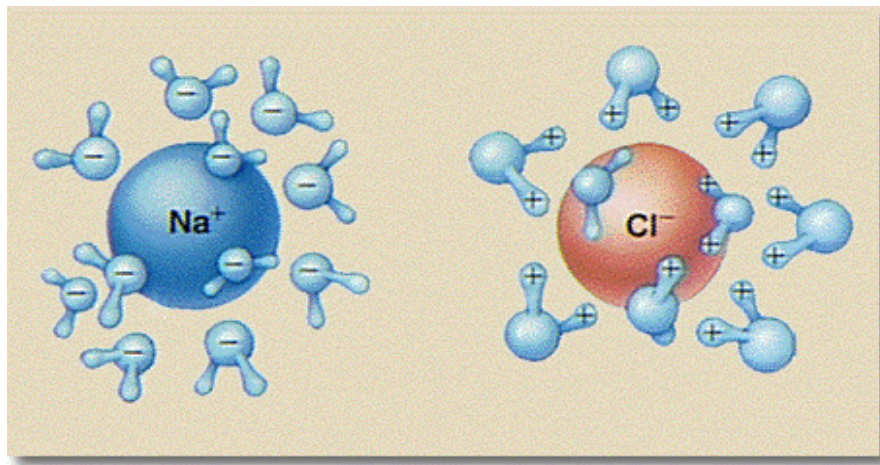




كلية العلوم
السمالية - مراكش
FACULTÉ DES SCIENCES
SEMLALIA - MARRAKECH

UNIVERSITE CADI AYYAD
FACULTE DES SCIENCES SEMLALIA
MARRAKECH

COURS DE CHIMIE DES SOLUTIONS



Filières SMP-SMC
Semestre 2

Préface

Cet ouvrage est un support pédagogique de cours de chimie des solutions aqueuses. Il est destiné aux étudiants de première année des filières SMP et SMC des facultés des sciences. Son objectif est d'aider l'étudiant à adopter une méthode systématique lui permettant d'appliquer ses connaissances en thermodynamique aux équilibres chimiques en solutions aqueuses.

Le premier 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 deuxième chapitre traite les équilibres de précipitation — dissolution, les conditions thermodynamiques de leurs réalisation et les réactions compétitives ou successives pouvant avoir lieu dans la même solution.

Le troisième 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 - EQUILIBRES ACIDO-BASIQUES	pages
I- Généralités.....	1
I-1-Solution aqueuse	
I-2-Electrolyte	
I-3-Equilibre ionique	
II- Acide, base, couple acido-basique.....	1
II-1-Définitions	
II-2-Acides, bases et structure	
II-3-Composé amphotère	
II-4-Couple acido-basique	
II-5- Equilibre ionique de l'eau : Autoprotolyse de l'eau	
II-6 -Force des acides et des bases	
II-6-1-Equilibre de dissociation d'un acide faible	
II-6-2-Equilibre de dissociation d'une base faible	
II-6-3- Relation entre K_a et K_b	
II-6-4- Nivellement des acides forts et des bases fortes par le solvant.	
II-6-5- Loi de dilution d'OSTWALD	
II-6-6- Force relative de deux couples	
III- pH de solutions aqueuse.....	9
III-1-pH d'une solution acide	
III-1-a- Solution d'acide fort:	
III-1-b-acide faible	
III-2-pH de solution basique	
III-2-a-base forte	
III-2-b-base faible	
III-2-c-Domaines de prédominance	
III-3- Les sels.....	14
III-4- Mélange d'acides ou de bases	
III-4-a-Mélange de deux acides forts	
III-4-b-Mélange d'un acide fort et un acide faible	
III-4-c-Mélange d'un acide faible et de sa base conjuguée	

III-4-d- Pouvoir tampon

III-4-e- pH d'une solution d'ampholyte

IV- Indicateurs colorés20

V-Dosage acido-basique21

V-2-Salification d'un acide faible par une base fort

V-3-Salification d'une base faible par un acide fort

CHAPITRE II – EQUILIBRES DE SOLUBILITE – PRECIPITATION ET DE COMPLEXATION

I-Equilibre de solubilité-Précipitation28

I-1-Solubilité

I-2-Expression du produit de solubilité K_s - solubilité dans l'eau pure

I-3- Condition thermodynamique de précipitation

I-4-Effet d'ions communs

I-5-Précipitations successives

I-6-Influence du pH sur la solubilité

I-6-1- cas de sels d'acides faibles

I-6-2- Cas d'hydroxydes métalliques

I-7-Effet de la température sur la solubilité

II-Equilibres de complexation..... 32

II-1-Définition d'un complexe

II-2-Constante de formation et de dissociation d'un complexe

II-3-Equilibres successifs de complexation

II-4- Complexations compétitives : prévision de réactions38

II-5- Solubilité et complexation

II-6- Diagramme de prédominance complexe – ion central libre

CHAPITRE III – EQUILIBRES D'OXYDO-REDUCTION

I- Réaction d'oxydoréduction.....38

I-1-Nombre d'oxydation

I-2-Equilibrage de réactions d'oxydo-réduction

I-3-Réaction de dismutation

II- Potentiel d'électrode 42

II-1-Demi-pile	
II-2-Electrode	
II-3-Potentiel d'électrode	
II-4-Prévision du sens de la réaction d'oxydo-réduction dans les conditions standard	
II-5-Loi de NERNST	
III- Types d'électrodes.....	44
IV-Pile ou cellule galvanique.....	46
Enthalpie libre et constante d'équilibre d'oxydo-réduction.....	48
V- Notation conventionnelle d'une pile.....	49
VI- Pile de concentration	50
VII- Détermination indirecte de potentiel standard	50
VIII- Détermination de constantes d'équilibre.....	50
Exercice 26	

CHAPITRE I

EQUILIBRES ACIDO-BASIQUES

I- GENERALITES

I-1-Solution aqueuse

Une solution est constituée d'une espèce chimique majoritaire appelée solvant et d'espèces chimiques minoritaires appelées solutés.

Dans le cas d'une solution aqueuse l'eau joue le rôle de solvant.

La molécule H_2O est polaire, elle présente de ce fait, un pouvoir dissolvant important vis-à-vis des composés ioniques et les composés polaires.

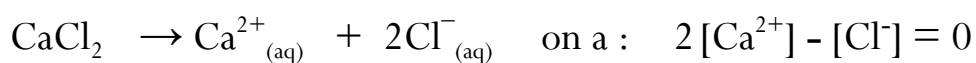
I-2-Electrolyte

Un électrolyte est une substance chimique qui, en solution aqueuse, se dissocie en ions et permet de ce fait la conduction de courant électrique. Les ions formés sont solvatés c'est-à-dire entourés de molécules de solvant (H_2O).

La solution est électriquement neutre : $\sum_i z_i [i] = 0$

Z_i est la charge portée par l'ion i et $[i]$ sa concentration molaire dans la solution.

Exemple : Dissolution de $CaCl_2$ solide dans l'eau :



I-3-Equilibre ionique

➤ Les électrolytes forts sont totalement ionisés en solution.



➤ Les électrolytes faibles sont partiellement ionisés selon un équilibre chimique. Il s'agit d'un équilibre ionique.



II- Acide, base, couple acidobasique

II-1-Définitions

➤ Selon la théorie d'Arrhénius ,

- Un acide est un corps qui libère des ions H^{+} en solution
- Une base est un corps qui libère des ions OH^{-} en solution

➤ Selon la théorie de Brönsted – Lowry,

- Un acide est un corps donneur de protons H^{+}
- Une base est un corps accepteur de protons H^{+}

➤ Selon la théorie de Lewis ,

- Un acide est un corps accepteur d'une paire d'électrons
- Une base est un corps donneur d'une paire d'électrons

C'est la définition donnée par Brönsted que nous adopterons dans l'étude qui suit.

II-2-Acides, bases et structure

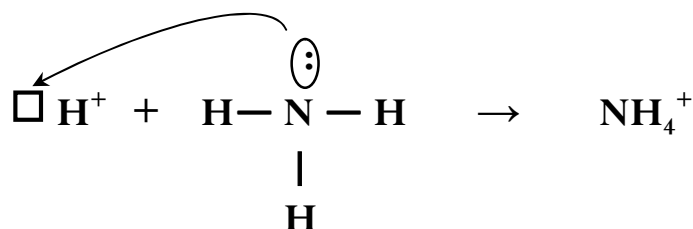
a-Acide

Un acide possède un hydrogène mobile. C'est-à-dire lié à un élément électronégatif, soit un élément de la famille des Halogènes, l'oxygène ou à la limite à l'azote.

Exemples : HF, H₂S, CH₃COOH, NH₄⁺.

b-Base

Une base possède un doublet électronique libre qu'elle met en commun avec l'ion H⁺ qui présente une lacune électronique (case électronique vide).



Exemples :

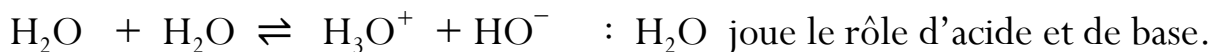
La méthylamine CH₃NH₂, l'ammoniac NH₃, l'ion iodate IO₃⁻.

I-3-Composé amphotère

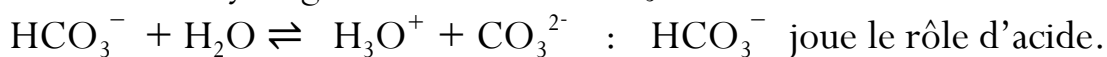
Les composés amphotères (ou ampholytes) sont des composés qui, selon la nature du milieu, peuvent donner ou capter un proton H⁺ et se comportent, donc, comme acides (et) ou comme bases.

Exemples

Cas de l'eau, H₂O :



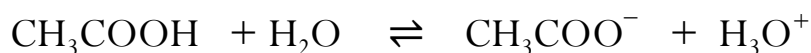
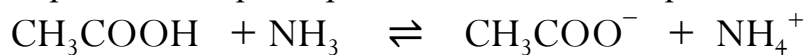
Cas de l'ion hydrogénocarbonate, HCO₃⁻ :



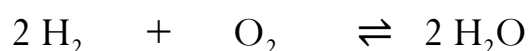
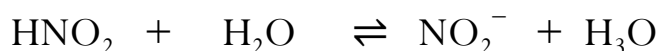
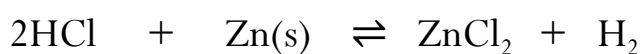
II-4-Couple acido-basique

Selon Brönsted-Lowry, une réaction acido-basique est une réaction de transfert de protons H^+ .

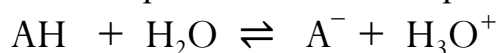
L'ion H^+ ne pouvant pas exister, en solution à l'état libre, un acide ne donne un proton H^+ qu'en présence d'une base qui le fixera.

**Exercice 1**

En solution aqueuse, les réactions suivantes sont-elles des réactions acido-basiques, au sens de Brönsted ?



Considérons l'équilibre acido-basique :

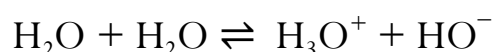


AH est un acide et A^- sa base conjuguée. AH et A^- constituent un couple acido-basique **AH/A^-** .

Exemple : NH_4^+/NH_3 , HCN/CN^- , HIO_3/IO_3^- , $CH_3NH_3^+/CH_3NH_2$.

II-5- Equilibre ionique de l'eau (Autoprotolyse de l'eau)

C'est la réaction entre deux molécules d'eau selon l'équilibre:

**Loi d'action de masse :**

H_2O joue le rôle de solvant, son activité est égale à l'unité : $a(H_2O) = 1$

$K_e = [H_3O^+][HO^-]$ est le produit ionique de l'eau.

K_e constante d'équilibre, sa valeur ne dépend que de la température.

A $25^\circ C$, $K_e = 1,0 \cdot 10^{-14}$.

Le nombre de molécules d'eau ionisées est très faible devant celui des molécules non ionisées ce qui entraîne une très faible valeur pour K_e .

Le taux de dissociation de l'eau pure est $\alpha = 3,6 \cdot 10^{-9}$, soit $3,6 \cdot 10^{-7} \%$.

L'enthalpie standard de réaction d'autoprotolyse de l'eau est positive.

D'après la loi de Van't Hoff,

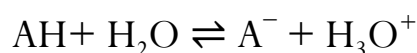
$$\frac{d \ln K_e}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2} > 0$$

K_e prend une valeur plus élevée lorsque la température augmente.

II-6 -Force des acides et des bases

II-6-1-Equilibre de dissociation d'un acide faible

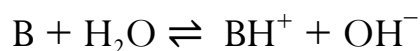
La constante d'acidité K_a est la constante d'équilibre associée à l'équation de la réaction d'un acide avec l'eau,



est:
$$K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[AH]} \quad \text{avec } a(H_2O) = 1,$$

On note: $pK_a = -\log_{10}(K_a)$

II-6-2-Equilibre de dissociation d'une base faible

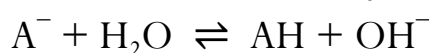
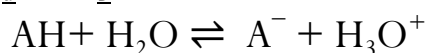


La constante K_b , associée à l'équilibre d'une base avec l'eau avec $a(H_2O) = 1$,

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

On note: $pK_b = -\log_{10}(K_b)$

II-6-3- Relation entre K_a et K_b



$K_a \cdot K_b = K_e$ Soit $pK_a + pK_b = pK_e$

Puisque la constante K_b peut être calculée à partir de la valeur de K_a , un couple acide/base est caractérisé par la valeur de sa **constante K_a** .

- Plus la valeur de K_a est grande (pK_a faible), plus l'acide est fort.
- Plus un acide est fort, plus sa base conjuguée est faible ($K_b = K_e / K_a$).

La constante K_a (ou pK_a) caractérise un couple Acide/Base. Sa valeur est donnée par des tables à 25°C pour les couples acido-basiques usuels en solution aqueuse.

Acide / Base	K_a	pK_a
H_3O^+/H_2O	1	0,0
$HClO_2/ClO_2^-$	$1,1 \cdot 10^{-2}$	2,0
HNO_2/NO_2^-	$6,3 \cdot 10^{-4}$	3,2
HCO_2H/HCO_2^-	$1,6 \cdot 10^{-4}$	3,8
$CH_3CO_2H/CH_3CO_2^-$	$1,8 \cdot 10^{-5}$	4,7
$HClO/ClO^-$	$3,2 \cdot 10^{-8}$	7,5
H_2O/OH^-	10^{-14}	14,0

II-6-4- Nivellement des acides forts et des bases fortes par le solvant .

Les acides forts étant totalement dissociés dans l'eau, et donnent les ions H_3O^+ , on ne peut donc pas comparer leurs forces relatives. On dit qu'il y a nivellement de ces acides par le solvant.

En solution aqueuse, tout acide fort, se transforme, selon une réaction totale, en H_3O^+ .

H_3O^+ est donc, l'acide le plus fort qui puisse exister en solution aqueuse.

De même, en solution aqueuse, toute base forte, se transforme, selon une réaction totale, en OH^- .

OH^- est donc, la base la plus forte qui puisse exister en solution aqueuse.

