ Réactions chimiques qui ont lieu:



➤ Espèces chimiques présentes en solution :



➤ Relations entre les concentrations :

Loi d'action de masse : $K_e = [H_3O^+] [OH^-]$

$$K_a = \frac{[H_3O^+][F^-]}{[HF]}$$

Conservation de la matière : $[HF] + [A^-] = C$

Neutralité électrique : $[OH^-] + [A^-] = [H_3O^+]$

Approximation 1 : milieu suffisamment acide donc : $[A^-] \cong [H_3O^+]$

Approximation 2 :

On calcule le rapport : $\frac{K_a}{C}$

$$\frac{K_a}{C} = \frac{10^{-3,2}}{10^{-1}} = 10^{-2,2} = 6,3 \times 10^{-3} M^{-1} \leq 10^{-2} M^{-1}$$

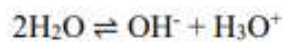
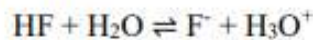
Donc l'expression du pH est :

$$pH = \frac{1}{2} (pK_a - \log C_a)$$

$$pH = 2,1$$

2. $C_2 = 10^{-3} M$

➤ Réactions chimiques qui ont lieu :



➤ Espèces chimiques présentes en solution :

HF ; F⁻ ; H₂O ; H₃O⁺ ; OH⁻

➤ Relations entre les concentrations :

Loi d'action de masse : $K_e = [H_3O^+][OH^-]$

$$K_a = \frac{[H_3O^+][F^-]}{[HF]}$$

Conservation de la matière : $[HF] + [A^-] = C$

Neutralité électrique : $[OH^-] + [A^-] = [H_3O^+]$

Approximation 1 : milieu suffisamment acide donc : $[A^-] \cong [H_3O^+]$

Approximation 2 :

On calcule le rapport : $\frac{K_a}{C}$

$$\frac{K_a}{C} = \frac{10^{-3,2}}{10^{-3}} = 10^{-0,2} = 6,3 \times 10^{-1} M^{-1} > 10^{-2} M^{-1}$$

Donc l'expression du pH est :

$$pH = -\log\left(\frac{-K_a + \sqrt{K_a^2 + 4K_a C}}{2}\right)$$

Exercice

On considère une solution d'acide faible de concentration initiale C_0 , et de constante d'acidité K_a . Sans faire aucune approximation établir l'équation en $[H_3O^+]$ dont la résolution permettrait d'exprimer le pH de la solution en fonction de C_0 , K_a et K_e .

2.3. Cas d'une base forte



$$[B]_0 = C$$



$$\text{L.A.M. : } K_e = [H_3O^+] [OH^-]$$

Electroneutralité :

$$[H_3O^+] + [BH^+] = [OH^-]$$

Conservation de masse :

$$C = [BH^+]$$

$$K_e + C[OH^-] = [OH^-]^2$$

$$[OH^-]^2 - C[OH^-] - K_e = 0$$

Là aussi on néglige l'auto ionisation de l'eau si la concentration de la base n'est pas très faible ($C > 10^{-6.5} \text{ M}$)

E.N :

$$[BH^+] = [OH^-] = C$$

$$pOH = -\log [OH^-] = -\log C$$

$$pH = 14 + \log C$$

$$pH + pOH = 14 : pH = 14 - pOH$$

Si la concentration de la base est très faible ($C < 10^{-6.5} \text{ M}$), il faut tenir compte de l'auto ionisation de l'eau : il faut résoudre l'équation du 2^{ème} degré:

$$[OH^-]^2 - C[OH^-] - K_e = 0$$

$$[OH^-] = \frac{C + \sqrt{C^2 + 4K_e}}{2}$$

$$pH = 14 - pOH = 14 + \log\left(\frac{C + \sqrt{C^2 + 4K_e}}{2}\right)$$

Exemple : soit la solution de NaOH de concentration $C = 10^{-8} \text{ mol.l}^{-1}$, la concentration des ions OH^- est $1,051 \times 10^{-7} \text{ M}$ le pH de la solution est $pH = 14 - pOH = 7,02$ au lieu de $pH=6$.

2.4. Cas des bases faibles.

➤ Soit B la base faible de concentration initiale $[HA]_0 = C$.



➤ Loi d'action de masse :

$$K_b = \frac{[\text{OH}^-][\text{BH}^+]}{[\text{B}]}$$

- Electroneutralité : $[\text{BH}^+] = [\text{OH}^-]$ milieu basique on néglige les ions H_3O^+ provenant de l'eau.
- Conservation de masse : $C = [\text{BH}^+] + [\text{B}]$; si la base est fortement dissociée ($\frac{K_b}{C} > 10^{-2}$) on ne peut pas négliger la concentration de $[\text{BH}^+]$ devant $[\text{B}]$.

Donc

$$[\text{B}] = C - [\text{BH}^+] = C - [\text{OH}^-]$$

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

$$[\text{OH}^-]^2 + K_b[\text{OH}^-] - K_b C = 0$$

La résolution de cette équation nous donne l'expression de la concentration des ions $[\text{OH}^-]$:

$$[\text{OH}^-] = \frac{-K_b + \sqrt{K_b^2 + 4K_b C}}{2} \quad \text{si } \left(\frac{K_b}{C} > 10^{-2}\right)$$

$$pOH = -\log\left(\frac{-K_b + \sqrt{K_b^2 + 4K_b C}}{2}\right) \quad \text{si } \left(\frac{K_b}{C} > 10^{-2}\right)$$

$$pH = 14 + \log\left(\frac{-K_b + \sqrt{K_b^2 + 4K_b C}}{2}\right) \quad \text{si } \left(\frac{K_b}{C} > 10^{-2}\right)$$

Si B est une base faible très peu dissociée alors la concentration de $[\text{BH}^+]$ est négligeable devant la concentration de $[\text{B}]$ (si $\frac{K_b}{C} \leq 10^{-2}$) :

D'après l'expression de la conservation de masse :

$$C = [\text{B}] + [\text{BH}^+]$$

On aura :

$$[\text{B}] \approx C$$

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

$$[\text{OH}^-]^2 = K_b \times C$$

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

$$pH = 14 - pOH = 14 - \frac{1}{2}pK_b + \frac{1}{2}\log C \quad \frac{K_b}{C} \leq 10^{-2}$$

Ou bien :

$$pH = 7 + \frac{1}{2}pK_a + \frac{1}{2} \log C_{si} \quad \frac{K_b}{C} \leq 10^{-2}$$

2.5. Cas d'un mélange d'un acide fort et d'un acide faible.

Soient les deux acides suivants ;

<u>HA₁ acide fort</u>	<u>HA₂ acide faible</u>
Concentration C ₁	Concentration C ₂ ,
Volume V ₁	Volume V ₂ , Constante d'acidité K _a

Après le mélange des deux acides, il faut tenir compte des dilutions :

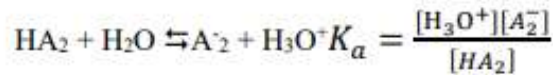
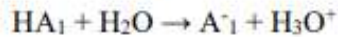
$$C'_1 = \frac{C_1 \times V_1}{V_1 + V_2} \quad \text{et} \quad C'_2 = \frac{C_2 \times V_2}{V_1 + V_2}$$

- a. Si C'₁ et C'₂ sont voisines : c'est l'acide fort HA₁ qui est prédominant :



$$pH = - \log C'_1$$

- b. Si C'₁ << C'₂ : il faut tenir compte aussi de l'acide faible HA₂ :



E.N : $[H_3O^+] = [A^-] + [A_2^-]$

C.M : $C'_1 = [A^-]$; acide fort ;

Si HA₂ est très peu dissocié (C'₂ ≈ [HA₂]) : $[A_2^-] = \frac{K_a \times C'_2}{[H_3O^+]}$

$$[H_3O^+] = C'_1 + \frac{K_a \times C'_2}{[H_3O^+]}$$

$$[H_3O^+]^2 - C'_1[H_3O^+] - K_a \times C'_2 = 0$$

La résolution de cette équation nous donne l'expression de la concentration des ions [H₃O⁺] :

$$[H_3O^+] = \frac{C'_1 + \sqrt{C'^2_1 + 4K_a C'_2}}{2}$$

2.6. Cas d'un mélange de deux acides faibles

Soient les deux acides faibles suivants

HA₁ acide faible

Concentration C₁

Volume V₁

Constante d'acidité K_{a1}

HA₂ acide faible

Concentration C₂,

Volume V₂,

Constante d'acidité K_{a2}

a. si $pK_{a2} - pK_{a1} \geq 4$: HA₁ est plus fort que HA₂, alors HA₁ est le prédominant :



Après le mélange des deux acides, il faut tenir compte des dilutions :

$$C'_1 = \frac{C_1 \times V_1}{V_1 + V_2}$$

De même le pH sera celui d'un acide faible :

$$pH = \frac{1}{2}pK_{a1} - \frac{1}{2}\log C'_1 \quad \text{si} \quad \frac{K_{a1}}{C'_1} \leq 10^{-2}$$

Ou bien

$$pH = -\log\left(\frac{-K_{a1} + \sqrt{K_{a1}^2 + 4K_{a1}C'_1}}{2}\right) \quad \text{si} \quad \frac{K_{a1}}{C'_1} > 10^{-2}$$

b. Si $pK_{a2} - pK_{a1} < 4$: il faut tenir compte des 2 acides :



Après mélanges les concentrations deviennent :

$$C'_1 = \frac{C_1 \times V_1}{V_1 + V_2} \quad \text{et} \quad C'_2 = \frac{C_2 \times V_2}{V_1 + V_2}$$

L.A.M.