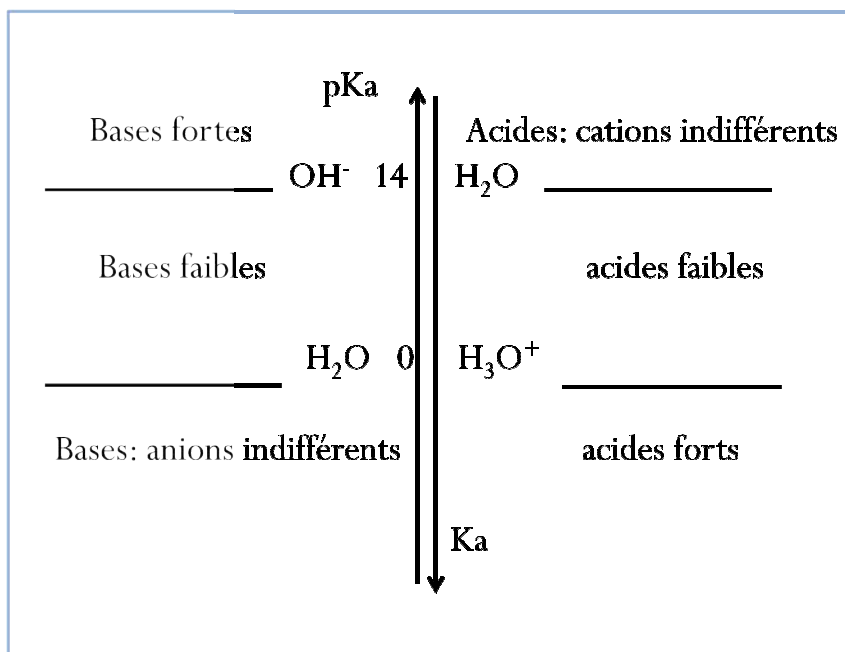
Tout acide faible est plus faible que H_3O^+ et toute base faible est plus faible que OH^- . En solution aqueuse, on ne peut comparer que les forces de couples ayant des pK_a compris entre 0 et 14.

Exemples : acides forts : l'acide chlorhydrique HCl ; l'acide nitrique HNO_3 ...

bases fortes : l'hydroxyde de sodium $NaOH$; l'hydroxyde de potassium KOH .

acides faibles : l'acide éthanique CH_3COOH ; l'acide fluorhydrique HF ;

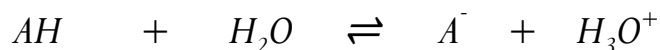
bases faibles : l'ammoniaque NH_3 , la méthylamine CH_3NH_2 ...



II-6-5- Loi de dilution d'OSTWALD

On considère l'équilibre d'ionisation de l'acide AH dans l'eau. On donne la composition du système à l'équilibre en fonction du coefficient d'ionisation α de l'acide AH (ou taux de dissociation ou fraction dissociée ou ionisée) de cet acide.

$$\alpha = \frac{\text{nombre de moles ionisées}}{\text{nombre de moles initiales}}$$



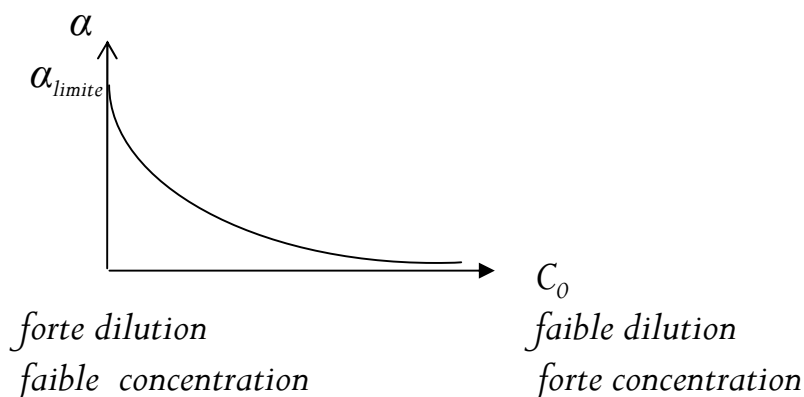
Nombre de moles à t_0	n_0	0
Nombre de moles à t_{eq}	$n_0(1-\alpha)$	$n_0\alpha$
Concentrations à t_{eq}	$\frac{n_0(1-\alpha)}{V}$	$\frac{n_0\alpha}{V}$
	$C_0(1-\alpha)$	$C_0\alpha$

$$K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[AH]} = [H_3O^+] \frac{\alpha}{1-\alpha} \quad d'où \quad \alpha = \frac{K_a}{[H_3O^+] + K_a}$$

Lorsque la solution est diluée par ajout d'eau, la concentration initiale c_0 de l'acide diminue et tend vers la valeur zéro à dilution infinie, la concentration en ions hydronium $[H_3O^+]$ diminue aussi et tend vers une valeur limite égale à $\sqrt{K_e}$.

Par dilution, α augmente (puisque $[H_3O^+]$ diminue) et, à très forte dilution,

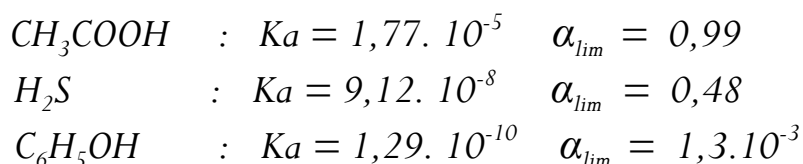
α tend vers une valeur limite : $\alpha_{\text{limite}} = \lim_{C_0 \rightarrow 0} \alpha = \frac{K_a}{K_a + \sqrt{K_e}}$



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.

- $K_a \gg \sqrt{K_e} \Rightarrow \alpha_{\text{lim}} = 1 \rightarrow$ L'acide faible se trouve totalement ionisé.
- $K_a \approx \sqrt{K_e} \Rightarrow \alpha_{\text{lim}} \approx 0,5 \rightarrow$ L'acide faible s'ionise à 50%.
- $K_a \ll \sqrt{K_e} \Rightarrow \alpha_{\text{lim}} = \frac{K_a}{\sqrt{K_e}} \ll 1 \rightarrow$ L'ionisation augmente mais reste faible.

Exemples:



Le taux d'ionisation α (ou coefficient d'ionisation) de tous les acides faibles augmente par dilution.

La majorité d'acides faibles usuels sont totalement ionisés à très forte dilution ($C \approx 0$, $\alpha_{\text{lim}} \approx 1$).

II-6-6- Force relative de deux couples :

Un acide A_1H est plus fort qu'un acide A_2H , si, à concentrations égales, le taux d'ionisation de A_1H dans l'eau est plus grand que celui de A_2H . Soit $\alpha_1 > \alpha_2$.

Considérons l'équilibre: $A_1H + A_2^- \rightleftharpoons A_1^- + A_2H$

La constante de cet équilibre est : $K = K_{a1}/K_{a2}$ $K = \frac{[A_1^-][A_2H]}{[A_1H][A_2^-]}$

Si $K_{a1} > K_{a2} \Rightarrow K > 1$ donc A_1^- et A_2H sont prédominants à l'équilibre.

On dit que l'acide A_1H est plus fort que l'acide A_2H . Et la base A_2^- est plus forte que la base A_1^- .

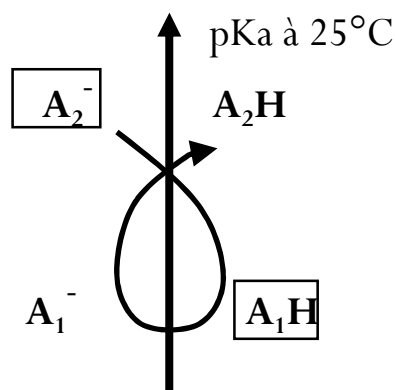
Si on mélange A_1H , A_1^- , A_2^- et A_2H (avec les mêmes concentrations initiales), l'acide le plus fort réagit avec la base la plus forte pour donner l'acide et la base les plus faibles.

Règle du Gamma :

- l'axe des pKa étant orienté vers le haut, les bases sont placées à gauche de l'axe et les acides à droite.
- On encadre les espèces présentes initialement dans le mélange (les réactifs).

La réaction entre un acide A_1H et une base A_2^- est considérée comme totale si :

- sur l'échelle des pKa, en commençant par le réactif placé le plus haut, un gamma direct peut relier les réactifs aux produits et,
- la différence des pka des deux couples est supérieure à 3 (on a alors $K > 10^3$).



Exemple :

Couples : NH_4^+ / NH_3 ($pK_{a1} = 9,2$) et CH_3COOH / CH_3COO^- ($pK_{a2} = 4,8$)

$$K = \frac{[CH_3COO^-][NH_4^+]}{[CH_3COOH][NH_3]} \quad K = 10^{pK_{a2} - pK_{a1}} = 10^{4,4} \gg 1$$

La réaction entre CH_3COOH et NH_3 est donc quasi-totale (quantitative).

III- pH de solutions aqueuses

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

Par définition : $\text{pH} = -\log(a_{\text{H}^+})$ et $a_{\text{H}^+} = 10^{-\text{pH}}$

Dans le cas de solutions diluées on a $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$,

$K_e = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$; A 25°C , $K_e = 10^{-14}$

- Une solution est neutre, à 25°C , si : $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] \rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+]^2 = 10^{-14}$
on a alors, $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-7}\text{molL}^{-1}$ et $\text{pH} = 7$.
- Une solution est acide, à 25°C , si : $[\text{H}_3\text{O}^+] > [\text{OH}^-] \rightarrow \text{pH} < 7$
- Une solution est basique, à 25°C , si : $[\text{H}_3\text{O}^+] < [\text{OH}^-] \rightarrow \text{pH} > 7$.

Exercice 2

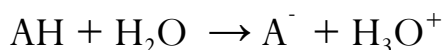
La valeur de K_e à 40°C est de $3,8 \cdot 10^{-14}$. Quel est le pH de l'eau pure à 40°C
Dans l'étude qui suit, on prendra $T = 25^\circ\text{C}$, température à laquelle $K_e = 10^{-14}$

III-1-pH d'une solution acide

III-1-a- Solution d'acide fort :

Considérons une solution aqueuse d'un acide fort AH, c.à.d. totalement ionisé, de concentration molaire initiale 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 car il est totalement ionisé)

➤ Relations entre les concentrations :

Loi d'action de masse: $K_e = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$ (1)

Conservation de la matière: $[\text{A}^-] = c_a$ (2)

Neutralité électrique: $[\text{OH}^-] + [\text{A}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+]$ (3)

- Cas de solution très diluée: $c_a < 10^{-6.5}\text{M}$,

La quantité d'ions H_3O^+ libérés par l'eau n'est pas négligeable devant celle provenant de l'ionisation de l'acide AH.

➤ Calculs

$$(1), (2) \text{ et } (3) \rightarrow \frac{K_e}{[H_3O^+]} + c_a = [H_3O^+]$$

$$\text{Soit,} \quad [H_3O^+]^2 - c_a [H_3O^+] - K_e = 0$$

$$\text{On a donc:} \quad [H_3O^+] = \frac{c_a + \sqrt{c_a^2 + 4K_e}}{2}$$

- Cas de solution de concentration moyenne (pas très diluée $c_a \geq 10^{-6.5} M$)

La quantité d'ions hydronium H_3O^+ libérés par l'acide est plus importante par rapport à celle provenant de la dissociation de l'eau. Cette dernière est égale à la concentration en ions hydroxyde OH^- (ou plutôt HO^-),

On a donc: $[OH^-] \ll [H_3O^+]$ (la quantité des ions OH^- est négligeable devant celle des ions H_3O^+).

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

➤ Calculs

$$(2) \rightarrow [A^-] = c_a$$

$$[H_3O^+] = c_a$$

$$(3) \rightarrow [A^-] \approx [H_3O^+]$$

$$pH = -\log c_a$$

➤ Vérification de la validité de l'approximation

$$\text{Négliger } [OH^-] \text{ devant } [H_3O^+] \Leftrightarrow \frac{[OH^-]}{[H_3O^+]} < 0,1$$

$$\Leftrightarrow \log \frac{[OH^-]}{[H_3O^+]} = \log \frac{K_e}{[H_3O^+]^2} < \log 0,1$$

$$\Leftrightarrow 2pH - pK_e < -1, \quad \text{soit } pH < 6,5.$$

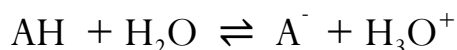
Exercice 3

1) Calculer, à $25^\circ C$ le pH d'une solution décimolaire d'acide nitrique.

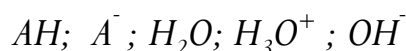
2) Calculer, à $25^\circ C$, le pH d'une solution d'acide nitrique de concentration $10^{-8} M$.

III-1-b-acide faible de concentration molaire C_a

➤ Réactions chimiques qui ont lieu:



➤ Espèces chimiques présentes en solution:



➤ Relations entre les concentrations :

Loi d'action de masse: $K_e = [H_3O^+] [OH^-]$ (1)

(L.A.M.) $K_a = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[AH]}$ (2)

Conservation de la matière: $[AH] + [A^-] = C_a$ (3)
(C.M.)

Neutralité électrique (N.E.): $[OH^-] + [A^-] = [H_3O^+]$ (4)

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

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

Soit, $[H_3O^+]^3 + K_a [H_3O^+]^2 - [K_a.C_a + K_e] . [H_3O^+] - K_a.K_e = 0$

On obtient une équation de troisième degré en $[H_3O^+]$, d'où la nécessité de faire des approximations.

➤ Approximations:

Approximation 1

Il est possible que le milieu soit suffisamment acide et on pourrait négliger l'autoprotolyse de l'eau, on pourra donc avoir:

$$[OH^-] \ll [H_3O^+] \text{ (à vérifier par calcul : } pH < 6,5 \text{)}$$

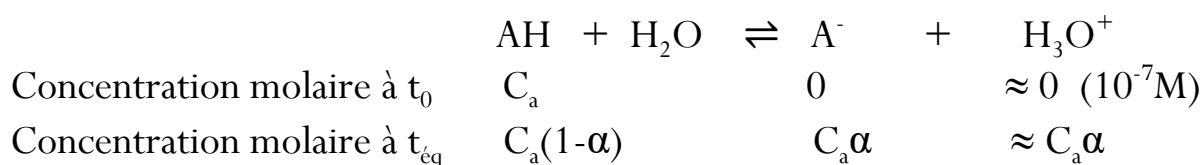
Approximation 2

- L'acide peut être faiblement ionisé : $[A^-] \ll [AH]$.

Un acide est faiblement ionisé si:

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

En effet,



$$K_a = \frac{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{AH}]} = \frac{C_a\alpha^2}{1-\alpha} \quad (\text{eq : 1})$$

On peut considérer que l'acide est faiblement ionisé si $\alpha \leq 0,1 \Leftrightarrow \alpha \ll 1$.

$$(\text{eq : 1}) \rightarrow K_a \approx C_a\alpha^2 \Rightarrow \alpha \approx \left(\frac{K_a}{C_a}\right)^{1/2} \Rightarrow \left(\frac{K_a}{C_a}\right)^{1/2} \leq 0,1 \Rightarrow \left(\frac{K_a}{C_a}\right) \leq 0,01$$

$$\text{En outre, } \alpha \leq 0,1 \Leftrightarrow \frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]} = \frac{K_a}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \leq 0,1 \Leftrightarrow \text{pH} < \text{pKa} - 1$$

➤ Calculs

$$(4) \rightarrow [\text{A}^-] \approx [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$(3) \rightarrow [\text{AH}] \approx c_a$$

$$(2) \rightarrow K_a = [\text{H}_3\text{O}^+]^2 / c_a$$

On a alors,

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

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

➤ Vérification de la validité de l'approximation

La valeur du pH trouvée doit être inférieure à 6,5 (pour avoir $[\text{OH}^-] \ll [\text{H}_3\text{O}^+]$).

Cas où l'acide n'est pas faiblement ionisé c.-à-d. si $\frac{K_a}{C_a} > 10^{-2} \text{ M}^{-1}$:

L'approximation 2 n'est pas vérifiée. Et on a:

$$[\text{AH}] = c_a - [\text{A}^-]$$

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

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

$$\text{soit: } [\text{H}_3\text{O}^+]^2 + K_a[\text{H}_3\text{O}^+] - K_a c_a = 0$$

$$\text{D'où } [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{-K_a + \sqrt{K_a^2 + 4K_a c_a}}{2}$$

➤ Vérification de la validité de l'approximation faite

On a négligé $[\text{OH}^-]$ devant $[\text{H}_3\text{O}^+]$, la valeur obtenue du pH doit être inférieure à 6,5.

Exercice 4

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

$C_1 = 10^{-1} M$ puis $C_2 = 10^{-3} M$.