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

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

E.N. $[H_3O^+] = [A_1^-] + [A_2^-]$

C.M. Si HA₁ et HA₂ sont très peu dissociés. $[HA_1] \approx C'_1$ et $[HA_2] \approx C'_2$

$$K_{a1} = \frac{[H_3O^+][A_1^-]}{C'_1}$$

$$K_{a2} = \frac{[H_3O^+][A_2^-]}{C'_2}$$

$$[A_1^-] = \frac{K_{a1}C'_1}{[H_3O^+]}$$

$$[A_2^-] = \frac{K_{a2}C'_2}{[H_3O^+]}$$

$$E.N. [H_3O^+] = \frac{K_{a1}C'_1}{[H_3O^+]} + \frac{K_{a2}C'_2}{[H_3O^+]}$$

$$[H_3O^+]^2 = K_{a1}C'_1 + K_{a2}C'_2$$

$$[H_3O^+] = (K_{a1}C'_1 + K_{a2}C'_2)^{\frac{1}{2}}$$

$$pH = -\frac{1}{2}((K_{a1}C'_1 + K_{a2}C'_2))$$

3. Solutions tampon.

3.1. Définition de la ST.

Une solution tampon est une solution qui est constituée d'un mélange « équi-moléculaire » d'un acide faible HA et de sa base conjuguée A⁻.

3.2. Propriété de la ST.

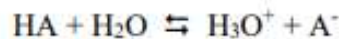
Une solution tampon est caractérisée par un pH constant. Elle permet de fixer le pH d'un milieu réactionnel.

3.3. Préparation de la ST.

- par mélange de concentrations voisines d'un acide faible (CH₃COOH) et d'un sel de sa base conjuguée (CH₃COONa).
- par un mélange, de concentrations voisines d'une base faible (NH₃) et d'un sel de son acide conjugué (NH₄Cl).

3.4. Calcul du pH de ST

Les espèces HA et A⁻ sont en équilibre :



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

Donc l'expression de H₃O⁺ est

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

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

$$pH = pK_a + \log\left(\frac{[Base]}{[Acide]}\right)$$

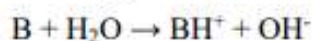
Si $[HA] = [A^-]$

Alors $pH = pK_a$

4. Titrages acide-base.

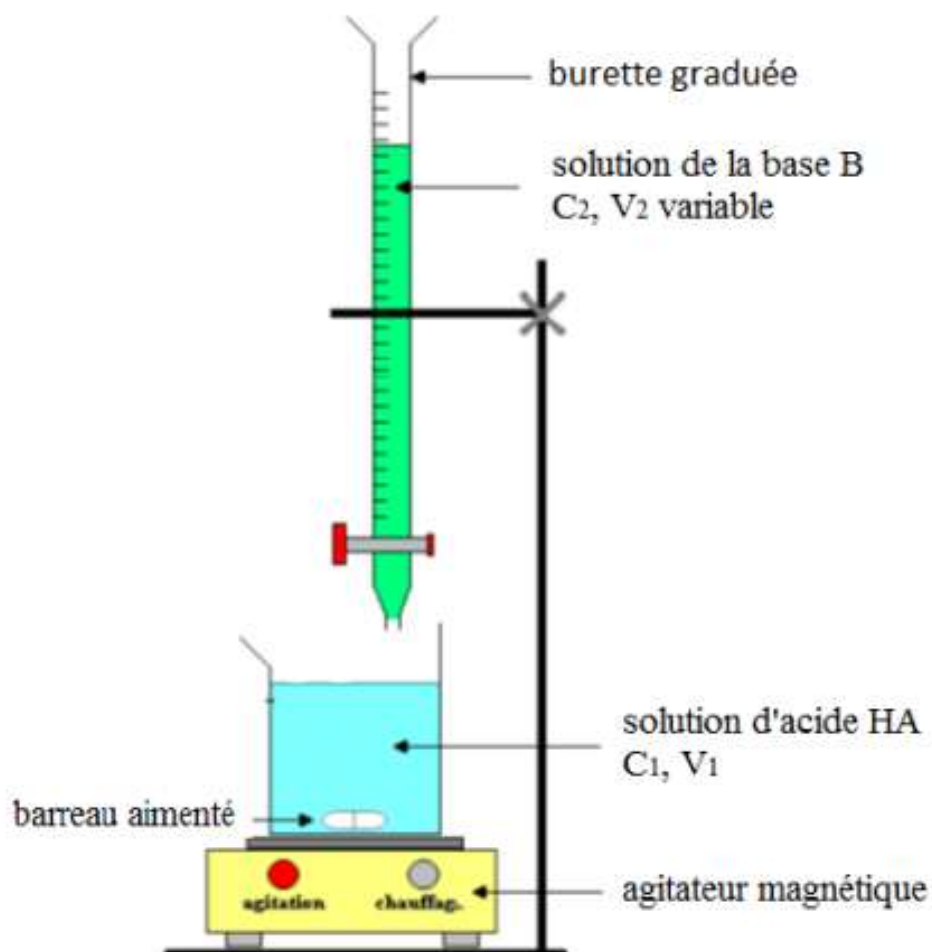
4.1. Titrage d'un acide fort par une base forte

Dissociations totales : $HA + H_2O \rightarrow H_3O^+ + A^-$



Réaction de dosage : $H_3O^+ + OH^- \rightarrow 2H_2O$

HA acide fort	B base forte
Concentration C_1	Concentration C_2
Volume V_1	Volume V_2 (variable)
$N(HA) = C_1 \times V_1 = n(H_3O^+)$	$N(B) = C_2 \times V_2 = n(OH^-)$



1. Avant l'ajout de la base :

Le pH de la solution est celui d'un acide fort : $pH = -\log C_1$

2. Si $n(H_3O^+) > n(OH^-)$ (avant le point équivalent (P.E))

Une partie des ions H_3O^+ est neutralisée par les ions OH^- , le nombre de moles H_3O^+ restant est :

$$n(H_3O^+) = C_1 V_1 - C_2 V_2 = (n(H_3O^+)_i - (n(OH^-)))$$

$$[H_3O^+] = \frac{C_1 V_1 - C_2 V_2}{V_1 + V_2}$$

Donc

$$pH = -\log \left(\frac{C_1 V_1 - C_2 V_2}{V_1 + V_2} \right)$$

3. Si $n(H_3O^+) = n(OH^-)$ (au P.E)

La neutralisation est totale, le pH du milieu est celui de l'eau pure :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7} \text{ mole.l}^{-1} \Rightarrow \text{pH} = 7.$$

Lors du titrage d'un acide fort par une base forte, le pH au point équivalent est neutre.