A $25^\circ C$, $pK_a(HF/F) = 3,18$ et $pK_e = 14$.

Exercice 5

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 .

III-2-pH de solution basique

III-2-a-base forte de concentration molaire $c_b > 10^{-6,5} M$

Le milieu peut être suffisamment basique, dans ce cas, $[H_3O^+] \ll [OH^-]$

$$[OH^-] = c_b$$

$$pH = pK_e + \log c_b$$

Vérification de la validité de l'approximation

Pour pouvoir négliger $[H_3O^+]$ devant $[OH^-]$, il faut avoir:

$$[H_3O^+] / [OH^-] < 0.1, \quad pH > 7.5 \quad (\Leftrightarrow \quad c_b > 10^{-6,5} M)$$

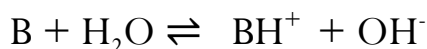
- **Cas de solution très diluée: $c_b < 10^{-6,5} M$,**

la quantité d'ions OH^- libérés par l'eau n'est pas négligeable devant celle provenant de la dissociation de la base. On ne fait pas d'approximation.

➤ Calculs

Dans ce cas on obtient l'expression $[OH^-] = \frac{c_b + \sqrt{c_b^2 + 4K_e}}{2}$

III-2-b-base faible de concentration molaire c_b



Si $[H_3O^+] \ll [OH^-] \Leftrightarrow pH > 7,5$

Si $K_b / c_b < 10^{-2} M^{-1} \Leftrightarrow pH > pK_a + 1$

$$[OH^-] = \sqrt{K_b \cdot C_b}$$

$$pH = \frac{1}{2}(pK_e + pK_a + \log c_b)$$

→ Calcul et vérification de la validité des approximations.

Exercice 6

2) Calculer, à 25°C, le pH d'une solution obtenue en dissolvant 0,42 g de fluorure de sodium NaF dans un litre d'eau.

NaF est totalement soluble dans l'eau, $pK_a(HF/F) = 3,18$, $M(NaF) = 42g/mol$.

Exercice 7

On considère, à 25°C, une solution aqueuse de méthylamine CH_3NH_2 , monobase faible, de concentration initiale $C_0 = 10^{-1} M$ et de constante d'acidité $K_a = 1,2 \cdot 10^{-11}$.

1-Ecrire les équations des réactions mises en jeu dans la solution.

2-Donner les relations liants les concentrations des espèces chimiques en solution.

3-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 .

4-En utilisant les approximations légitimes établir une relation simple qui permet d'exprimer $[H_3O^+]$ en fonction de C_0 , K_a et K_e . En déduire la valeur du pH de la solution.

Donnée: A 25°C, $K_e = 10^{-14}$.

III-2-c-Domains de prédominance

Considérons un couple AH/A^- en solution aqueuse

La forme acide est prédominante si $[AH] \geq 10[A^-]$

$$\Leftrightarrow \frac{[A^-]}{[AH]} \leq \frac{1}{10} \Leftrightarrow \log \frac{[A^-]}{[AH]} \leq -1$$

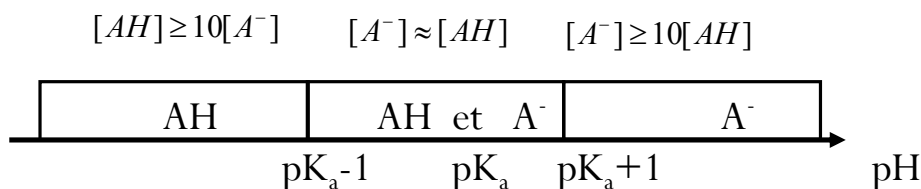
$$\Leftrightarrow pH = pK_a + \log \frac{[A^-]}{[AH]} \leq pK_a - 1$$

La forme basique sera prédominante si $[A^-] \geq 10[AH]$

$$\Leftrightarrow pH \geq pK_a + 1$$

Cas où: $[A^-] = [AH] \Leftrightarrow pH = pK_a$

Diagramme de prédominance



III-3- Les sels

On appelle sel toute espèce neutre qui, en solution, est dissociée en ions de signes contraires qui ne sont ni H^+ ni OH^-

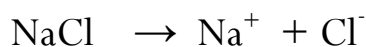
Ce sont généralement des composés ioniques.

Les sels rencontrés dans ce chapitre sont totalement dissociés dans l'eau.

Exemples: $NaCl$, NH_4NO_3 .

Sel d'acide fort et de base forte

Donnent en solution des ions indifférents (ne sont pas susceptibles de donner ou capter un ion H^+) :



la solution est neutre, $pH = 7$

Sel d'acide faible et de base forte

Donne en solution de cations indifférents et des anions basiques :



la solution est basique, $pH > 7$

Sel d'acide fort et de base faible

Donne en solution des anions indifférents et des cations acides :



La solution est acide, $pH < 7$

Sel d'acide faible et de base faible: NH_4CN :

Donne en solution des anions basiques et des cations acides: la solution peut être acide ou basique selon leurs forces relatives.

(Ion indifférent ou spectateur : ne réagit pas avec l'eau pour fixer ou céder un proton H^+)

Exercice 8

Quelles sont les concentrations des diverses espèces chimique présentes dans une solution de chlorure d'ammonium NH_4Cl dont le pH est de 5? $pK_a(NH_4^+/NH_3) = 9,2$.

Exercice 9

On fait dissoudre dans 600mL d'eau une masse m d'hypochlorite de sodium $NaOCl$, sel totalement soluble dans l'eau. Sachant que le pH de la solution obtenue est égal à 10, calculer la masse m de $NaOCl$ dissoute.

Données: $K_a(HClO/ClO^-) = 3.10^{-8}$; Masse molaire de $NaOCl = 74,5g/mol$.

III-4- Mélange d'acides ou de bases**III-4-a-Mélange de deux acides forts**

On réalise le mélange des deux solutions suivantes :

une solution d'un acide (HX) de volume V_1 et de concentration C_1^0 .

une solution d'un acide (HY) de volume V_2 et de concentration C_2^0 mol.

➤ **Relations entre les concentrations :**

L.A.M.: $K_e = [H_3O^+] [HO^-]$

$$\text{C.M 1 : } C_1 = [X^-] = C_1^0 V_1 / (V_1 + V_2)$$

$$\text{C.M 2 : } C_2 = [Y^-] = C_2^0 V_2 / (V_1 + V_2)$$

$$\text{N.E.: } [\text{OH}^-] + [X^-] + [Y^-] = [\text{H}_3\text{O}^+]$$

➤ Approximation:

Si $[\text{OH}^-] \ll [\text{H}_3\text{O}^+]$ (C_1 ou $C_2 > 10^{-6,5}\text{M}$)

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

$$\text{et } \text{pH} = -\log(C_1 + C_2) \quad ([\text{OH}^-] \ll [\text{H}_3\text{O}^+])$$

Exercice 10

Calculer le pH d'une solution S obtenue en mélangeant deux solutions S_1 et S_2 , que l'on complète, ensuite, à l'eau jusqu'à un volume de 5L.

S_1 : HCl ($V_1 = 10 \text{ mL}$ à 38% en masse ; densité 1,19; $M(\text{HCl}) = 36,5 \text{ g/mol}$)

S_2 : HNO_3 ($V_2 = 5 \text{ mL}$ à 70% en masse; densité 1,42; $M(\text{HNO}_3) = 63 \text{ g/mol}$)

Dans le cas d'une solution de **deux bases fortes** de concentrations moyennes (C_{b1} ou $C_{b2} > 10^{-6,5}\text{M}$), on obtient l'expression :

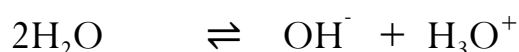
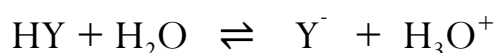
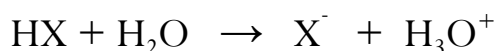
$$\text{pH} = \text{pK}_e + \log (C_{b1} + C_{b2}) \quad (\text{si } [\text{H}_3\text{O}^+] \ll [\text{OH}^-])$$

III-4-b-Mélange d'un acide fort et un acide faible

On réalise le mélange des deux solutions suivantes :

Une solution d'un acide fort (HX) de volume $V_1 \text{ mL}$ et de concentration C_1^0 .

Une solution d'un acide faible (HY) de volume $V_2 \text{ mL}$ et de concentration C_2^0 .



➤ Espèces chimiques présentes :

HY, X^- , Y^- , H_3O^+ , OH^-

➤ Relations entre les concentrations :

$$\text{L.A.M.: } K_e = [\text{H}_3\text{O}^+] [\text{OH}^-]$$

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

$$\text{C.M 1 : } C_1 = [\text{X}^-] = C_1^0 V_1 / (V_1 + V_2)$$

$$\text{C.M 2 : } C_2 = [\text{HY}] + [\text{Y}^-] = C_2^0 V_2 / (V_1 + V_2)$$

$$\text{E.N : } [\text{X}^-] + [\text{Y}^-] + [\text{OH}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+]$$

➤ Approximation 1: $[\text{OH}^-] \ll [\text{H}_3\text{O}^+]$

➤ Approximation 2: $[\text{Y}^-] \ll [\text{HY}]$.

➤ Calculs

$$[X^-] + K_a [HY] / [H_3O^+] = [H_3O^+]$$

$$C_1 + K_a C_2 / [H_3O^+] = [H_3O^+] \quad \text{d'où } [H_3O^+] = \frac{C_1 + \sqrt{C_1^2 + 4K_a C_2}}{2}$$

Le plus souvent, la quantité d'ions H_3O^+ produite par l'ionisation de l'acide faible est négligeable devant celle provenant de l'acide fort et $[H_3O^+]$ dans la solution est très proche de C_1 concentration de l'acide fort. Dans ce cas:

$$pH \approx -\log C_1$$

Ce qui revient à négliger la contribution de l'acide faible dès le départ, ou à négliger le terme $4K_a C_2$ devant C_1^2 dans l'expression de $[H_3O^+]$.

Ceci est possible dans le cas où les concentrations initiales des deux acides ne sont pas très différentes, on dit que le pH de la solution est imposé par l'acide le plus fort.

Exercice 11

A 1 L d'une solution d'acide éthanóïque CH_3COOH de concentration $C_1 = 2.10^{-2} M$, on ajoute 1 L d'une solution d'acide chlorhydrique HCl de concentration $C_2 = 2.10^{-2} M$.

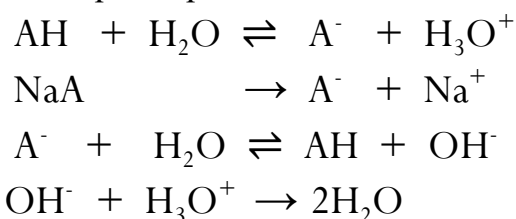
- 1- Ecrire les réactions chimiques mises en jeu.
- 2- Etablir les relations entre les concentrations des différentes espèces dans le milieu.
- 3- En justifiant la réponse, donner le pH de la solution obtenue.
- 4- Que devient le pH de la solution obtenue si la concentration de la solution d'acide chlorhydrique est $C_2 = 10^{-6} M$?

Donnée: A $25^\circ C$, $pK_a(CH_3COOH / CH_3COO^-) = 4,75$

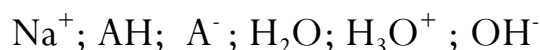
III-4-c-Mélange d'un acide faible et de sa base conjuguée

On considère une solution contenant un acide faible AH de concentration c_a et le sel NaA de concentration c_b .

➤ Réactions chimiques qui ont lieu:



➤ Espèces chimiques présentes en solution:



➤ Relations entre les concentrations :

$$(\text{L.A.M.}): \quad K_e = [\text{H}_3\text{O}^+] [\text{OH}^-] \quad (1)$$

$$K_a = \frac{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{AH}]} \quad (2)$$

$$(\text{C.M.}): \quad [\text{AH}] + [\text{A}^-] = c_a + c_b \quad (3)$$

$$(\text{C.M.}): \quad [\text{Na}^+] = c_b \quad (4)$$

$$(\text{N.E.}): \quad [\text{OH}^-] + [\text{A}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{Na}^+] \quad (5)$$

➤ Approximation:

Les ions H_3O^+ et OH^- provenant des deux réactions acido-basiques de AH et A^- avec l'eau, se combinent pour donner H_2O . Les quantités restantes de H_3O^+ et OH^- sont très faibles et sont donc négligeables par rapport aux autres concentrations.

$$(5) \rightarrow [\text{A}^-] \approx [\text{Na}^+]$$

$$(3) \text{ et } (4) \rightarrow [\text{A}^-] \approx c_b \text{ et } [\text{AH}] \approx c_a$$

$$(2) \rightarrow K_a = \frac{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{AH}]} = [\text{H}_3\text{O}^+] \frac{c_b}{c_a}$$

$$\text{D'où} \quad pH = pK_a + \log \frac{c_b}{c_a}, \quad \text{C'est le pH d'une solution tampon}$$

Une solution tampon est une solution qui présente des variations faibles de pH lorsque on y ajoute de l'eau (dilution) ou une faible quantité d'acide fort ou de base forte.

Une solution tampon est préparée :

- par mélange équimolaire d'un acide faible et de sa base conjuguée,
- à partir de l'acide faible sur lequel on fait réagir une base forte pour former la forme basique conjuguée de cet acide,
- à partir de la base faible sur laquelle on fait réagir un acide fort pour former la forme acide conjuguée de cette base.

Exercice 12

A un litre d'une solution aqueuse de l'acide HOCl de concentration $C_a = 10^{-1} M$, on ajoute un litre d'une solution aqueuse d'hypochlorite de sodium NaOCl de concentration $C_b = 10^{-1} M$.

- 1- Ecrire toutes les réactions en solution.
- 2- Ecrire les relations entre les concentrations des différentes espèces en solution.
- 3- Quelle est la nature acido-basique de la solution obtenue ? Justifier.
- 4- Calculer la valeur du pH de cette solution.

Donnée : A $T = 298K$ $pK_a(\text{HOCl}/\text{ClO}^-) = 7,52$; NaOCl est un sel totalement soluble dans l'eau.

Exercice 13

Calculer le pH d'une solution contenant 0,1 mol/L d'acide acétique CH_3COOH et 0,05 mol/L d'acétate de sodium CH_3COONa .

Donnée : A $T = 298K$, $K_a(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-) = 1,74 \cdot 10^{-5}$.

Exercice 14

On prépare une solution tampon en mettant dans un bécher 50 ml de NH_3 1 mol/L et 50 ml de NH_4Cl 1 mol/L. Calculer le pH de cette solution
b) On ajoute à cette solution 150 ml de NaOH 0,1 M. Quel est le pH obtenu?

Donnée : A $T = 298K$ $pK_a(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) = 9,26$. NH_4Cl est un sel totalement soluble dans l'eau.

III-4-d- Pouvoir tampon

Pour quantifier l'effet tampon d'une solution, on calcule son pouvoir tampon PT (ou β), défini par : $\text{PT} = \left| \frac{dC}{dpH} \right|$ ou $\text{PT} = \left| \frac{\Delta C}{\Delta pH} \right| (\text{mol.L}^{-1})$

dC : variation de concentration en ions H_3O^+ ou en ions OH^- produisant la variation dpH de la solution.

Le pouvoir tampon est le nombre de moles d'acide ou de base forte à ajouter à 1 L de solution tampon pour faire varier le pH d'une unité.