4. Si $n(\text{OH}^-) > n(\text{H}_3\text{O}^+)$ (après le P.E)

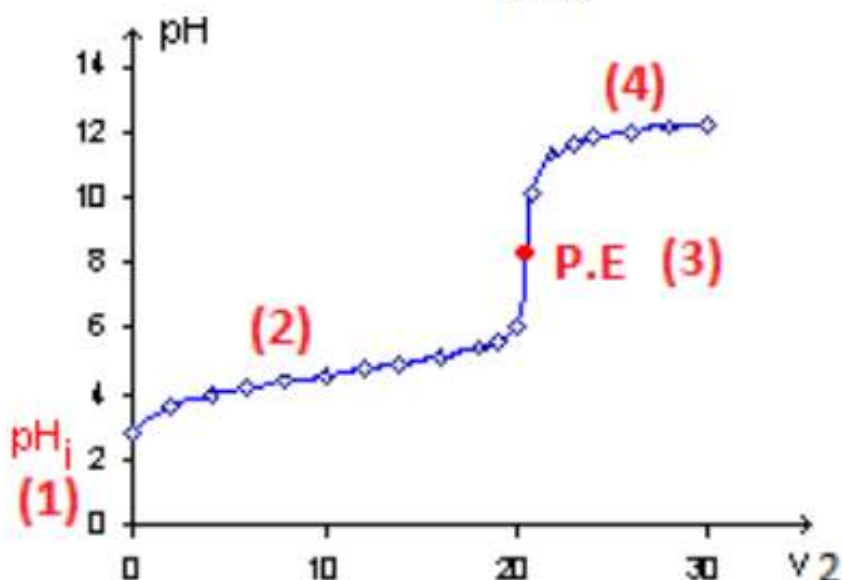
Tous les ions H_3O^+ sont neutralisés et il reste des ions OH^- en excès

$$n(\text{OH}^-)_{\text{rest}} = C_2 V_2 - C_1 V_1.$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{C_2 V_2 - C_1 V_1}{V_1 + V_2}$$

$$\text{pOH} = -\log\left(\frac{C_2 V_2 - C_1 V_1}{V_1 + V_2}\right)$$

$$\text{pH} = 14 + \log\left(\frac{C_2 V_2 - C_1 V_1}{V_1 + V_2}\right)$$



4.2. Titrage d'un acide faible par une base forte.

Acide faible HA	Base forte B
Concentration C_1 ,	Concentration C_2 ,
Volume V_1 ,	Volume V_2 variable
Constante d'acidité K_a	Base forte on aura dissociation totale
Acide faible donc on a dissociation partielle	$\text{B} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{BH}^+ + \text{OH}^-$
$\text{HA} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{A}^-$	

Lorsqu'on mélange HA et la base B, les ions OH^- neutralisent les ions H_3O^+ :



L'équilibre de dissociation se déplace jusqu'à dissociation totale de HA. Réaction de dosage :



1. Avant l'ajout de la base :

Le pH de la solution est celui d'un acide faible :

$$pH = -\log\left(\frac{-K_a + \sqrt{K_a^2 + 4K_a C}}{2}\right) \quad \text{Si} \quad \frac{K_a}{C} > 10^{-2}$$

Ou bien :

$$pH = \frac{1}{2}pK_a - \frac{1}{2}\log C \quad \text{si} \quad \frac{K_a}{C} \leq 10^{-2}$$

2. Avant le P.E ($n(HA) > n(B)$) :

Une partie de l'acide (HA) est neutralisé par la base B pour donner sa forme conjuguée A^- .

Nous avons un mélange d'un acide faible HA et de sa base conjuguée A^- : ce mélange forme une **solution tampon**.

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

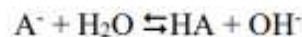
$$[A^-] = \frac{C_2 V_2}{V_1 + V_2} \quad \text{et} \quad [HA] = \frac{C_1 V_1 - C_2 V_2}{V_1 + V_2}$$

$$pH = pK_a + \log\left(\frac{C_2 V_2}{C_1 V_1 - C_2 V_2}\right)$$

3. Au point équivalent ($n(HA) = n(B)$) : $C_1 V_1 = C_2 V_2$)

La neutralisation est complète, tout HA est dissocié en A^- qui est la base conjuguée de HA.

A^- est une base faible. Le milieu est donc basique, son pH est celui d'une base faible :



$$pH = 7 + \frac{1}{2}pK_a + \frac{1}{2}\log\frac{C_1 V_1}{V_1 + V_2}$$

Au point équivalent du dosage acide faible - base forte, le milieu est basique.

4. Après le point équivalent $n(B) > n(HA)$

On a un excès de la base forte : on a un mélange de deux bases : B forte et A^- faible c'est la base forte qui est prédominante :

$$pH = 14 + \log\left(\frac{C_2 V_2 - C_1 V_1}{V_1 + V_2}\right)$$

Chapitre III : Réactions de Solubilité et de Précipitation

I - Relation entre produit de solubilité et solubilité

Dans une solution, on ne peut généralement pas dissoudre dans une quantité donnée de solvant, une quantité illimitée de soluté à température donnée.

I – 1 - Solubilité

La solubilité d'un corps solide est la quantité maximale que l'on peut dissoudre dans un volume de solvant obtenant ainsi une solution saturée. On la note: S .

Généralement la solubilité s'exprime en **mol/L** et elle est donnée par la relation suivante :

$$S = \frac{n(A)}{V}$$

Avec A : soluté, $n(A)$: quantité de matière (mol) et V : volume de solution (L).

Remarque : La solubilité dépend de :

- La nature du solvant
- La nature de soluté
- La température et le pH.

En solution saturée, le soluté et la solution forment deux phases en équilibre :

- Une phase solide (le soluté non dissout)
- Une phase liquide contenant du soluté dissout.

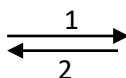
Entre ces deux phases, il s'établit un équilibre hétérogène. Il se produit un échange de la matière entre la phase liquide et la phase solide.

Selon la valeur de la solubilité, on distingue trois cas :

- | | | |
|---------------------------------------|-----|--|
| • Un sel est insoluble ou peu soluble | si: | Solubilité < 10^{-2} M. |
| • Un sel est légèrement soluble | si: | 10^{-2} M < Solubilité < 10^{-1} M |
| • Un sel est soluble | si: | Solubilité > 10^{-1} M. |

Exemple :

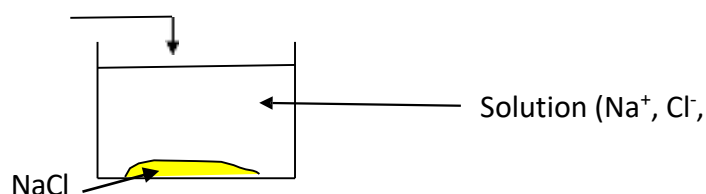
NaCl (s)



$\text{Na}^+\text{aq} + \text{Cl}^-\text{aq}$

Sens (1) : Dissolution,

Sens (2) : Précipitation



- NaCl : $s \approx 6 \text{ mole.L}^{-1}$. *NaCl est dit composé **très soluble**.*
- AgCl : $s \approx 10^{-5} \text{ mole.L}^{-1}$. *AgCl est dit composé **très peu soluble**.*

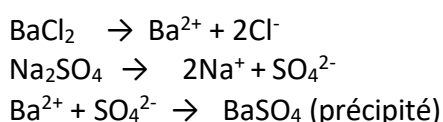
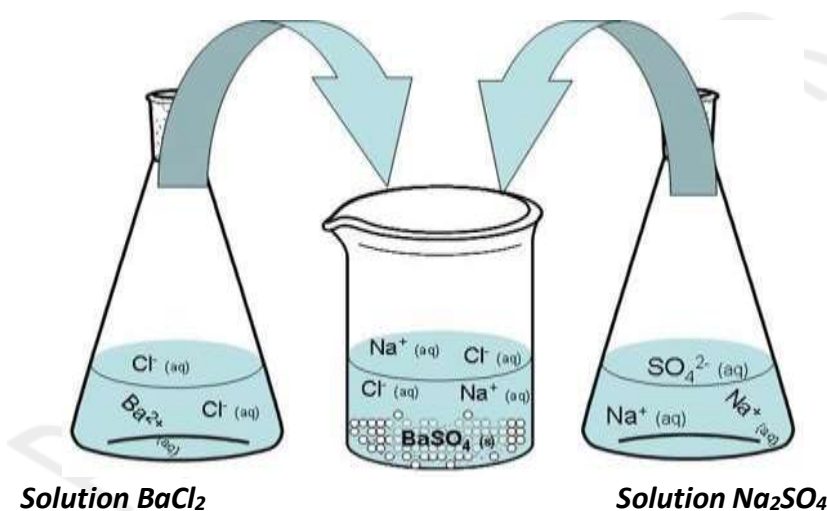
En solution saturée, le soluté et la solution forment deux phases en équilibre :

- Une phase solide (le soluté non dissout)
- Une phase liquide contenant du soluté dissout.

Entre ces deux phases, il s'établit un équilibre hétérogène. Il se produit un échange de la matière entre la phase liquide et la phase solide.

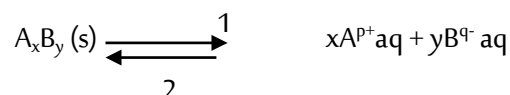
*** Réaction de précipitation :**

Quand on mélange deux solutions contenant séparément les deux ions (Ba^{2+} et SO_4^{2-}) d'un composé peu soluble BaSO_4 , celui-ci précipite lors du mélange (à condition d'atteindre la saturation vis-à-vis de BaSO_4).