Exercice 15

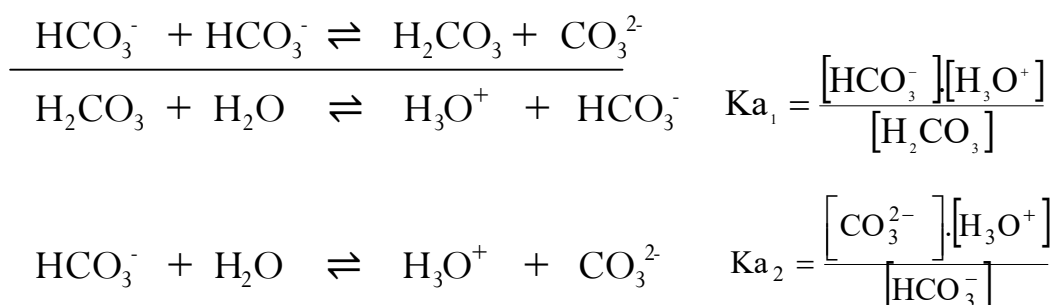
On ajoute à 20 mL d'un tampon acétique à 1 mol.L⁻¹ 5 mL d'acide chlorhydrique à 100 mmol.L⁻¹. Calculer le nouveau pH de la solution et en déduire son pouvoir tampon. $pK_a(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-) = 4,75$.

III-4-e- pH d'une solution d'ampholyte

Considérons une solution aqueuse d'hydrogénocarbonate de sodium, sel totalement soluble dans l'eau:



Comme l'ampholyte HCO_3^- se comporte à la fois comme acide et comme base de Bronsted, il donne lieu à un équilibre d'autoprotolyse:



$$K_{a_1} \cdot K_{a_2} = \frac{[\text{HCO}_3^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} \cdot \frac{[\text{CO}_3^{2-}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HCO}_3^-]}$$

D'après l'équilibre d'autoprotolyse de HCO_3^- , on a $[\text{H}_2\text{CO}_3] = [\text{CO}_3^{2-}]$; par suite:

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

$$\rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = (K_{a_1} \cdot K_{a_2})^{1/2} \quad \text{et} \quad \text{pH} = \frac{\text{p}K_{a_1} + \text{p}K_{a_2}}{2}$$

On peut remarquer que le pH d'une solution d'ampholyte ne dépend pas de sa concentration initiale.

Exercice 16

Une solution de NaHCO_3 est-elle acide ou basique?

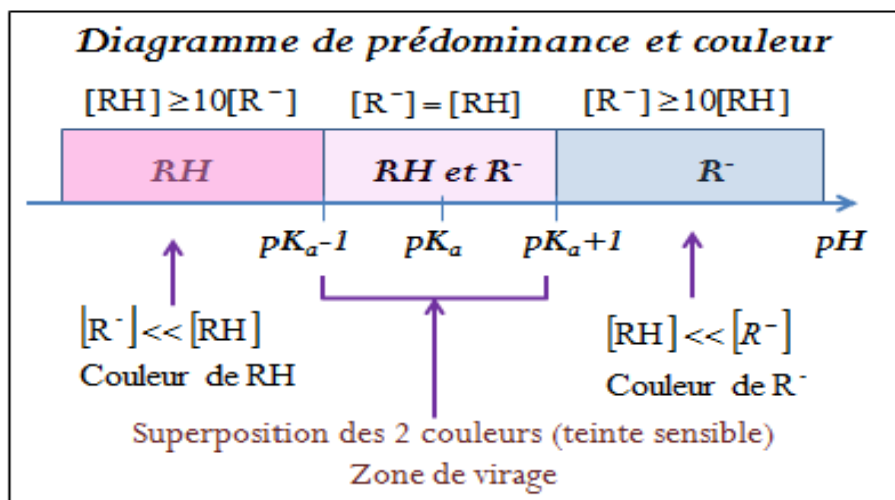
Données : $A \ T = 298K$ $\text{p}K_{a_1}(\text{H}_2\text{CO}_3) = 6,2$ et $\text{p}K_{a_2}(\text{H}_2\text{CO}_3) = 10,2$

IV- INDICATEURS COLORES

Un indicateur coloré est une substance organique, dont la forme acide HR et la forme basique R^- sont de couleurs différentes.

C'est un acide ou une base assez faible de telle manière que l'addition d'une faible quantité de cette substance ne modifie pas le pH de solution à étudier.

Selon la valeur du pH, l'une des deux formes HR ou R^- prédomine.



Les indicateurs colorés sont utilisés pour déterminer le point d'équivalence lors des dosages acido-basiques.

V-Dosage acido-basique

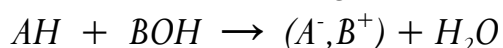
Le dosage ou titrage est la détermination du titre d'une solution acide ou basique par une autre solution de titre connu.

Le titre peut être donné en molarité (concentration molaire), normalité ou en concentration massique.

Acide : V_a de concentration molaire C_a

Base : V_b de concentration molaire C_b

La réaction bilan de dosage :



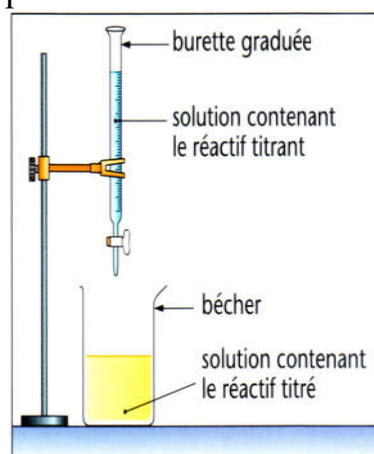
Si a un monoacide et une

monobase on a :

$$n(H_3O^+) = C_a V_a \text{ et } n(OH^-) = C_b V_b$$

On a équivalence si le nombre de moles d'ions H_3O^+ contenus dans la solution acide est égale au

nombre de moles d'ions OH^- présents dans le volume de la base.

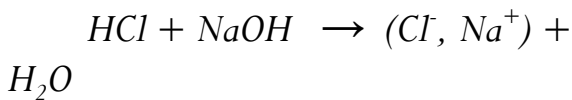


V-1-Salification d'un acide fort par une base forte

Acide Fort (HCl) : $V_a = 10\text{mL}$ de concentration $C_a = 10^{-1}\text{mol.L}^{-1}$

Base Forte (NaOH) : $V_b \text{ mL}$ à la concentration $C_b = 10^{-1}\text{mol.L}^{-1}$

Réaction bilan du dosage:



A l'équivalence on a : $\text{CaVa} = \text{CbVe} \rightarrow \text{Ve} = \text{CaVa} / \text{Cb} = 10\text{mL}$

Ve est le volume de NaOH qu'il faut verser pour atteindre l'équivalence.

- $V_b = 0$:

pH de la solution initiale de HCl 10^{-1}M , $\text{pHi} = -\log \text{Ca}$, $\text{pHi} = 1$

- $0 < V_b < V_e$: $\text{CaVa} > \text{CbVb} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+$ réactif en excès.

	$\text{H}_3\text{O}^+, \text{Cl}^-$	$+$	Na^+, OH^-	$\rightarrow$	Cl^-	$+$	Na^+	$+$	H_2O
$t = 0$	CaVa		CbVb		0		0		Cte
t	$(\text{CaVa} - \text{CbVb})$				CaVa		CbVb		Cte

Nombre de moles de H_3O^+ restant = $\text{CaVa} - \text{CbVb}$

$$\rightarrow \text{C}'_a = \frac{\text{CaVa} - \text{CbVb}}{\text{Va} + \text{Vb}}$$

$$\rightarrow \text{pH} = -\log \text{C}'_a.$$

- $V_b = V_e$: $\text{CaVa} = \text{CbVe}$

Au point d'équivalence on a une solution neutre:

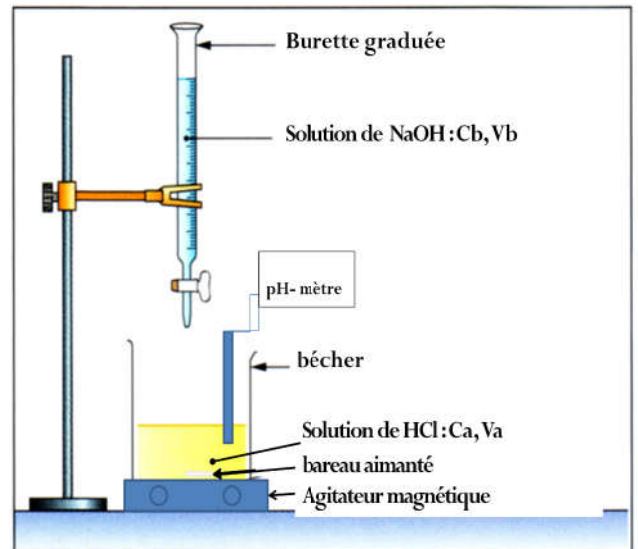
$$[\text{OH}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] \rightarrow \text{pH} = 7$$

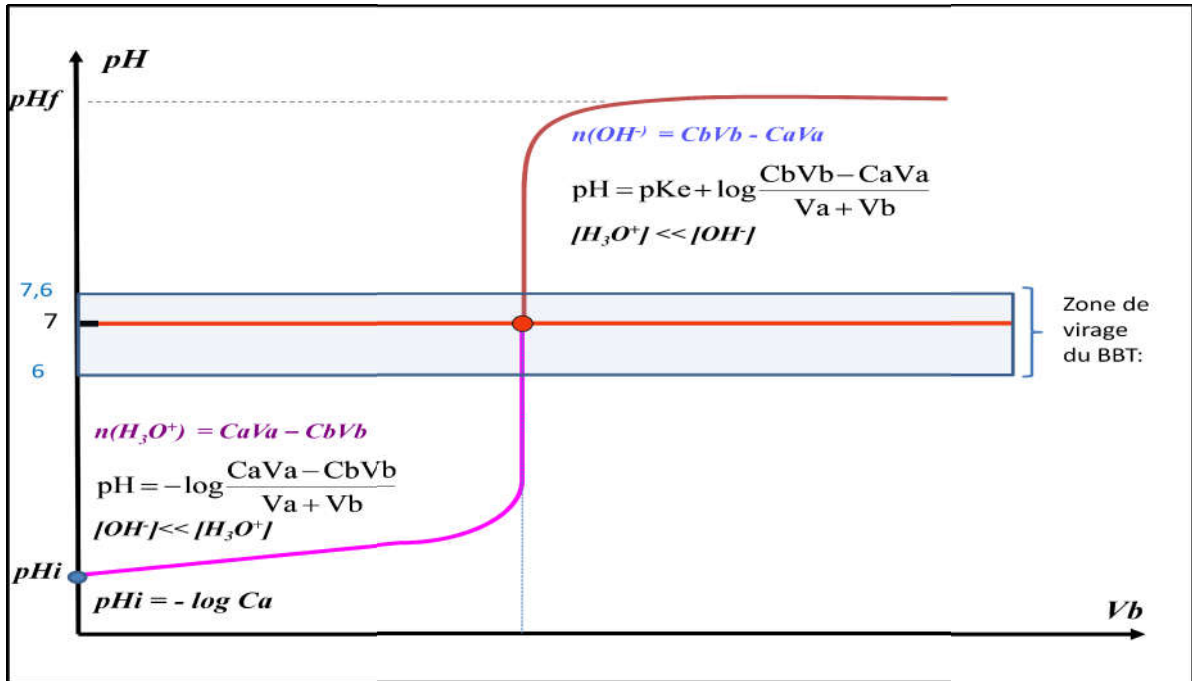
L'indicateur coloré utilisé pour un tel dosage doit avoir une zone de virage qui encadre la valeur $\text{pH}=7$.

- $V_b > V_e$: $\text{CaVa} < \text{CbVb}$, OH^- réactif en excès.

Nombre de moles de OH^- en excès = $\text{CbVb} - \text{CaVa}$

$$\rightarrow \text{C}'_b = \frac{\text{CbVb} - \text{CaVa}}{\text{Va} + \text{Vb}} \quad \text{et} \quad \text{pH} = \text{pKe} + \log \frac{\text{CbVb} - \text{CaVa}}{\text{Va} + \text{Vb}}$$





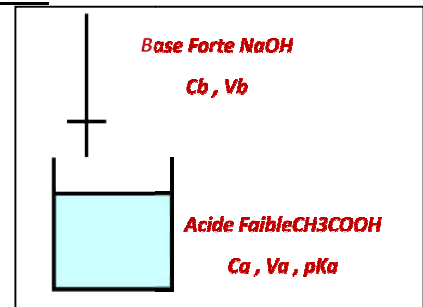
V-2-Salification d'un acide faible par une base fort

Acide faible (CH_3COOH) :

$V_a = 10 \text{ mL}$ de concentration $C_a = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$

Base forte ($NaOH$) :

De volume V_b de concentration $C_b = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$



- $V_b = 0 \text{ mL}$:

pH de la solution initiale d'acide faible : $pH_i = 1/2(pK_a - \log C_a)$

- $0 < V_b < V_e$: $C_a V_a > C_b V_b$

•

	CH_3COOH	+	Na^+, OH^-	$\rightarrow$	CH_3COO^-, Na^+	+ H_2O
$t = 0$	$C_a V_a$		$C_b V_b$			
t	$(C_a V_a - C_b V_b)$				$C_b V_b$	C_{te}

On a un mélange de CH_3COOH et de CH_3COO^- (mélange d'un acide et sa base conjuguée), il s'agit d'une solution tampon. Le pH d'une telle solution est donné par la relation :

$$pH = pK_a + \log \frac{C_b V_b}{C_a V_a - C_b V_b}$$

Le point de demi-équivalence correspond à la salification de la moitié de la quantité initiale de l'acide, $V_b = V_e/2$

	CH_3COOH	+	Na^+, OH^-	$\rightarrow$	$CH_3COO^-, Na^+ + H_2O$
$t = 0$	$C_a V_a$		$C_b V_e/2$		
t	$C_a V_a - C_b V_e/2$				$C_b V_e/2$

Puisque $C_a V_a = C_b V_e$, $\rightarrow C_b V_e/2 = C_a V_a/2$, on obtient : $pH = pK_a$

- $V_b = V_e$:

	CH_3COOH	+	Na^+, OH^-	$\rightarrow$	$CH_3COO^-, Na^+ + H_2O$
$t = 0$	$C_a V_a$		$C_b V_e$		
t					$C_a V_a$

Tout l'acide a été ionisé pour donner $C_a V_a$ moles de CH_3COO^- . On a donc une solution de base faible CH_3COO^- de concentration $C_a V_a / (V_a + V_b)$:

$$pH = \frac{1}{2} \left(pK_e + pK_a + \log \frac{C_a V_a}{V_a + V_b} \right) > 7: \text{pH basique.}$$