I – 2 - Produit de solubilité

Considérons une solution saturée contenant un composé ionique peu soluble de formule A_xB_y , en équilibre les ions A^{p+} et B^{q-} selon l'équation suivante :



La constante d'équilibre caractérisant cette réaction est appelée produit de solubilité et notée K_s , elle ne dépend que de la température. A l'équilibre on aura :

$$K_s = \frac{(a(\text{A}^{p+}))^x (a(\text{B}^{q-}))^y}{a(\text{A}_x\text{B}_y)}$$

En solution diluée, cette expression devient :

$$K_s = [A^{p+}]^x [B^{q-}]^y$$

Avec $a(A_xB_y) (s) = 1$.

On définit également $pK_s = -\log K_s$

Remarque :

- ☞ Plus le composé est soluble, plus K_s est grand plus le pK_s est petit.
- ☞ Pour comparer deux composés, il est plus juste de comparer leurs solubilités.

Exemples :



Remarque :

- K_s n'a de signification que si la solution est saturée en présence d'un excès de soluté pur.
- pK_s est une caractéristique de composé solide (soluté).

I – 3 - Relation solubilité - Produit de solubilité

La solubilité (S) d'un composé ionique est liée au produit de solubilité K_s .

Considérons un composé ionique de formule générale A_xB_y qui se dissout dans l'eau pure en donnant les ions A^{p+} et B^{q-} . L'équation de la dissolution est :

	$A_xB_y (s)$	$\leftrightarrow$	$x A^{p+} aq$ +	$y B^{q-} aq$
Qtés à $t=0$	n_0		0	0
Qtés à saturation	$n_0 - S \cdot V$		$xS \cdot V$	$yS \cdot V$
Concentration à saturation	Espèce solide		xS	yS

Il vient $[A^{p+}] = xS$ et $[B^{q-}] = yS$.

L'expression de : $K_s = [A^{p+}]^x * [B^{q-}]^y$ s'écrit alors $K_s = (xS)^x (yS)^y = x^x * y^y * S^{x+y}$

=> La solubilité dans l'eau pure d'un composé ionique A_xB_y dont les ions ne réagissent pas avec l'eau en fonction de K_s vaut :

$$S = \left(\frac{K_s}{x^x y^y} \right)^{\frac{1}{x+y}}$$

Exemples :



$$K_s = [\text{Li}^+]^3 [\text{PO}_4^{3-}] = (3S)^3 (S) = 27 \cdot S^4 \implies S = 3.3 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$



Lorsque la solution est saturée $[\text{Ag}^+] = S$, $[\text{Cl}^-] = S$

$$K_s = [\text{Ag}^+] [\text{Cl}^-] = S^2 = 2.10^{-10} \implies S = 1.4 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L.}$$



A la saturation $[\text{Ag}^+] = 2S$, $[\text{CrO}_4^{2-}] = S$

$$K_s = [\text{Ag}^+]^2 [\text{CrO}_4^{2-}] = 4S^3 = 10^{-12} \implies S = 6.3 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L.}$$

On conclut que :

De deux composés, **le plus soluble** est celui qui a la **plus forte solubilité**, ce n'est pas nécessairement celui qui a le produit de solubilité le plus élevé, cela dépend de l'atomicité des éléments présents dans les deux composés.

I – 4 - Conditions de précipitation

Considérons le système chimique défini par $\text{A}_x\text{B}_y \text{ (s)}$, $\text{A}^{p+} \text{ aq}$ et $\text{B}^{q-} \text{ aq}$

Deux cas sont à envisager :

- Lorsque ces trois espèces coexistent en équilibre, selon la réaction d'équation :



La solution est saturée, les concentrations $[\text{A}^{p+}]_{\text{éq}}$ et $[\text{B}^{q-}]_{\text{éq}}$ sont liées par:

$$Q_{\text{éq}} = [\text{A}^{p+}]_{\text{éq}}^x \cdot [\text{B}^{q-}]_{\text{éq}}^y = K_s$$

- Lorsqu'il n'y a pas de solide, la solution n'est pas saturée, le système est hors d'équilibre chimique.

A quelle condition une solution est-elle saturée ????

Soit Q le quotient de réaction calculé à partir des concentrations apportées des espèces ioniques.

➤ Si Q est inférieur à K_s ($Q < K_s$), l'équilibre chimique ne peut être atteint, donc il n'y a pas d'apparition de précipité (**pas de précipitation**).

➤ Si Q est égal à K_s ($Q = K_s$), l'équilibre chimique est atteint (**on est à la saturation : précipitation**).

➤ Si Q est supérieur à K_s ($Q > K_s$), **il y a précipitation** et évolution du système jusqu'à ce que de nouveau $Q = K_s$.

Il est donc possible, à partir de la valeur de Q , de déterminer si un précipité existe, ou non, en équilibre avec ses espèces ioniques constitutives.

Exemples d'application :

Considérons un mélange contenant :

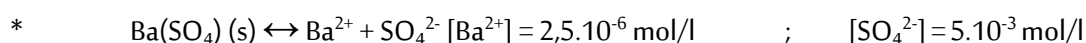
- 50 ml de BaCl_2 = 10^{-5}M
- 50 ml de Na_2SO_4 = $2 \cdot 10^{-2}\text{M}$
- 100 ml de AgNO_3 = 10^{-5}M

Volume total = 200 ml.

Question : Y-a-t-il précipitation de BaSO_4 , AgCl lors du mélange ?

Sachant que : $K_s(\text{BaSO}_4) = 1,1 \cdot 10^{-10}$ à 25°C

$$K_s(\text{AgCl}) = 1,6 \cdot 10^{-10} \text{ à } 25^\circ\text{C}.$$



$$Q = [\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = 1,25 \cdot 10^{-8} \implies Q = 1,25 \cdot 10^{-8} > K_s = 1,1 \cdot 10^{-10}$$

Donc il y a précipitation de BaSO_4 avec retour aux conditions d'équilibre jusqu'à ce que: $Q = K_s$.



$$[\text{Cl}^-] = 5 \cdot 10^{-6}\text{M} \quad [\text{Ag}^+] = 5 \cdot 10^{-6}\text{M}$$

$$Q = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 2,5 \cdot 10^{-11} \implies Q = 2,5 \cdot 10^{-11} < K_s = 1,6 \cdot 10^{-10}$$

Donc, pas de précipitation de AgCl .

II - Facteurs influençant la solubilité

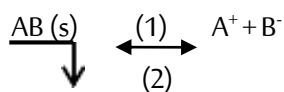
II – 1 - Effet d'ions commun sur la solubilité

On dit qu'il y a effet d'ion commun :

- ☞ Si le composé $\text{A}_x\text{B}_y (\text{s})$ est dissous dans une solution contenant déjà des ions A^{p+} ou des ions B^{q-} .
- ☞ Si une solution contenant des ions A^{p+} ou B^{q-} est ajoutée à une solution obtenue par dissolution de $\text{A}_x\text{B}_y (\text{s})$.

On recherche la solubilité de AB dans une solution d'électrolyte fort AC. (1)

Soit



A^+ : ion commun

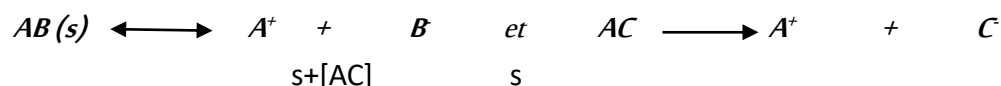
Qualitativement

L'introduction de AC dans la solution va augmenter la concentration de A^+ (ion commun) au niveau de l'équilibre.

Donc il y a perturbation de l'équilibre et donc celui-ci va évoluer dans le sens qui va diminuer la concentration de A^+ c'est-à-dire dans le sens (2), donc sens de la précipitation de AB. Nous avons donc une diminution de la solubilité de AB.

On dit qu'il y a un recul de la solubilité par effet d'ion commun.

Quantitativement.