- $V_b > V_e$ $\rightarrow C_b V_b > C_a V_a$

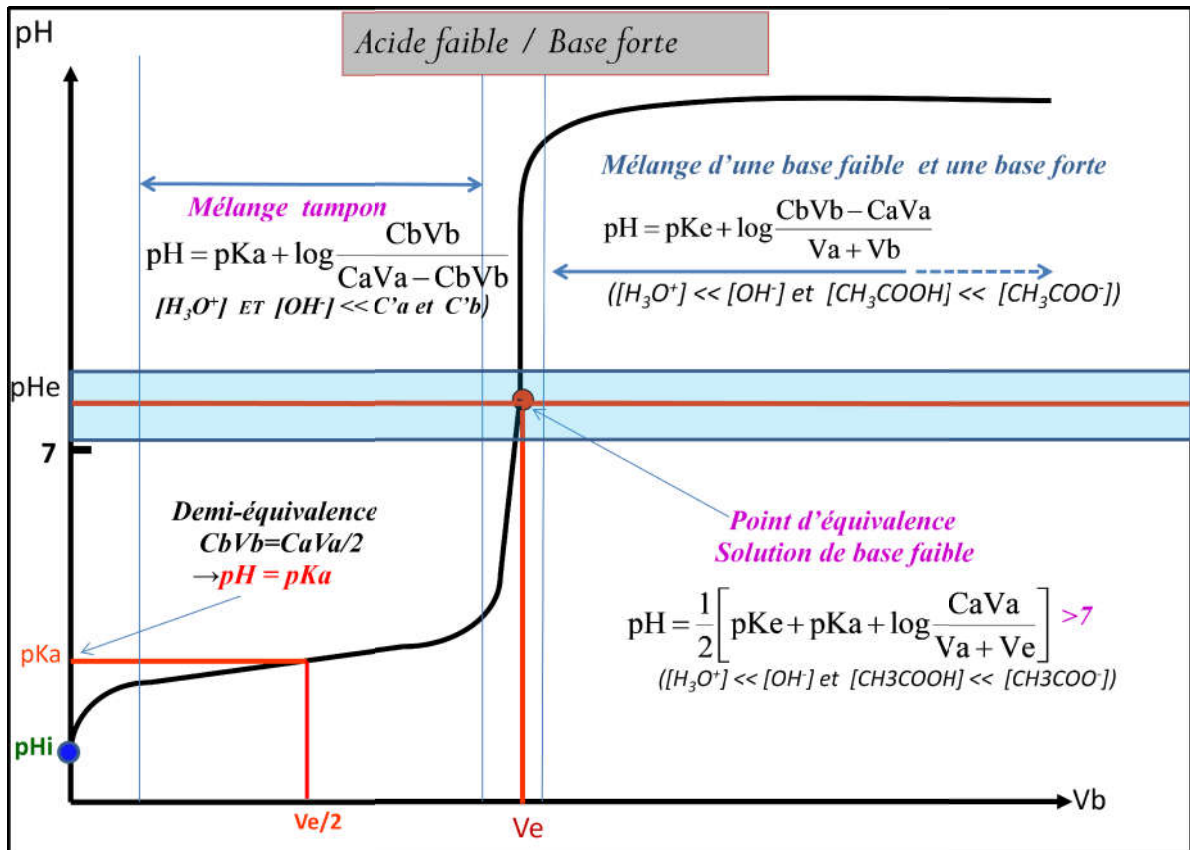
	CH_3COOH	+	Na^+, OH^-	$\rightarrow$	$CH_3COO^-, Na^+ + H_2O$
$t = 0$	$C_a V_a$		$C_b V_b$		
t			$(C_b V_b - C_a V_a)$		$C_a V_a$

On a un mélange d'une base faible CH_3COO^- de concentration

$C'_a = \frac{C_a V_a}{V_a + V_b}$ et d'une base forte NaOH de concentration

$C'_b - C'_a = \frac{C_b V_b - C_a V_a}{V_a + V_b}$. Le pH du mélange final est imposé par la base la plus forte :

$$pH = pK_e + \log \frac{C_b V_b - C_a V_a}{V_a + V_b}$$



Exercice 17

On considère 250 mL d'une solution d'acide éthanóïque de concentration $C_0 = 0.1 \text{ mol.L}^{-1}$. Calculer la masse de soude qu'il faut rajouter à la solution de façon à la neutraliser à moitié sans variation de volume. Quel est le pH du mélange.

Données : A 25°C $pK_a(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} / \text{CH}_3\text{CO}_2^-) = 4,75$; $M(\text{NaOH}) = 40 \text{ g.mol}^{-1}$.

Exercice 18

A un volume $V_a = 10 \text{ cm}^3$ d'une solution d'acide nitreux HNO_2 assez concentré de concentration C_a , on ajoute progressivement un volume V_b d'une solution de soude NaOH de concentration C_b .

Le point d'équivalence ($V_b = V_{eq}$) est obtenu lorsqu'on ajoute 25 cm^3 de la solution de soude et le pH correspondant est égal à 7,62. Par ailleurs, lorsque $V_b = 12,5 \text{ cm}^3$, le pH correspondant est égal à 3,3.

1- On considère les solutions suivantes obtenues après ajout d'un volume V_b de soude :

a- $V_b = 0$

b- $0 < V_b < V_{eq}$

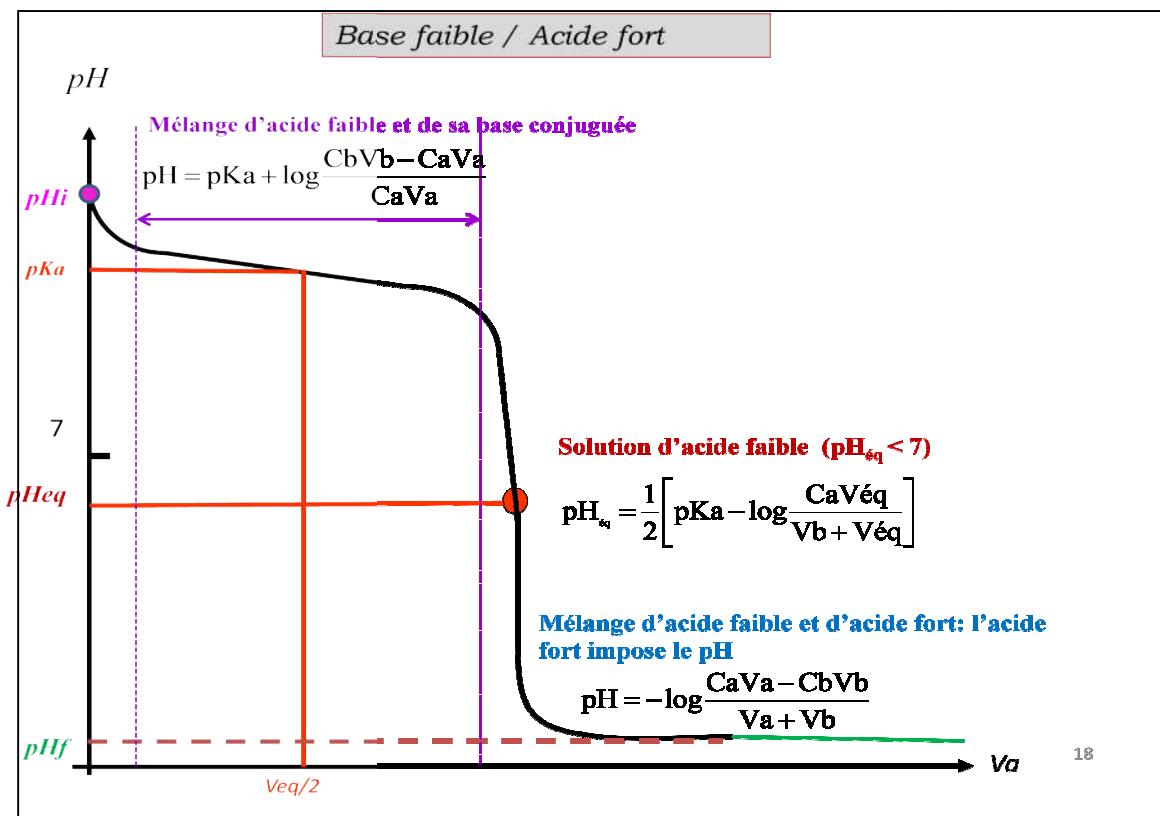
c- $V_b = V_{\text{eq}}$

d- $V_b > V_{\text{eq}}$

Dans chaque cas, établir l'expression du pH en fonction de V_a , V_b , C_a , C_b , K_a et K_e , en utilisant les relations entre les différentes concentrations et en adoptant les approximations légitimes.

- 2- Quelle est la valeur de la constante d'acidité K_a de l'acide nitreux HNO_2 ?
- 3- Quelles sont les valeurs des concentrations initiales C_a de l'acide nitreux et C_b de la soude ?

V-3-Salification d'une base faible par un acide fort



CHAPITRE II

Equilibres de solubilité- précipitation et de complexation

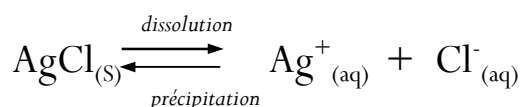
I-Equilibre de solubilité-Précipitation

I-1-Solubilité

La solubilité molaire (ou massique) d'un composé est le nombre de moles (ou masse) maximal que l'on peut dissoudre dans un litre de solution.

$$s \text{ (mol/L)} = n / V \quad ; \quad s_{\text{mass}} \text{ (g/L)} = m / V$$

Lorsqu'un équilibre hétérogène s'établit entre le solide et ses ions en solution, la solution est dite saturée.



Un sel est insoluble ou peu soluble si sa solubilité est inférieure à 0,01 M.

Un sel est légèrement soluble si sa solubilité est comprise entre 0.01 M et 0.1 M

Un sel est soluble si sa solubilité est supérieure à 0.1 M.

Règles de solubilité des sels

1- Les sels de lithium (Li^+), de sodium (Na^+), de potassium (K^+) et d'ammonium (NH_4^+) sont solubles.

2- Les nitrates (NO_3^-), les acétates (CH_3COO^-), les chlorates (ClO_3^-) et les perchlorates (ClO_4^-) sont solubles.

3- Les sels d'argent (Ag^+), de plomb (Pb^{2+}) et mercure(I) (Hg_2^{2+}) sont insolubles.

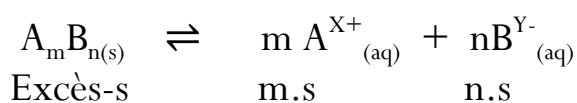
4- Les chlorures (Cl^-), les bromures (Br^-) et les iodures (I^-) sont solubles.

5- Les carbonates (CO_3^{2-}), les phosphates (PO_4^{3-}), les sulfures (S^{2-}), les oxydes (O^{2-}) et les hydroxydes (OH^-) sont insolubles.

6- Les sulfates sont solubles sauf les sulfates de calcium CaSO_4 , de baryum BaSO_4 et de strontium (SrSO_4).

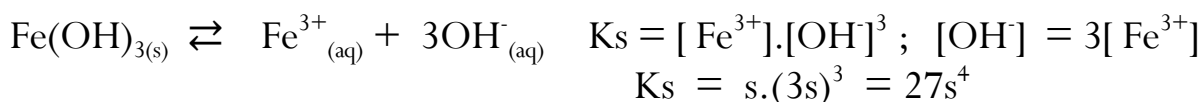
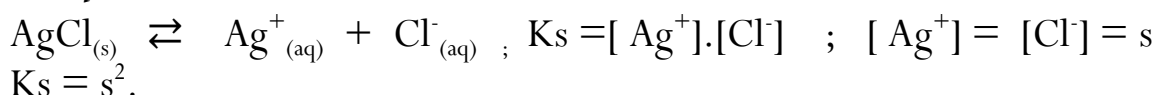
Rq: Ces règles de solubilité doivent être appliquées selon l'ordre où elles sont énoncées

I-2-Expression du produit de solubilité K_s (solubilité dans l'eau pure)



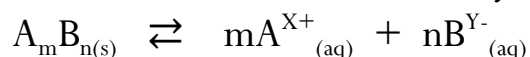
$$K_s = [\text{A}^{X+}]^m \cdot [\text{B}^{Y-}]^n = [m.s]^m \cdot [n.s]^n = [m]^m \cdot [n]^n s^{m+n}$$

Exemples:



I-3- Condition thermodynamique de précipitation

1° cas : On considère une solution saturée de l'électrolyte $A_mB_n(s)$:



L.A.M. : la constante de cet équilibre K_s est appelée produit solubilité :

$$K_s = [A^{X+}]^m [B^{Y-}]^n \quad \text{et} \quad pK_s = -\log K_s$$

Dans ce cas le solide se trouve en excès, sa dissolution n'est pas totale.

2° cas : On dissout une faible quantité de solide dans l'eau. Tout le solide se transforme en ions en solution. Dans ce cas, il n'y a pas d'équilibre chimique. La dissolution de la totalité du solide ne permet pas de rendre la solution saturée.

3° cas :

On mélange deux solutions contenant respectivement les ions A^{X+} et B^{Y-} :

La valeur du quotient de la réaction Q_r , calculée à partir des concentrations initiales des ions est comparée au produit de solubilité K_s .

Trois cas se présentent :

- $Q_r = [A^{X+}]_i^m [B^{Y-}]_i^n < K_s$, la solution n'est pas saturée, il n'y a pas de solide, l'équilibre n'est pas atteint.
- $Q_r = [A^{X+}]_i^m [B^{Y-}]_i^n = K_s$: l'équilibre est établi : début d'apparition du solide, la solution est saturée.
- $Q_r = [A^{X+}]_i^m [B^{Y-}]_i^n > K_s$: le système évolue dans le sens de la précipitation : l'excès d'ions forme le solide et la solution est saturée.

Exercice 19

On considère, à 25°C, une solution aqueuse 0,1 M de nitrate d'argent AgNO_3 . On y ajoute, sans variation de volume, une solution d'iodure de potassium KI.

Quelle doit être la concentration de la solution en iodure de potassium pour que le solide AgI commence à précipiter ?

Donnée à 25°C : $pK_s(\text{AgI}) = 16,2$

AgNO_3 et KI sont des sels totalement solubles dans l'eau.

Exercice 20

A 25°C, on mélange 50 mL d'une solution 0,05 M d'oxalate d'ammonium $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$, et 50 mL d'une solution 0,02 M de nitrate de calcium $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$. Les deux sels sont totalement solubles en solution aqueuse.

1°) Montrer que l'on observe la formation d'un précipité d'oxalate de calcium.

2°) Quelle est la masse de précipité formé ?

Données à 25°C: $pK_s(\text{Ca}(\text{C}_2\text{O}_4)) = 8,6$; $M(\text{Ca}(\text{C}_2\text{O}_4)) = 128,1 \text{ g.mol}^{-1}$

Exercice 21

La dissolution, à 25°C, de 7,3 mg d'iodure de plomb dans 1 L d'eau permet-elle d'avoir une solution saturée ? On donne, à 25°C : $pK_s(\text{PbI}_2) = 8,2$ $M(\text{PbI}_2) = 461 \text{ g.mol}^{-1}$

I-4-Effet d'ions communs

La présence, dans la solution d'un ion commun apporté par un autre composé, entraîne la diminution de la solubilité.

Exemple

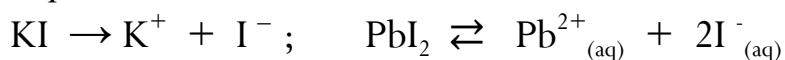
On se propose de comparer la solubilité de PbI_2 dans l'eau pure et sa solubilité dans une solution contenant des ions iodure I^- .



Solubilité dans l'eau pure : $s = \left(\frac{K_s}{4} \right)^{1/3}$

A 25°C $pK_s = 8,2$; $K_s = 10^{-pK_s} = 6.31.10^{-9}$; $s = 1.17.10^{-3} \text{ mol/L}$.

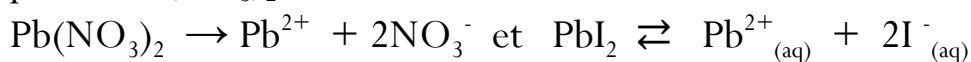
• Solubilité dans une solution de concentration $c = 0,1 \text{ M}$ en iodure de potassium KI :



$[\text{I}^-] = c + 2s'$; $K_s = s'.(c+2s')^2$; $s' < s$ et $s \ll c \rightarrow s' \ll c$;

$$s' = \left(\frac{K_s}{c^2} \right) , \quad s' = 6,31.10^{-7} \text{ M}$$

Solubilité dans une solution de concentration $c = 0,1 \text{ M}$ en nitrate de plomb $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$:



$[\text{Pb}^{2+}] = c + s''$; $K_s = (c+s'').(2s'')^2$; $s'' < s \rightarrow s'' \ll c$;

$$s'' = \left(\frac{K_s}{4c} \right)^{1/2}, \quad s'' = 1,26 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$$

s' et $s'' < s$: la solubilité a diminué car l'introduction d'un ion intervenant dans l'équilibre déplace celui-ci dans le sens de sa consommation, donc dans le sens de la précipitation.

Conclusion : La solubilité diminue en présence d'un ion commun.

Exercice 22

Calculer les solubilités s et s' du chlorure d'argent AgCl respectivement dans l'eau pure et dans une solution contenant des ions chlorure Cl^- à la concentration $c = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$.

Donnée à 25°C : $K_s(\text{AgCl}) = 10^{-9,8}$.

I-5-Précipitations successives

Considérons une solution 0,1M de bromure de potassium et 0,1M d'iodure de potassium. On y verse progressivement, sans variation de volume, une solution concentrée de nitrate de plomb. Quel est le sel qui précipite en premier ?

On donne, à 25°C : $K_s(\text{PbBr}_2) = 3,98 \cdot 10^{-4}$; $K_s(\text{PbI}_2) = 6,31 \cdot 10^{-9}$.

Pour connaître le sel qui précipite le premier, il faut calculer les concentrations en Pb^{2+} nécessaire au début de précipitation de chacun des deux sels $[\text{Pb}^{2+}]_1$ et $[\text{Pb}^{2+}]_2$.

$$K_s(\text{PbBr}_2) = [\text{Pb}^{2+}]_1 [\text{Br}^-]^2 \rightarrow [\text{Pb}^{2+}]_1 = 3,98 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

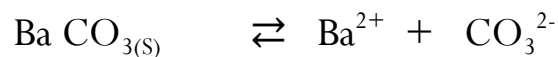
$$K_s(\text{PbI}_2) = [\text{Pb}^{2+}]_2 [\text{I}^-]^2 \rightarrow [\text{Pb}^{2+}]_2 = 6,31 \cdot 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$$

$[\text{Pb}^{2+}]_2 < [\text{Pb}^{2+}]_1$: on peut conclure que PbI_2 précipite avant PbBr_2 puisque la concentration en Pb^{2+} nécessaire pour sa précipitation est la plus faible.

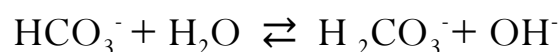
I-6-Influence du pH sur la solubilité

I-6-1- cas de sels d'acides faibles

Le carbonate de baryum est un sel peu soluble, il se dissocie faiblement en solution aqueuse :



L'ion carbonate CO_3^{2-} réagit avec l'eau : $\text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{OH}^-$



L.A.M. : $K_s = [\text{CO}_3^{2-}] \cdot [\text{Ba}^{2+}]$

$$K_{a_1} = \frac{[\text{HCO}_3^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]}$$

$$K_{a_2} = \frac{[\text{CO}_3^{2-}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HCO}_3^-]}$$

$$\underline{C.M.} \quad s = [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{H}_2\text{CO}_3].$$

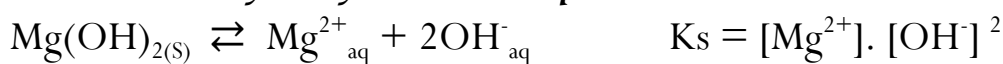
$$s = [\text{Ba}^{2+}]$$

$$s = [\text{CO}_3^{2-}] \left[1 + \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_3^{2-}]} + \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{CO}_3^{2-}]} \right]$$

$$s = \frac{K_s}{[\text{Ba}^{2+}]} \left[1 + \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_3^{2-}]} + \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{CO}_3^{2-}]} \right] \quad s = \left[K_s \cdot \left(1 + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_{a2}} + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{K_{a1}K_{a2}} \right) \right]^{1/2}$$

Conclusion : s augmente lorsque la concentration en ions H_3O^+ augmente (pH diminue). La solubilité de BaCO_3 augmente en milieu acide et diminue en milieu basique.

I-6-2- Cas d'hydroxydes métalliques



Dans ce cas la solubilité dépend de la concentration en ions OH^- et donc du pH.

$$[\text{OH}^-] = (K_s / [\text{Mg}^{2+}])^{1/2}.$$

Exercice 23

A 25°C , $\text{Mg}(\text{OH})_{2(s)}$ a un produit de solubilité $K_s = 1.8 \cdot 10^{-11}$.

1- On ajoute une base forte à une solution contenant 0,5 mol/L de chlorure de magnésium MgCl_2 (Sel totalement soluble dans l'eau), à quelle valeur de pH commencera la précipitation de l'hydroxyde $\text{Mg}(\text{OH})_2$?

2- Calculer la solubilité $\text{Mg}(\text{OH})_2$ dans une solution dont le pH est fixé 9?

I-7-Effet de la température sur la solubilité

Comme toute constante d'équilibre, le produit de solubilité K_s dépend de la température respectant la loi de VAN'T HOFF:

$$d\ln K_s / dT = \Delta_{\text{diss}} H^\circ / RT^2$$

Avec $\Delta_{\text{diss}} H^\circ$ est l'enthalpie standard de dissolution du sel dans l'eau.

II-Equilibres de complexation

II-1-Définition d'un complexe

Un complexe est une espèce chimique (MLn) constituée d'un cation métallique auquel sont liés des molécules ou ions appelés ligands L par des liaisons de coordinations.

- Le cation métallique (M^{z+}) est appelé ion central. C'est un accepteur d'électrons.

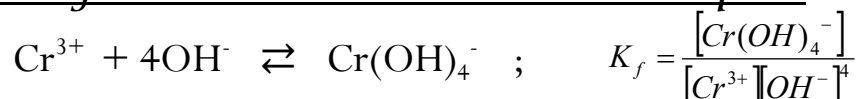
- Les anions ou molécules (L) sont appelés ligands ou coordinats. Ce sont des donneurs d'électrons.

Exemple :

$[Ag(NH_3)_2]^+$: Ag^+ est l'ion central et NH_3 est le ligand;

$[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$: Ag^+ est l'ion central et $S_2O_3^{2-}$ est le ligand.

II-2-Constante de formation et de dissociation d'un complexe



La constante de formation ou de stabilité K_f , notée β , est la constante liée à l'équilibre écrit dans le sens de la formation du complexe.

La constante de dissociation K_d du complexe est la constante d'équilibre écrit dans le sens de la destruction du complexe et la formation du métal et les ligands libres.

$$K_f = 1/K_d$$

Lorsque la constante d'équilibre K_f est élevée, la constante de dissociation K_d est faible, le complexe est **peu dissocié**. On dit alors que le complexe est **stable**.

Un complexe est d'autant plus stable que son pK_d est élevé ($pK_d = -\log K_d$).

Exercice 24

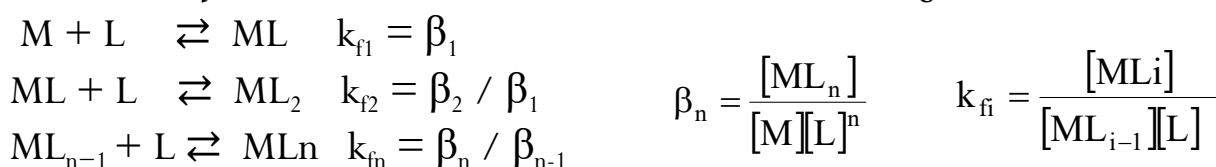
Ecrire les équilibres de formation des complexes suivants à partir de molécules ou d'ions, et donner l'expression de leurs constantes d'équilibre.

$Ag(NH_3)_2^+$; $FeSCN^{2+}$; $Cu(NH_3)_4^{2+}$; $Ag(S_2O_3)_2^{3-}$

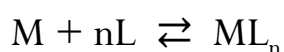
II-3-Equilibres successifs de complexation

Constantes de formation globale et Constantes de formations ou dissociations successives ou partielles

L'ion métallique se lie successivement à un nombre croissant de ligands L:



β_n est la constante de formation globale associée à l'équilibre



$k_{f1}, k_{f2} \dots k_{fn}$ sont les constantes de formation ou de stabilité successives ou partielles.

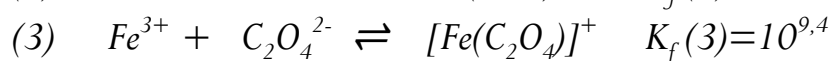
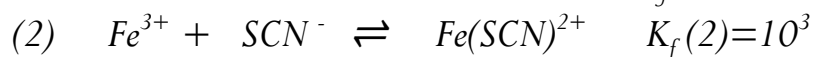
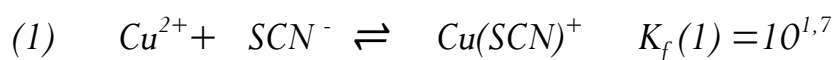
II-4- Complexations compétitives : prévision de réactions

Exemple :

1- A une solution d'ions Fe^{3+} et Cu^{2+} , on ajoute des ions thiocyanate SCN^- . Quel est le complexe qui se forme?

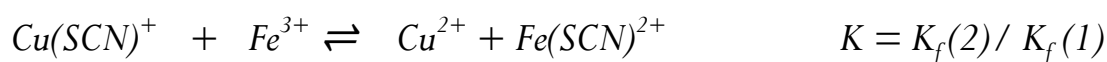
2- A une solution d'ions Fe^{3+} (de couleur orange), on ajoute des ions thiocyanate SCN^- et ensuite, des ions oxalate $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$. La solution passe de la couleur orangée au rouge sang, puis au vert pâle. Que s'est-il passé?

On donne à 25°C:



- 1- Les deux réactions de formation des deux complexes ont lieu, mais puisque $K_f(2) > K_f(1)$, on peut dire que le complexe $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$ est plus stable que le complexe $[\text{Cu}(\text{SCN})]^+$.

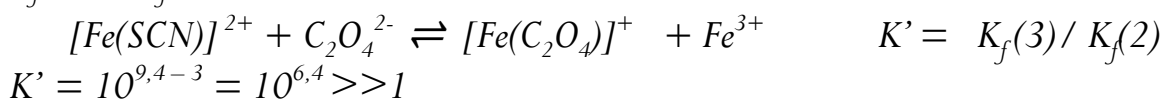
Afin de comparer leur stabilité relative, on calcule la constante de l'équilibre entre les deux complexes:



$K = 10^{3-1,7} = 10^{1,3} = 20 > 1$: $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$ est majoritaire, mais la réaction entre les deux complexes n'est pas totale.

A l'ajout d'ions SCN^- dans la solution de Fe^{3+} , il se forme le complexe de couleur rouge sang $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$ selon une réaction quasi-totale ($K_f(2) = 10^3$).

2- A l'ajout d'ions $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, l'équilibre entre les deux complexes s'établit puisque $K_f(3) > K_f(2)$



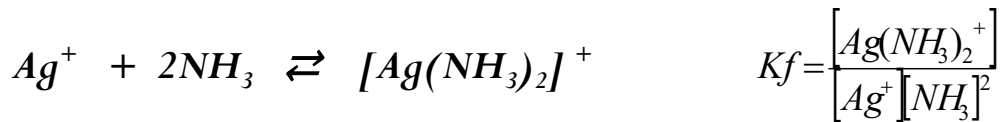
On a destruction du complexe rouge sang $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$ et la formation du complexe vert pâle $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)]^+$, selon une réaction totale ($K' \gg 1$)

II-5- Solubilité et complexation

A une solution saturée en AgCl , on ajoute une solution de NH_3 de concentration c . Quelle est la solubilité de AgCl dans la nouvelle solution.



L'ajout de NH_3 provoque la formation du complexe $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ selon l'équilibre :



$$s' = [Ag^+] (1 + [Ag(NH_3)_2^+] / [Ag^+])$$

$$s' = \frac{K_s}{[Cl^-]} (1 + K_f [NH_3]^2)$$

$$s'^2 = K_s (1 + K_f [NH_3]^2)$$

$$s' = \sqrt{K_s (1 + K_f [NH_3]^2)}$$

La solubilité s' de $AgCl$ dans la solution de NH_3 est supérieure à sa solubilité s dans l'eau.

⇒ La solubilité augmente en présence d'un agent complexant: $s' > s$.

⇒ Dans la pratique, pour éviter la précipitation d'un ion en solution, on procède à sa complexation par ajout d'un agent complexant approprié.

II-6- Diagramme de prédominance complexe – ion central libre:

L'ion central peut être considéré comme un accepteur de ligands (analogie avec une base, accepteur de protons H^+).

Le complexe ML ou (ML_n) est un donneur de ligands (analogie avec un acide, donneur de protons H^+).

$$pL = -\log[L]$$

$$\blacksquare [Fe(C_2O_4)]^+ \text{ est majoritaire si } \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe(C_2O_4)^+]} \leq \frac{1}{10}$$

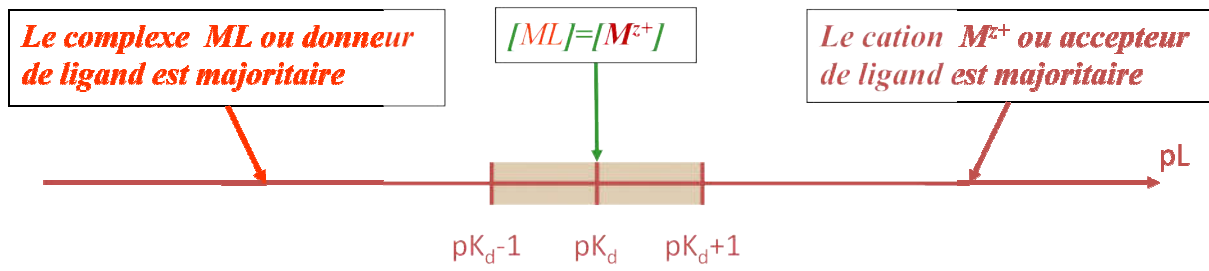
$$\blacksquare Fe^{3+} \text{ est majoritaire si } \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe(C_2O_4)^+]} \geq 10$$

$$K_d = \frac{[Fe^{3+}][C_2O_4^{2-}]}{[Fe(C_2O_4)^+]}$$

$$\frac{K_d}{[C_2O_4^{2-}]} = \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe(C_2O_4)^+]} \leq \frac{1}{10} \Rightarrow pL = -\log[C_2O_4^{2-}] \leq pK_d - 1$$

$$\frac{K_d}{[C_2O_4^{2-}]} = \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe(C_2O_4)^+]} \geq 10 \Rightarrow pL = -\log[C_2O_4^{2-}] \geq pK_d + 1$$

D'où le diagramme de prédominance :



CHAPITRE III

Equilibres d'oxydo-réduction

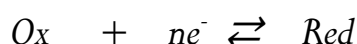
I- Réaction d'oxydoréduction

Une réaction d'oxydoréduction est une réaction d'échange d'électrons.
Un oxydant est une espèce chimique capable de capter un ou plusieurs électrons.

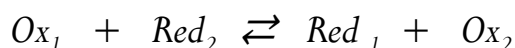
Un réducteur est une espèce chimique capable de donner un ou plusieurs électrons.

Au cours d'une réaction d'oxydoréduction, un oxydant est réduit et un réducteur est oxydé.

On a l'équilibre électrochimique suivant entre les constituants du couple Ox/Red :



Ou entre deux couples différents :



Une oxydation est une perte d'électrons et une réduction est un gain d'électrons.

I-1-Nombre d'oxydation

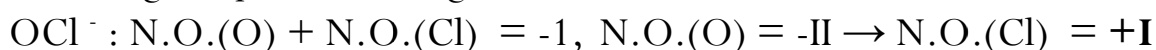
Un élément, engagé dans une molécule ou dans un ion, peut se présenter sous différents états d'oxydation selon le nombre et la nature des éléments auxquels il est lié.

Le nombre ou degré d'oxydation d'un élément dans un édifice chimique définit son état électronique c.-à-d. le nombre d'électrons qu'il perd ou gagne lorsqu'il s'engage dans une molécule ou dans un ion. C'est la charge fictive qu'il porterait si on attribue les électrons des liaisons aux atomes les plus électronégatifs.

Détermination des degrés d'oxydation:

- Un élément à **l'état atomique** ou l'état de **corps simple** a un nombre d'oxydation (N.O) ou degré d'oxydation (D.O.) égal à **0**: Cu(S), H₂, Cl₂.
- Un **ion simple** a un nombre d'oxydation égal à la valeur algébrique de la charge qu'il porte: N.O.(Cl⁻) = **-I** ; N.O.(Na⁺) = **+I**
- L'hydrogène **H** lié à un atome plus électronégatif a un nombre d'oxydation égal à **+I**
- L'hydrogène **H** lié à atome moins électronégatif, a un nombre d'oxydation égal à **-I**, c'est le cas des hydrures tels LiH, CaH₂ : N.O.(H) = **-I**, N.O.(Li) = **+I**, N.O.(Ca) = **+II**.