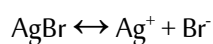


$$K_s = [A^+] + [B^-] + (S + [AC]) S$$

$$S = \frac{K_s}{S + [AC]} \approx \frac{K_s}{[AC]}$$

Exemple d'application :

Considérons la dissolution de AgBr dans l'eau pure. $pK_s = 12,3$ à 25°C .



$$K_s = [Ag^+] \cdot [Br^-] = S^2$$

$$S = (K_s)^{1/2} = 7 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L.}$$

Si l'on ajoute ou si l'eau contient préalablement 0,1 mol/l de NaBr, la solubilité S' de AgBr devient :

$$K_s = [Ag^+] \cdot [Br^-] \quad \text{et} \quad [Ag^+] = S', [Br^-] = S' + 0,1$$

$$K_s = (S') (S' + 0,1)$$

$$S'^2 \text{ négligeable devant } 1 \text{ d'où } K_s \approx 0,1 S' \longrightarrow S' = 5 \cdot 10^{-12} \text{ mol/L}$$

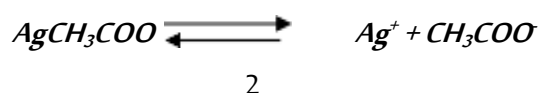
$$\text{D'où: } S' < S.$$

☞ On parle de recul de solubilité par effet d'ion commun.

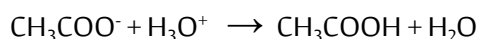
II – 2 - Effet du pH sur la solubilité

La solubilité d'un composé ionique est sensible au pH de la solution si au moins un des ions formant le précipité a un caractère acido-basique.

Exemples :



Si on ajoute un acide fort $\longrightarrow$ Réaction sur CH_3COO^- (base faible)



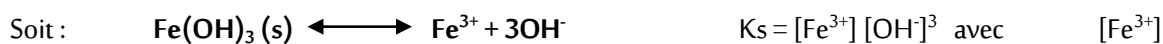
$\Rightarrow$ Consommation des ions CH_3COO^-

$\Rightarrow$ Déplacement de l'équilibre le sens (1) : Dissolution de CH_3COOAg .

$\Rightarrow$ Augmentation de la solubilité.

➤ La diminution du pH provoque une augmentation de la solubilité de CH_3COOAg .

Cas des hydroxydes métalliques :



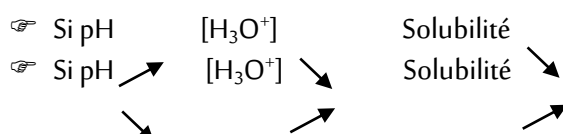
$$K_s = [\text{Fe}^{3+}] \left(\frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \right)^3$$

$$K_s = S \left(\frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \right)^3$$

= S

$$S = [\text{Fe}^{3+}] = K_s \left(\frac{10^{-\text{pH}}}{K_e} \right)^3$$

L'expression de la solubilité est :

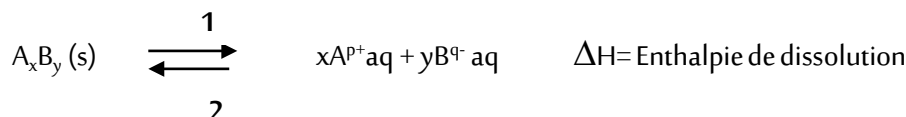


II – 3 - Effet de la température sur la solubilité :

La solubilité d'un composé dépend de la valeur du produit de solubilité K_s du composé et la valeur de K_s dépend également de la température T selon la loi de Van t'Hoff:

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

Avec ΔH° est l'énergie (enthalpie standard) de la réaction de dissolution.



Si $\Delta H > 0$: si T augmente : Évolution dans le sens de la réaction endothermique sens(1):

Dissolution $\uparrow \Rightarrow K_s \uparrow \Rightarrow$ (Solubilité $\uparrow$)

Si $\Delta H < 0$: si T augmente : Évolution dans le sens de la réaction endothermique sens(2):

Dissolution $\downarrow \Rightarrow K_s \downarrow \Rightarrow$ (Solubilité $\downarrow$)

Exemple : NaCl , PbCl_2 , CuSO_4

Si $\Delta H^\circ < 0$: lorsque la température augmente, K_s diminue et la solubilité S diminue

Exemple : CaCO_3 (calcaire).

C'est le signe de l'enthalpie standard de dissolution qui détermine le sens de l'évolution de la solubilité S avec la température T. Le plus souvent la solubilité d'un composé ionique augmente avec la température.

III - Réactions de complexation

III – 1 - Définition

Un complexe ou composé de coordination est un édifice moléculaire formé d'un **cation métallique** (M^{n+}) entouré de groupes donneurs d'électrons appelés **ligands** (L) liés entre eux par des liaisons de

coordination.

Suivant la nature et la charge de chacun des composants du complexe, celui-ci peut être neutre, chargé positivement ou négativement.

Le plus souvent, le métal est chargé positivement (oxydé). Les ligands qui peuvent être soit des ions, des atomes ou des molécules sont soit neutres, soit chargés négativement (ou positivement).

III – 2 - Ligands

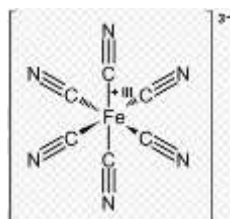
Un ligand peut être un ion ou une molécule.

Le ligand est caractérisé par l'atome qui se coordonne (l'atome donneur) au métal ainsi que par les substituants qu'il porte. Il faut noter qu'un ligand peut être neutre et néanmoins former des liaisons très stables avec un acide de Lewis.

Exemple : **Ferricyanure**

$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ Le cation métallique Fe^{3+}

Le ligand : CN^-



III – 3 - Formation des ions complexes

Ils se forment en solution par la réaction d'un composé ionique dont la dissociation fournit un cation métallique, avec un autre composé ionique qui fournit les ligands.

La réaction qui conduit à la formation du complexe est dite **réaction de Complexation**

Exemple :

La réaction de AgNO_3 avec KCN $(\text{Ag}^+ + \text{NO}_3^-) + 2(\text{CN}^- + \text{K}^+) \rightarrow [\text{Ag}(\text{CN})_2]^- + \text{NO}_3^- + 2\text{K}^+$

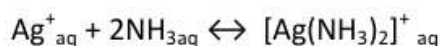
Remarque :

Une fois le complexe est formé, l'ion central et les ligands ne présentent plus leurs caractères habituels. On dit qu'ils sont **dissimulés**.

III – 4 - Equilibres de complexation

Les réactions de complexation sont irréversibles car K_c est toujours très grande. Elles conduisent à un équilibre auquel s'applique la loi d'action de masse. La constante d'équilibre est appelée constante de complexation : K_c

Exemple :



$$K_c = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+}{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2} = 1,6 \cdot 10^7$$

On utilise parfois la constante relative à la dissociation de complexe K_d ; avec $K_d = 1/K_c$.

Chapitre IV : Réactions d'Oxydoréduction

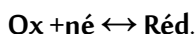
I - Rappels et définitions

Une réaction d'oxydo-réduction est une réaction de transfert des électrons entre un oxydant et un réducteur.

I – 1 - Définitions

- Un oxydant est une espèce atomique, moléculaire ou ionique susceptible de capter un ou plusieurs électrons.
- Un réducteur est une espèce atomique, moléculaire ou ionique susceptible de céder un ou plusieurs électrons.

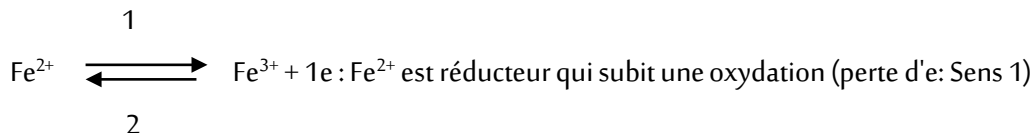
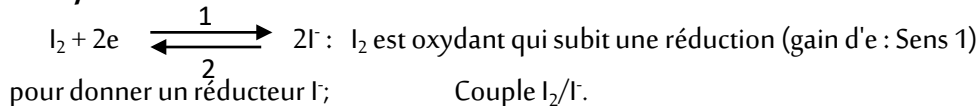
Ces deux définitions sont complémentaires : à tout oxydant (Ox) correspond un réducteur (Red) selon le schéma, appelé demi-équation d'oxydo-réduction:



Cette équation traduit le transfert d'électron entre l'oxydant et le réducteur. L'oxydant et le réducteur ainsi reliés sont dits conjugués, ils forment un couple rédox noté : Ox/Réd.

Une réduction correspond à un gain d'électrons alors qu'une oxydation correspond à une perte d'électrons. L'oxydation et la réduction sont des réactions réversibles.

Exemples :



Pour donner un oxydant Fe^{3+} . Autrement Fe^{3+} est un oxydant qui subit une réduction (sens 2) pour donner un réducteur Fe^{2+} ; Couple rédox : $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$.

Remarque :

- Certaines espèces peuvent se comporter comme oxydant ou comme réducteur.