- Le plus souvent, le nombre d'oxydation de l'oxygène égal à **-II**, car il est souvent liés à des atomes moins électronégatifs.
- Dans le cas d'un peroxyde (contenant une liaison O-O) , le nombre d'oxydation est égal à **-I** : peroxyde d'hydrogène, H-O-O-H : N.O.(O) = **-I**.
- Pour une molécule, la somme des nombres d'oxydation est égale à zéro:
 NH_3 : $\text{N.O.}(\text{N}) + 3\text{N.O.}(\text{H}) = 0$, $\text{N.O.}(+I) = +I \rightarrow \text{N.O.}(\text{N}) = \textbf{-III}$.
- Pour un ion complexe, la somme des nombres d'oxydation est égale à la valeur algébrique de sa charge.

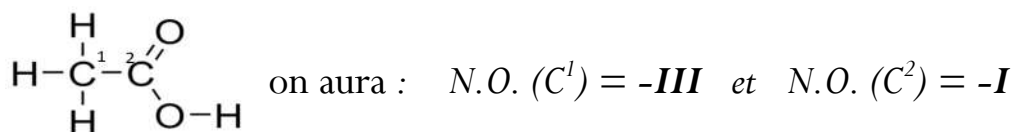


Dans certains cas, la connaissance de la formule de Lewis est nécessaire pour déterminer le vrai degré d'oxydation de chaque élément :

Exemple

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$: $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$, $2\text{N.O.}(\text{C}) + 6\text{N.O.}(\text{H}) + \text{N.O.}(\text{O}) = 0 \rightarrow \text{N.O.}(\text{C}) = \textbf{-II}$: c'est la valeur moyenne des N.O. des deux carbones, elle pourra être utilisée pour équilibrer une demi-réaction.

En considérant la formule de Lewis :



Une oxydation est une augmentation du N.O.

Une réduction est une diminution du N.O.

Une réaction d'oxydoréduction est une réaction au cours de laquelle le N.O. d'un ou plusieurs éléments varie.

I-2-Equilibrage de réactions d'oxydoréduction

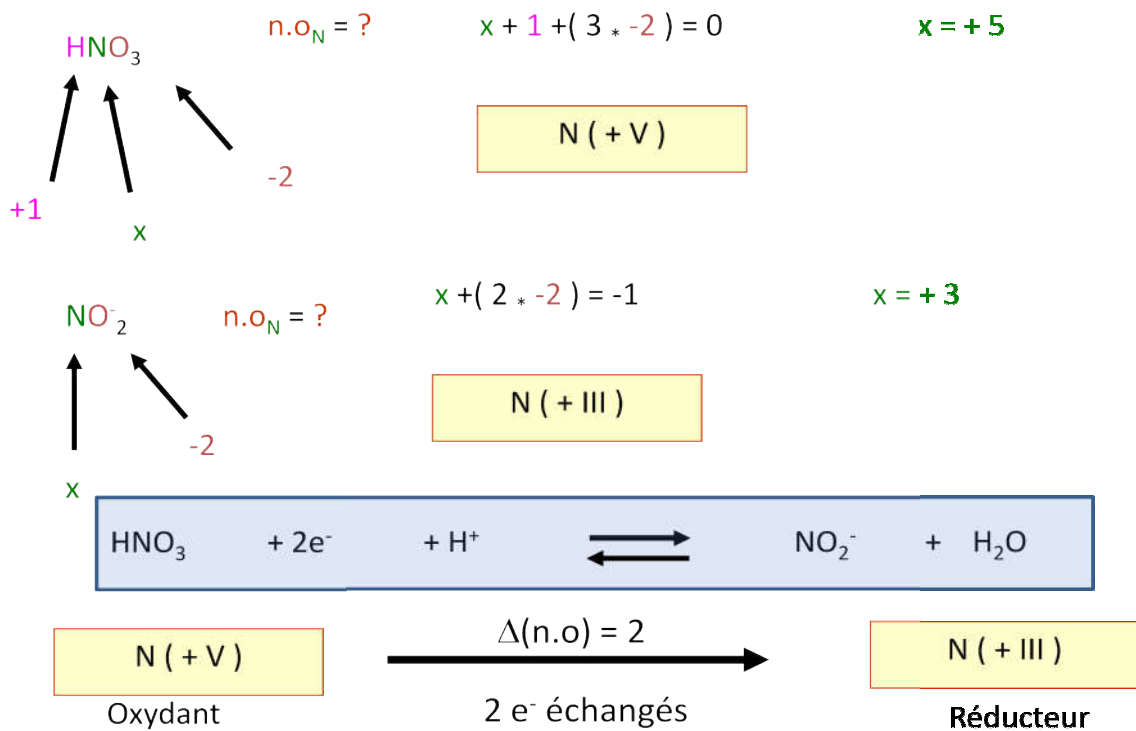
☐ Ecriture de la demi-réaction pour chaque couple Ox/Red:

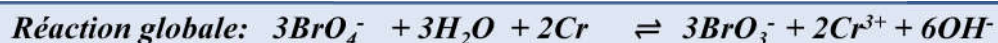
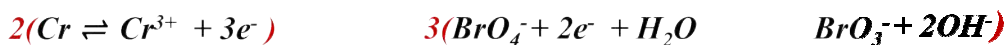
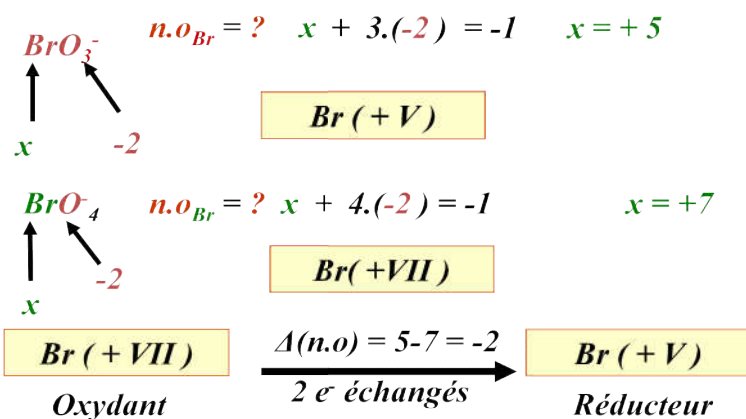
- Identifier l'oxydant et le réducteur: $\text{N.O.}(\text{Ox}) > \text{N.O.}(\text{Red})$.
- Equilibrer l'élément dont N.O. varie.
- Déterminer le nombre d'électrons échangés.
- Equilibrer les charges par addition des ions H_3O^+ ou OH^- (selon le milieu: acide ou basique).
- Equilibrer Les H et les O en ajoutant H_2O .

❑ Ecriture de la réaction globale:

- Multiplier les deux demi-réactions par des nombres de telle manière à avoir le même nombre d'électrons échangés par les deux couples.
- Faire la somme des demi-réactions en inversant l'une d'entre elles et faire les simplifications. (Dans la réaction globale, les e^- ne doivent plus apparaître)

Exemple



Application . Equilibrage (en milieu basique) $\text{BrO}_4^-/\text{BrO}_3^-$ et Cr^{3+}/Cr 

Les réactions globales d'oxydoréduction ont généralement des constantes d'équilibre très élevées et sont donc totales (quantitatives).

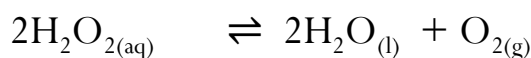
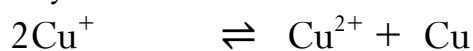
Exercice 25

Equilibrer les réactions suivantes

- $\text{Fe}^{3+} + \text{I}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{I}_2$
- $\text{Cu}^{2+} + \text{AsO}_2^- \rightarrow \text{Cu}_2\text{O} + \text{AsO}_4^{3-}$ (en milieu basique)
- $\text{Au}^{3+} + \text{Ag (s)} \rightarrow \text{Au(s)} + \text{Ag}^+$
- $\text{Fe}^{2+} + \text{S}_2\text{O}_8^{2-} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{SO}_4^{2-}$
- $\text{ClO}_4^- + \text{AsO}_2^- \rightarrow \text{Cl}^- + \text{AsO}_4^{3-}$ (en milieu basique)
- $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Cr}^{3+} + \text{Fe}^{3+}$ (en milieu acide)

I-3-Réaction de dismutation

C'est une réaction au cours de laquelle une même espèce subit à la fois une oxydation et une réduction.



II- Potentiel d'électrode

II-1-Demi-pile

C'est l'ensemble d'un couple Ox/Red et un électrolyte en contact avec un conducteur.

Exemple: Lame de Cu plongée dans une solution de Cu^{2+}

Couple Cu^{2+}/Cu .

II-2-Electrode

On appelle électrode le conducteur métallique Cu, Pt... Ou l'ensemble constituant la demi-pile.

L'électrode où se passe la réduction est appelée cathode (+) L'électrode où se passe l'oxydation est appelée anode (-).

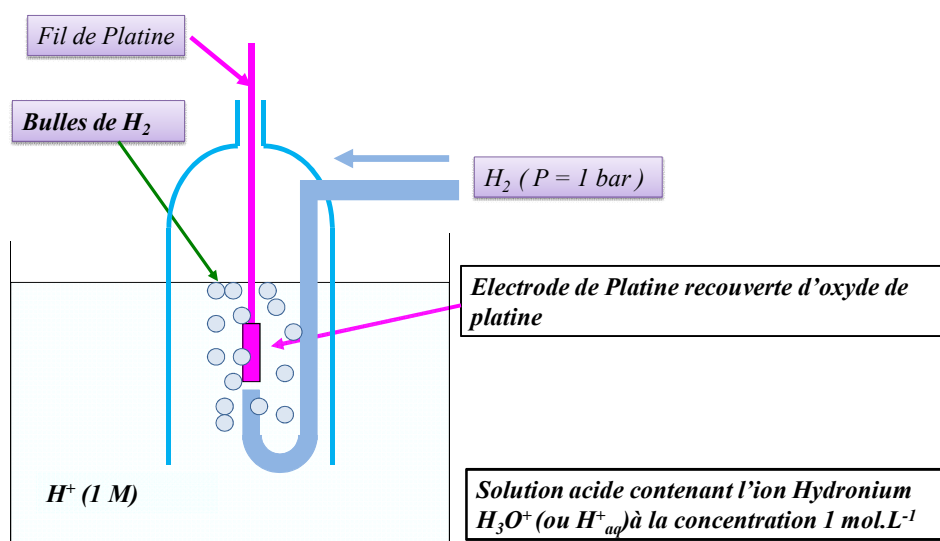
II-3-Potentiel d'électrode

Le potentiel π d'un couple ou potentiel d'électrode est égal à la force électromotrice d'une pile dont l'une des électrodes est l'électrode normale (ou standard ESH) à hydrogène ENH.

L'ENH est utilisée comme électrode de référence : $\pi_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0 = 0$

Si les constituants d'un couple se trouvent dans leur état standard, le potentiel mesuré est le potentiel standard du couple. Il est noté $\pi_{\text{ox/red}}^0$.

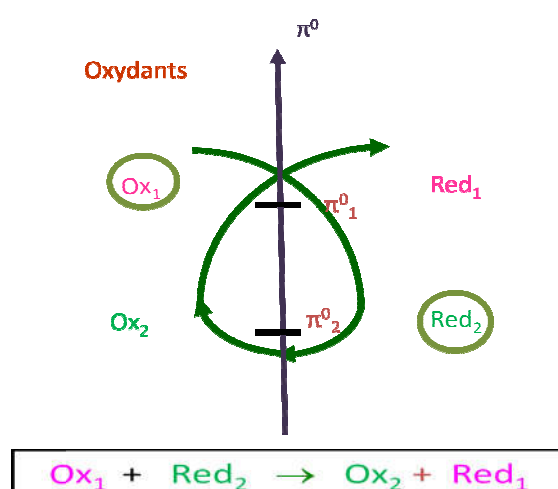
Electrode de Référence à l'Hydrogène (schéma du principe)



II-4-Prévision du sens de la réaction d'oxydoréduction dans les conditions standard

Les réactions d'oxydoréduction sont des équilibres chimiques. Elles sont caractérisées par une constante d'équilibre K . La valeur de K permet de connaître le sens privilégié de la réaction. Le sens pour lequel K est le plus élevé est le sens spontané de la réaction dans les conditions standard.

Dans la pratique, on utilise le Potentiel Standard ou le Potentiel de Référence qui est une autre grandeur caractéristique du couple d'oxydoréduction.



Une substance est d'autant plus oxydante que le potentiel de son couple est élevé.

Une substance est d'autant plus réductrice que le potentiel de son couple est faible.

II-5-Loi de NERNST

Le potentiel pris par une électrode trempant dans une solution dépend du couple étudié mais aussi des activités (concentrations ou pressions pour les gaz) des espèces intervenant dans le couple.

$$\pi = \pi^0 + (R T / n F) \ln Q$$

R = Cte des gaz parfaits = $8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

F = Le Faraday = charge d'une mole d' e^- = $N e \approx 96500 \text{ C}$

T = Température exprimée en Kelvins

n = nombre d'électrons mis en jeu par le couple étudié

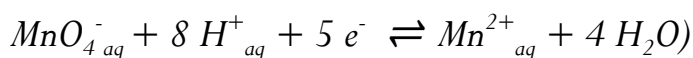
Q = le quotient réactionnel du couple étudié

Soit la demi-réaction : $a \text{ Ox} + p \text{ H}^+ + n e^- \rightleftharpoons b \text{ Red} + q \text{ H}_2\text{O}$

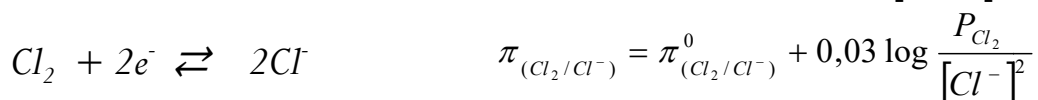
$$\pi = \pi^0 + (R T / n F) \ln [(a_{\text{Ox}})^a [\text{H}^+]^p / (a_{\text{Red}})^b]$$

a : activité ($\approx$ concentration ou pression partielle) et $(RT/F)\ln X = 0.06\log X$, à 25°C.

Exemples :



$$\pi_{(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+})} = \pi_{(\text{MnO}_4^-/\text{Cl}^-)}^0 + \frac{0,06}{5} \log \frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]}$$

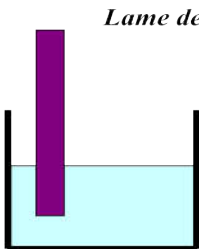
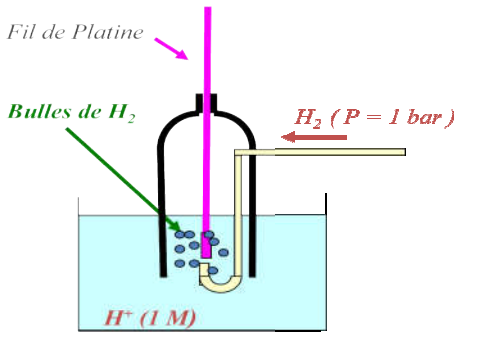


III- Types d'électrodes

On distingue trois types d'électrodes.

- Electrode de première espèce: un métal en équilibre avec son ion en solution. Ou un métal inerte (Pt) plongé dans une solution d'Ox(ou Red) où barbote Red (ou Ox) à l'état gazeux.
- Electrode de seconde espèce: un métal en équilibre avec un de ses composés peu solubles. Exemple : l'électrode au calomel saturée ou ECS.
- Electrode de troisième espèce: un fil métallique inattaquable (inerte) plongeant dans une solution de l'Ox et du Red à l'état d'ions.