Exemple :

Fe^{2+}/Fe : Fe^{2+} est un oxydant ; $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$: Fe^{2+} est un réducteur

- Un oxydant fort est un oxydant qu'a une forte tendance de capter des électrons.
- Un réducteur fort est un réducteur qu'a une forte tendance de céder des électrons.

Pour savoir si, au cours d'une réaction, une espèce a été réduite ou oxydée, on peut :

- Chercher son espèce conjuguée et écrire l'équation d'échange d'électrons.
- Utiliser les nombres d'oxydation.

I – 2 - Nombres d'oxydation (Degré d'oxydation)

Le nombre d'oxydation (N.O) d'un élément est une grandeur entière positive ou négative et notée en chiffre romains correspondant à la charge élémentaire apparente portée par une espèce. Les règles qui permettent de déterminer le NO sont :

- Le nombre d'oxydation des atomes d'un élément à l'état pur et libre est nul.

Exemple : Fe (NO= 0), Cu (NO= 0),
H₂ (NO = 0) O₂ (NO = 0).

- Le nombre d'oxydation d'un élément dans une espèce monoatomique est égal à la charge algébrique de cette espèce.

Exemple : Cl⁻ (NO = -I) O²⁻ (NO = -II)
Fe³⁺ (NO = +III) Fe²⁺ (NO = +II)

- Quand deux élément sont unis par une liaison covalente, les électrons de la liaison sont attribués à l'élément le plus électronégatif. Le nombre d'oxydation de chaque élément est alors égal au nombre de charge fictif qui lui est ainsi attribué.

Exemple : H₂ + Cl₂ → 2 (H^{+δ} ----->>-----δ Cl) (χ(H) << χ(Cl))
NO(H)=0 NO(Cl)=0 NO(H)=+I NO(Cl)=-I
H₂S : NO(H) = +I et NO(S) = -II
H₂O : NO(H) = +I et NO(O) = -II
CO : NO(C) = +II et NO(O) = -II

Dans un édifice polyatomique, la conservation de la charge impose que la somme algébrique des nombres d'oxydation multipliés par le nombre des atomes de l'élément présent dans la formule de l'édifice soit égale à la charge globale de l'édifice.

En général : (A_xB_y)^q ==> Σ x NO(A) + y NO(B) = q

Exemple :

CO: NO(C) + NO(O) = 0 avec NO(O) = -II et NO(C) = +II
CO₂: NO(C) + 2NO(O) = 0 avec NO(O) = -II et NO(C) = +IV
C₂O₄²⁻ 2NO(C) + 4NO(O) = -2 avec NO(O) = -II et NO(C) = +III
:

Remarque :

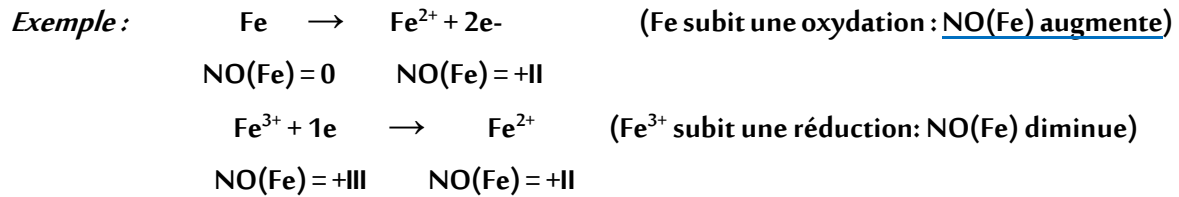
Suivant le composé considéré, un élément peut prendre de très nombreuses valeurs de nombre d'oxydation :

Exemple :

	NH ₂ OH	N ₂	N ₂ O	NO	N ₂ O ₃	NO ₂	N ₂ O ₅
NO (N)	-I	0	+I	+II	+III	+IV	+V

I – 3 - Propriétés de nombre d'oxydation

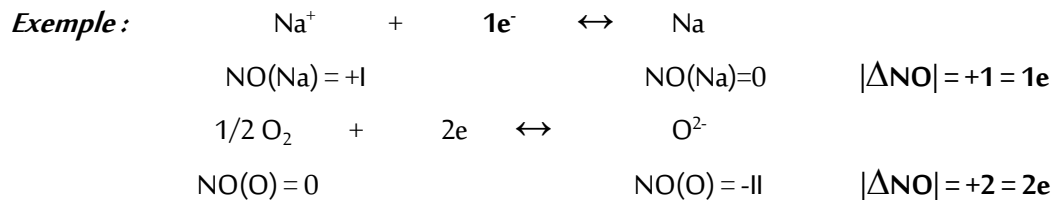
- Lorsqu'un élément est oxydé, son nombre d'oxydation croît, celui-ci diminue lorsque l'élément est réduit.



==> Toute augmentation du NO (en valeur algébrique) est une oxydation.

==> Toute diminution du NO est une réduction.

- Pour chaque élément, la valeur absolue de la variation globale du nombre d'oxydation est égale au nombre d'électrons transférés.

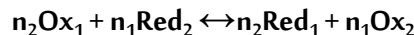


II - Réactions d'oxydo-réduction

Soit un système constitué de deux couples Ox_1/Red_1 et Ox_2/Red_2 tel que :



Au sein de ce système s'établit un équilibre d'oxydo-réduction d'équation:



Cette équation traduit le transfert direct d'électron du réducteur d'un couple vers l'oxydant de l'autre couple. L'écriture de l'équation de la réaction d'oxydo-réduction se fait en combinant les demi-équations électroniques de telle façon que les électrons transférés n'apparaissent pas dans le bilan.

Exemple :



II – 1 - Équilibrage des demi-équations - bilan des réactions d'oxydo-réduction

Ce procédé est basé sur la conservation de charge et la conservation de masse.

Deux méthodes peuvent être utilisées pour équilibrer les demi-équations et le bilan des réactions d'oxydo-réduction.

En utilisant les nombres d'oxydation

Les étapes à suivre pour établir les demi-équations sont :

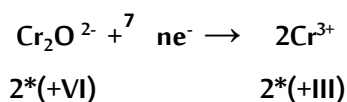
- Écrire la demi-équation électronique
- Équilibrer l'élément chimique oxydé ou réduit
- Trouver et placer les électrons transférés en fonction de la variation de nombre d'oxydation.
- Équilibrer les charges avec des ions $H^+(H_3O^+)$ (si le milieu est acide), (ou avec des ions OH^- si le milieu est basique, cas moins fréquent).
- Équilibrer les éléments H et O avec des molécules H_2O .

Exemple : Soit le couple $Cr_2O_7^{2-} / Cr^{3+}$

- Demi-équation électronique : $Cr_2O_7^{2-} + ne^- \rightarrow Cr^{3+}$
- Assurer la conservation des éléments autres que H et O:

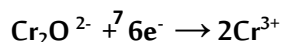


- Calculer la variation du nombre d'oxydation de l'élément mise en jeu :



- En déduire le nombre d'électron mise en jeu par n(e) :

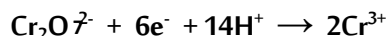
$$n(e) = |\Delta NO| = +6 \quad \text{car} \quad (\Delta NO = 2(+III) - 2(+VI) = -VI)$$



- Assurer la conservation de la charge avec des protons hydratés (si on travaille en milieu acide), en se basant sur l'équation de la conservation de charge.



$$(-2) + 6(-1) + x(+1) = 2*(3+) \implies x = 14$$



- Assurer la conservation de l'élément hydrogène avec des molécules d'eau et vérifier qu'elle assure aussi la conservation de l'élément d'oxygène.



Sans utilisant les nombres d'oxydation

Les démarches à suivre pour établir les demi-équations sont :

- Écrire la demi-équation électronique
- Équilibrer l'élément chimique oxydé ou réduit
- Équilibrer l'élément oxygène avec des molécules d'eau
- Équilibre l'élément hydrogène avec des ions H^+
- Équilibrer la charge avec des électrons en respectant l'électroneutralité de demi-équation.

Exemple : Soit le couple $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / \text{Cr}^{3+}$

- Demi-équation : $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{ne}^- \rightarrow \text{Cr}^{3+}$
- Assurer la conservation des éléments autres que H et O :

$$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 7\text{ne}^- \rightarrow 2\text{Cr}^{3+}$$
- Assurer la conservation de l'élément oxygène avec des molécules d'eau :

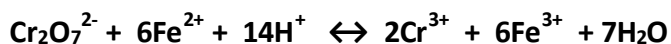
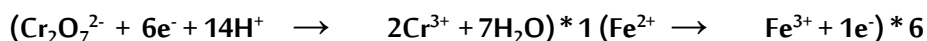
$$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 7\text{ne}^- \rightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$$
- Assurer la conservation de l'élément hydrogène avec des ions H^+ :

$$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 7\text{ne}^- + 14\text{H}^+ \rightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$$
- Assurer la conservation de charge avec les électrons :

$$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 6\text{e}^- + 14\text{H}^+ \rightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$$

Il est alors par exemple d'écrire l'équation de l'oxydation des ions fer ferreux (Fe^{2+}) par des ions dichromate $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ en milieu acide, en combinant les demi-équations électroniques.

Bilan global :



III - Pile électrochimique - Pile DANIELL

III – 1 – Pile électrochimique :

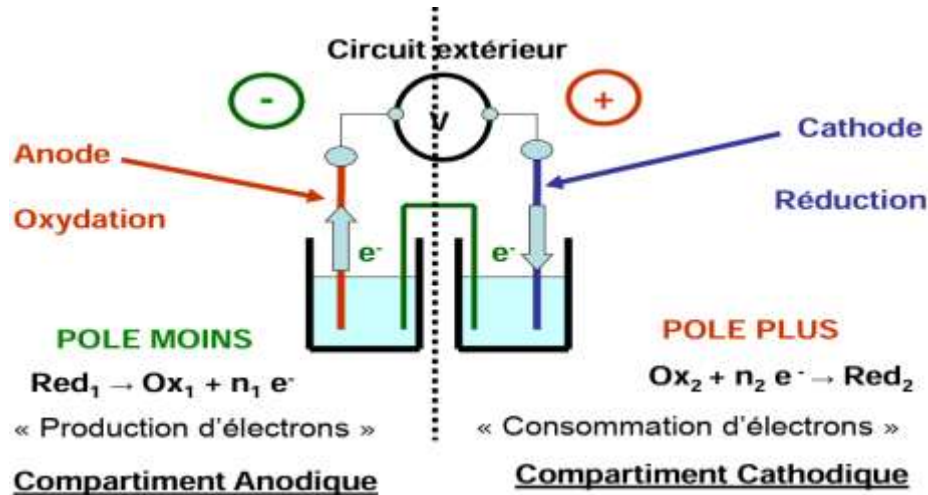
Nous avons vu qu'au cours d'une réaction redox, des électrons étaient transférés de l'oxydant d'un couple au réducteur d'un autre couple. Il est possible de réaliser ce transfert d'électrons d'un couple à l'autre sans mélanger les réactifs, par l'intermédiaire de deux électrodes et d'un conducteur extérieur (circuit électrique extérieur). On a alors une PILE électrochimique

Une pile électrochimique, donc, est un dispositif qui permet de générer un courant électrique en utilisant les réactions d'oxydoréduction (convertir de l'énergie chimique en énergie électrique).

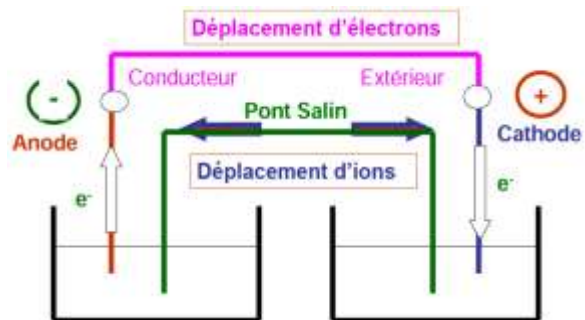
Les deux demi-réactions d'oxydation et de réduction ont alors lieu dans deux compartiment séparés :

- Le compartiment où a lieu l'oxydation est appelé le compartiment Anodique (ou plus simplement Anode) : $\text{Red}_1 \rightarrow \text{Ox}_1 + \text{n}_1 \text{e}^-$
- Le compartiment où a lieu la réduction est appelé le compartiment Cathodique (ou plus simplement Cathode) : $\text{Ox}_2 + \text{n}_2 \text{e}^- \rightarrow \text{Red}_2$
- **A l'anode** il y a « apparition » d'électrons grâce à la 1/2 réaction d'oxydation. Les électrons « formés » à l'Anode vont circuler dans le conducteur extérieur et vont finalement atteindre la Cathode.

- **A la Cathode** les électrons seront « consommés » par la 1/2 réaction de réduction. Des électrons circulent donc dans le conducteur extérieur. Il y a bien création d'un courant électrique. Les électrons circulent de l'Anode qui est donc le pôle MOINS de la pile vers la Cathode qui est son pôle PLUS.

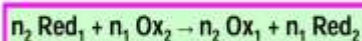
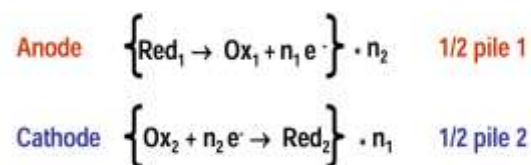


Pour que le circuit soit fermé, il est nécessaire de relier les deux compartiments par un pont salin. Conducteur Extérieur Ce pont salin est généralement constitué par un gel contenant un sel ionique appelé électrolyte (souvent KNO_3). Les ions contenus dans le gel sont libres de se déplacer et assurent ainsi la continuité du circuit électrique.



Bien entendu, le nombre d'électrons qui part de l'anode doit être égal à celui qui parvient à la cathode. D'un point de vue chimique, la réaction qui se produit est la réaction d'oxydoréduction « normale » entre les couples 1 et 2.

Cette réaction est obtenue sans mélange des réactifs entre eux

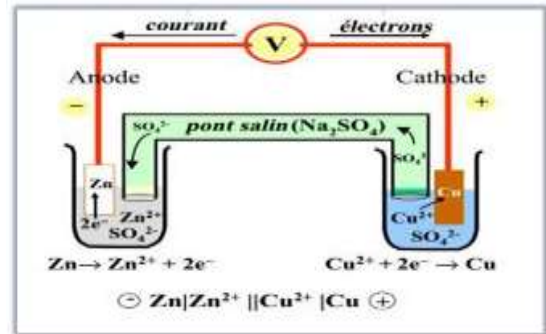


Réaction globale de la pile

III – 2 – Pile Daniell :

La pile Daniell est constituée de deux compartiments :

- * Un compartiment gauche : qui contient une lame de zinc plongeant dans une solution de sulfate de zinc.
- * Un compartiment droit : qui contient une lame de cuivre plongeant dans une solution de sulfate de cuivre.



Les deux lames sont liées par un fil électrique qui sert à la circulation des électrons. Les deux solutions sont liées par un pont salin (pont conducteur ou jonction) qui sert à la circulation des ions.

Observation expérimentale :

Lors de la fermeture du circuit, on constate que :

- Un courant circule de la lame de cuivre vers la lame de zinc.
- Au bout d'un temps, on constate un dépôt de cuivre sur la lame de cuivre alors que l'épaisseur de la lame de zinc a diminué.

* Interprétation :

A droite : il se produit la 'demi-équation' de réduction des ions cuivre (II) en cuivre métallique à l'interface métal-solution :



La lame de cuivre siège d'une réduction est appelée **Cathode**.

A gauche : C'est le zinc qui est oxydé dans la réaction d'électrode en libérant des électrons :



La lame de zinc siège d'une oxydation est appelée **Anode**.

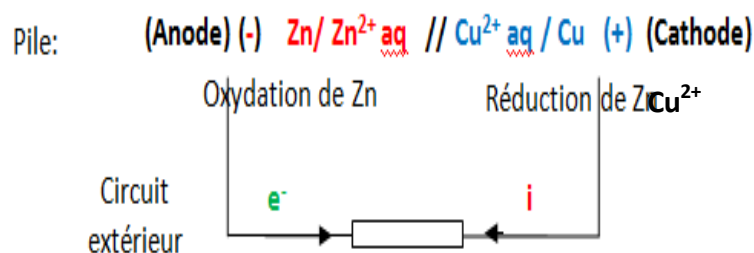
Les électrons circulent donc de la lame de zinc vers la lame de cuivre.

Le sens du courant est contraire au sens des électrons : Sens du courant de la lame de cuivre (pôle +) vers la lame de zinc (pôle -).

Les ions de sulfates vont du compartiment de droite (excès de SO_4^{2-}) vers le compartiment de gauche (déficit de SO_4^{2-}).

Donc pour la pile Daniell, la représentation conventionnelle est :

D'une façon générale :



Métal / Ion en solution // Ion en solution / Métal
Jonction

IV - Potentiel d'électrode - Équation de Nernst

IV - 1 - Potentiel d'électrode

IV – 1 – 1 - Différents types d'électrodes

Électrode de 1^{ère} espèce : Métal/ion métallique, c

Exemple : $Cu(s)/Cu^{2+}, c$

Électrode de 2^{ème} espèce : Métal/sel insoluble du métal/anion

Exemple : $Ag(s)/AgCl(s)/Cl^-, c$

L'électrode au calomel saturé E.C.S : $Hg(l)/Hg_2Cl_2(s)/Cl^-, c$

Électrode de 3^{ème} espèce : Métal inerte/Ox et Réd en solution

Exemple : $Pt/Fe^{3+}, Fe^{2+}$

IV – 1 – 2 - Électrode de référence

L'électrode choisie comme électrode de référence est l'électrode standard à hydrogène E.S.H. Par convention $V_{E.S.H} = 0$.

IV – 1 – 3 - Potentiel d'électrode

Par définition : $E = V - V_{E.S.H} = V$ puisque $V_{E.S.H} = 0$.

Si les constituants sont dans leur état standard, le potentiel d'électrode est noté E° qui ne dépend que de la température T .

Par convention $E^\circ(H_3O^+/H_2) = 0,00 \text{ V}$ à $25^\circ C$.

IV – 2 - Equation de Nernst

Soit le couple Ox/Réd qui est caractérisé par l'équilibre électrochimique suit :



Le potentiel de cette électrode est donné par la formule de Nersnt:

$$E_{\text{ox/red}} = E^\circ_{\text{ox/red}} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{(a(\text{ox}))^\alpha}{(a(\text{Red}))^\beta}$$

$E_{\text{ox/red}}$ = Potentiel d'électrode

$E^\circ_{\text{ox/red}}$ = Potentiel standard d'oxydo-réuction (*caractéristique de chaque couple ox/red*)

R = Constante des gaz parfaits = $8,31 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$;

F = 1 Faraday $\approx 1 \text{ mole d'e}^- = 96500 \text{ Coulomb}$; $T = T^\circ \text{ absolue (en Kelvin)}$

n = Nombre d' e^- échangé

$a(\text{Ox})$: activité de l'espèce Ox et $a(\text{Red})$ celle de l'espèce Réd.

Rappelons ce que valent les activités, $a(\text{Ox})$ et $a(\text{Red})$, **grandeurs sans dimension**, suivant la nature des espèces oxydantes et réductrices :

- * Pour le solvant, ici l'eau : $a(\text{H}_2\text{O}) = 1$
- * Pour un solide X ou un liquide X seul dans sa phase : $a(X) = 1$
- * Pour un gaz X, supposé parfait : $a(X) = P(X)$
- * Pour un soluté X dilué ou pour une solution idéale: $a(X) = [X]$

Remarque :

- A $25^\circ\text{C} = 298\text{ K}$ et pour une solution idéale l'expression de potentiel devient:

$$E_{\text{Ox/Red}} = E^\circ_{\text{Ox/Red}} + \frac{0,06}{n} \log \frac{[\text{ox}]^\alpha}{[\text{Red}]^\beta}$$

- Lorsque la demi-équation électronique fait intervenir d'autres constituants que les espèces Ox et Red, en particulier des ions hydronium H_3O^+ , celles-ci figurent aussi dans la relation de Nernst.

- Dans la suite de ce cours, le comportement des solutions aqueuses est supposé idéal et la température est de 25°C .

Exemple 1 :



$$E = E^\circ + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a(\text{Cu}^{2+})}{a(\text{Cu})}$$

à $T = 25^\circ\text{C}$, Solution est idéale:

$$E = 0,342 + \frac{0,06}{2} \log [\text{Cu}^{2+}]$$

Exemple 2 :



L'équilibre faisant intervenir 5 électrons ainsi que 8 protons, on écrira la relation de Nernst de la façon suivante :

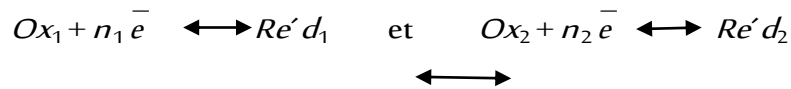
$$E = E^\circ_{(\text{MnO}_4^-|\text{Mn}^{2+})} + \frac{RT}{5F} \ln \frac{a(\text{MnO}_4^-)(a(\text{H}^+))^8}{a(\text{Mn}^{2+})}$$

à $T = 25^\circ\text{C}$, Solution est idéale:

$$E = 1,507 + \frac{0,06}{5} \log \frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]}$$

IV – 3 - Prédiction des réactions rédox :

Soient les deux couples $Ox_1/Réd_1$ et $Ox_2/Réd_2$ tel que :



La constante de cet équilibre est :

$$K^\circ = \frac{a^{n_1}(Red_2)a^{n_2}(Ox_1)}{a^{n_2}(Red_1)a^{n_1}(Ox_2)}$$

À l'équilibre : $E_{éq} = E_{1éq} = E_{2éq}$. Donc :

$$E_1^\circ + \frac{0,06}{n_1} \log \frac{a(Ox_1)}{a(Red_1)} = E_2^\circ + \frac{0,06}{n_2} \log \frac{a(Ox_2)}{a(Red_2)}$$

D'où :

$$n_1 n_2 (E_2^\circ - E_1^\circ) = 0,06 \log \frac{a^{n_1}(Red_2)a^{n_2}(Ox_1)}{a^{n_2}(Red_1)a^{n_1}(Ox_2)} = 0,06 \log K^\circ$$

Donc :

$$K^\circ = 10^{\frac{n_1 n_2 (E_2^\circ - E_1^\circ)}{0,06}}$$

- Si $E_2^\circ - E_1^\circ > 0,18 \text{ V}$ alors $K^\circ > 10^3$: la réaction est quantitative ;
- Si $E_2^\circ - E_1^\circ < -0,18 \text{ V}$ alors $K^\circ < 10^{-3}$: le système n'évolue pas ;
- Si $-0,18 \text{ V} < E_2^\circ - E_1^\circ < 0,18 \text{ V}$ alors $10^{-3} < K^\circ < 10^3$: la réaction conduit à un équilibre.

Soit la réaction rédox : $n_1 Ox_2 + n_2 Red_1 \rightleftharpoons n_2 Ox_1 + n_1 Red_2$

V - Facteurs influençant les potentiel rédox

V – 1 - Influence du pH

La formule de Nernst est :

$$E = E^\circ(O_2/H_2O) + \frac{0,06}{4} \log(P(O_2)[H_3O^+]^4) \quad \text{ou encore} \quad E = E^\circ(O_2/H_2O) - 0,06pH + 0,015 \log(P(O_2))$$

E dépend du pH . Quand pH augmente, E diminue.

V – 2 - Influence de la précipitation

Exemple : Calculons le potentiel standard E_2° du couple AgI/Ag sachant que :

$$E_1^\circ(Ag^+/Ag) = 0,80 \text{ V et } pK_s(AgI) = 16.$$

$$Ag^+ + 1\bar{e} \rightleftharpoons Ag_{(s)} ; E_1 = E_1^\circ + 0,06 \log[Ag^+]$$

et

$$AgI_{(s)} + 1\bar{e} \rightleftharpoons Ag_{(s)} + I^- ; E_2 = E_2^\circ - 0,06 \log[I^-]$$

À l'équilibre $E_1 = E_2$, d'où $E_2^\circ - E_1^\circ = 0,06 \log([Ag^+][I^-]) = -0,06pK_s$.

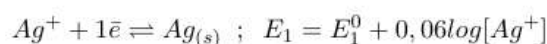
Donc $E_2^\circ = E_1^\circ - 0,06pK_s = -0,16 \text{ V}$.

Conclusion : La formation du précipité AgI abaisse le pouvoir oxydant des ions argent (I).

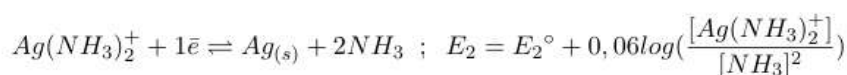
V – 3 - Influence de la complexation

Exemple : Calculons le potentiel standard E_2° du couple $Ag(NH_3)_2^+/Ag$ sachant que $E_1^\circ(Ag^+/Ag) = 0,80\text{ V}$ et la constante globale de formation du complexe $Ag(NH_3)_2^+$ est $\beta_2 = 10^{7,2}$.

Nous avons :



et



À l'équilibre $E_1 = E_2$, d'où $E_2^\circ - E_1^\circ = 0,06\log\left(\frac{[Ag^+][NH_3]^2}{[Ag(NH_3)_2^+]}\right) = -0,06\log\beta_2$.

Donc $E_2^\circ = E_1^\circ - 0,06\log\beta_2 = 0,37\text{ V}$.

Conclusion : La complexation des ions Ag^+ abaisse leur pouvoir oxydant.