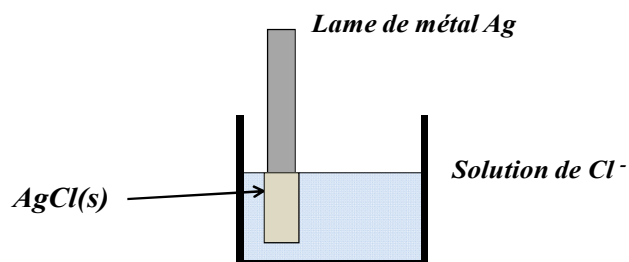
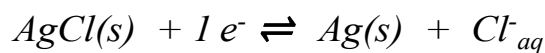
Electrode de 1ère espèce

Ox en solution + Red à l'état métallique	Métal inerte + Ox en solution + Red à l'état de gaz. ou Red en solution + Ox à l'état de gaz.
 <i>Lame de métal Cu</i> <i>Solution de Cu²⁺</i>	 <i>Fil de Platine</i> <i>Bulles de H₂</i> <i>H₂ (P = 1 bar)</i> <i>H⁺ (1 M)</i>
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}$	$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_{2(\text{g})}$
$\pi = \pi^0 + (0,06/2) \log [\text{Cu}^{2+}] \text{ à } 25^\circ\text{C}$	$\pi = \pi^0 + (0,06/2) \log ([\text{H}^+]^2 / P_{\text{H}_2}) \text{ à } 25^\circ\text{C}$

Electrode de 2^{ème} espèce

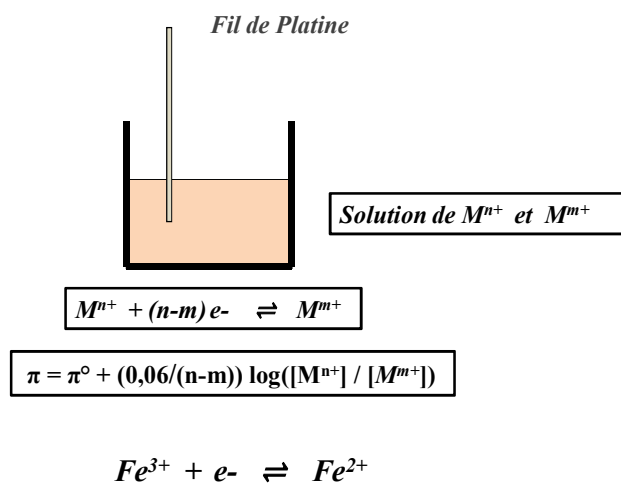
Une électrode métallique en contact avec un sel peu soluble de ce métal et d'un ion commun en solution.

AgCl / Ag



25

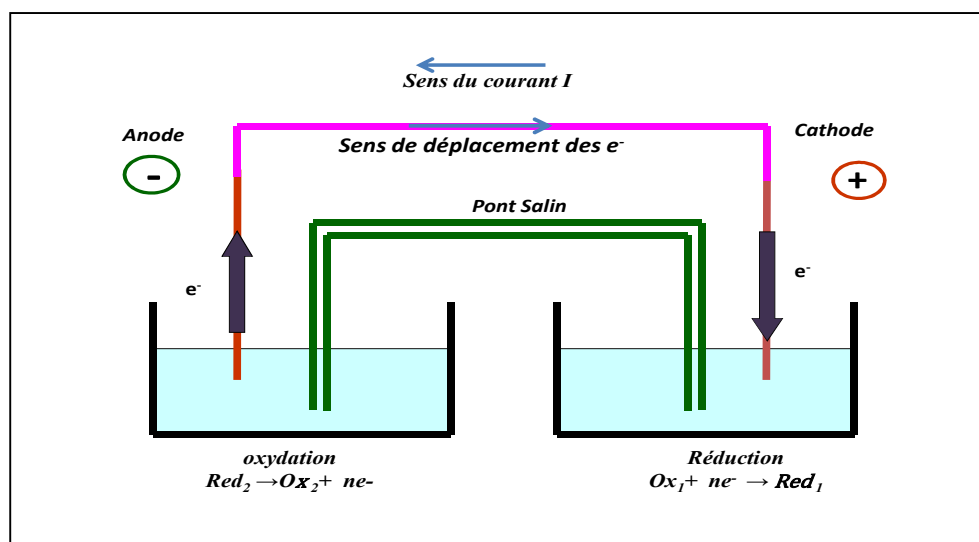
Electrode de 3^{ème} espèce: l'Oxydant et le réducteur sont en solution + métal inerte (pt)



26

IV-Pile ou cellule galvanique

C'est l'ensemble de deux demi-piles reliées par une jonction électrolytique. Lorsqu'on relie les deux électrodes, on constate qu'il y a passage d'un courant électrique et l'existence d'une différence de potentiel dont les intensités diminuent au cours du temps. Cette différence de potentielle est la force électromotrice de la pile (f.e.m.) notée E.



29

Le pont salin ou pont électrolytique ou jonction électrolytique, est généralement constitué d'un gel contenant un sel ionique appelé électrolyte (souvent KNO_3 ou KCl).

Le pont salin permet la circulation des ions et de ce fait le passage du courant dans les solutions.

- Il permet aussi de fermer le circuit électrique.
- Il permet de maintenir l'électroneutralité des différentes solutions électrolytiques.

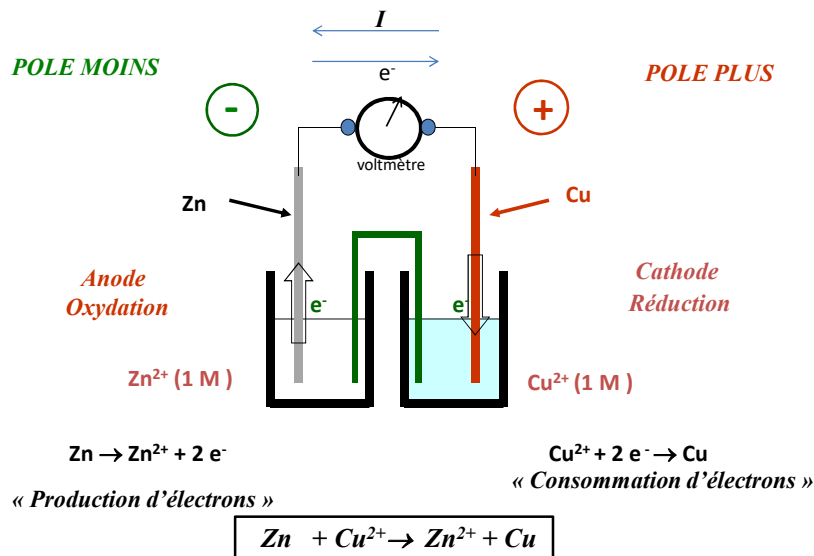
Force électromotrice de la pile E

$$E = \pi_c - \pi_a$$

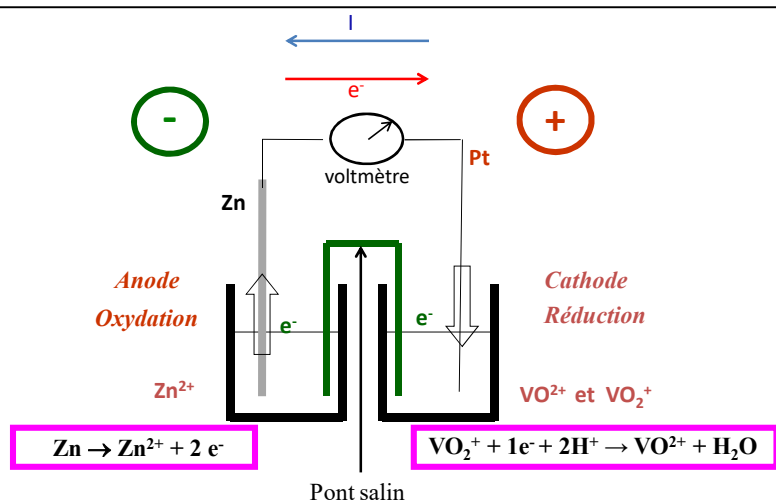
π_c est le potentiel de l'électrode où se passe la réduction: cathode (+)

π_a est le potentiel de l'électrode où se passe l'oxydation: anode (-) .

On réalise la pile entre les couples Cu^{2+}/Cu et Zn^{2+}/Zn on a : $\pi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\circ} = 0,34\text{V}$; $\pi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\circ} = - 0,76\text{V}$



31



La réaction globale est donc : $2\text{VO}_2^+ + \text{Zn} + 4\text{H}^+ \rightarrow 2\text{VO}^{2+} + \text{Zn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$
 $\Rightarrow \pi(\text{VO}_2^+ / \text{VO}^{2+}) > \pi(\text{Zn}^{2+} / \text{Zn})$

32

Enthalpie libre et constante d'équilibre d'oxydo-réduction

Soit la réaction: $v_1 \text{Ox}_1 + v_2 \text{Red}_2 \rightarrow v_3 \text{Red}_1 + v_4 \text{Ox}_2$

Enthalpie libre: $G = H - TS = U + PV - TS,$

Variation infinitésimale : $dG = \delta W_{\text{méc}} + \delta W_{\text{élect}} + \delta Q + PdV + VdP - TdS - SdT,$

$W_{\text{élect}}$: travail électrique. $W_{\text{méc}}$: travail mécanique

Pour une transformation réversible à T et P constantes: $dG = \delta W_{\text{éle}},$

soit $\Delta G = W_{\text{élect}}$ ($W_{\text{éle}} = - \text{charge} \cdot \text{différence de potentiel}$)

$$\Delta G = -nFE \quad (1) \quad \text{et} \quad \Delta G^\circ = -nFE^\circ \quad (2)$$

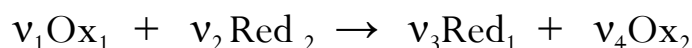
$F = N.e$: |charge d'une mole d'électrons| : le Faraday

n : nombre d'électrons mis en jeu.

E : force électromotrice de la pile.

E° : force électromotrice de la pile dans les conditions standard.

On considère la réaction :



l'enthalpie libre avant l'équilibre est :

$$\Delta_r G = \Delta_r G^0 + RT \ln \frac{a_{\text{ox}_2}^{v_4} \cdot a_{\text{red}_1}^{v_3}}{a_{\text{ox}_1}^{v_1} \cdot a_{\text{red}_2}^{v_2}} \quad \text{ou} \quad \Delta_r G = \Delta_r G^0 + RT \ln Q_R$$

en utilisant les relations (1) et (2) :

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{ox}_1}^{v_1} \cdot a_{\text{red}_2}^{v_2}}{a_{\text{ox}_2}^{v_4} \cdot a_{\text{red}_1}^{v_3}} \quad \text{ou} \quad E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{1}{Q_R}$$

avec $E = \pi_1 - \pi_2$ et $E^\circ = \pi_1^\circ - \pi_2^\circ$

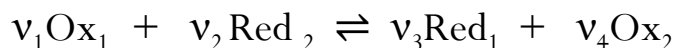
π_1 et π_2 sont respectivement les potentiels d'électrodes 1 et 2 à l'instant initial

π_1° et π_2° sont respectivement les potentiels d'électrodes 1 et 2 dans les conditions standards

La réaction est spontanée si $\Delta G < 0$ c-à-d si $E > 0 \rightarrow$ si $\pi_1 > \pi_2$

A l'équilibre, $\Delta G = 0 \rightarrow E = 0 \rightarrow \pi_1 = \pi_2$: la pile est épuisée donc ne fonctionne plus.

On a l'établissement de l'équilibre:



On a donc : $0 = E^\circ - (RT/nF) \ln K$; K : cte d'équilibre

$$K = \exp\left(\frac{-\Delta G^\circ}{RT}\right) = \exp\left(\frac{nFE^\circ}{RT}\right) = 10^{\frac{nE^\circ}{0,06}}$$

Dans le cas d'une demi-réaction: $v_i \text{Ox} + n e^- \rightleftharpoons v_j \text{red}$

On a: $\Delta G = W_{\text{éle}} \quad \Delta_r G = -nF\pi_{\text{ox/red}}$

Dans les conditions standard: $\Delta_r G^\circ = -nF\pi_{\text{ox/red}}^\circ$

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln \frac{a_{\text{red}}^{v_i}}{a_{\text{ox}}^{v_j}}$$

$$\rightarrow \pi = \pi^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{ox}}^{v_j}}{a_{\text{red}}^{v_i}}, \quad \text{C'est l'équation de NERNST}$$

V-Notation coventionnelle d'une pile

Par convention, la cathode est placée à droite et l'anode à gauche et les électrons circulent de gauche à droite.

La pile est représentée par :

$\text{Red}_1 | \text{Ox}_1 || \text{Ox}_2 | \text{Red}_2$ ou anode $\text{M} | \text{M}^{n+} || \text{M}'^{m+} | \text{M}'$ cathode
ou $\text{M} | \text{M}^{n+} || \text{M}'^{m+} | \text{M}'$

$\text{Pt} | \text{M}^{n+}, \text{M}^{m+} || \text{M}'^{y+}, \text{M}'^{z+} | \text{Pt}$

Le trait $|$ est utilisé lorsque l'Ox et le Red se trouvent dans des phases distinctes (différentes).

La virgule est utilisée lorsque l'Ox et le Red se trouvent dans la même phase (en solution).

Les deux traits $||$ représentent la jonction électrolytique (pont salin).

Exemples :

$\text{Zn} | \text{Zn}^{2+} || \text{Cu}^{2+} | \text{Cu}$

$\text{Pt} | \text{Sn}^{2+}, \text{Sn}^{4+} || \text{Hg}^{2+}, \text{Hg}_2^{2+} | \text{Pt}$



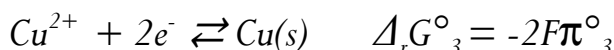
VI- Pile de concentration

C'est une pile constituée de deux électrodes constituées du même couple OX/Red avec des quantités de matière ou concentrations différentes dans les deux compartiments.

Exemple : $\text{Zn} \mid \text{Zn}^{2+}(0,1M) \parallel \text{Zn}^{2+}(0,5M) \mid \text{Zn}$

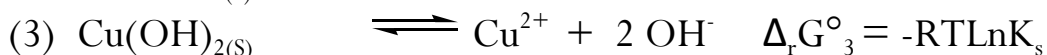
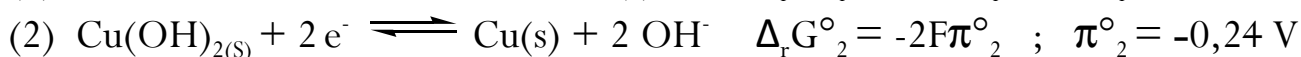
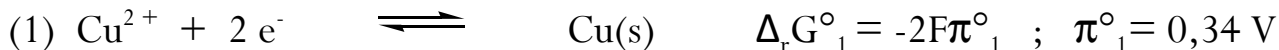
VII- Détermination indirecte de potentiel standard

La variation de l'enthalpie libre standard d'une demi-réaction écrite dans le sens de la réduction ($\text{Ox}^+ + n e^- \rightleftharpoons \text{Red}$) est $\Delta_r G^\circ = -nF\pi^\circ_{\text{ox/red}}$.



VIII- Détermination de constantes d'équilibre

Exemple 1 : Détermination de produit de solubilité K_s à partir des potentiels standard.



En remarquant que la demi-réaction (2) est la somme de la demi-réaction (1) et de la réaction (3) :

$$\Delta_r G^\circ_2 = \Delta_r G^\circ_1 + \Delta_r G^\circ_3 \rightarrow K_s = 10^{(\pi^\circ_2 - \pi^\circ_1) / 0,03} \rightarrow K_s = 4,64 \cdot 10^{-20}.$$

Exemple 2 : Détermination de produit de solubilité K_s à partir de la f.e.m. d'une pile.

On considère, à 25°C les deux électrodes suivantes:

Electrode 1 : Un fil d'argent plongeant dans une solution S1 de AgNO_3 ($10^{-5} M$).

Electrode 2 : Un fil d'argent plongeant dans une solution S2 de AgNO_3 ($10^{-2} M$).

Dans la solution S1 on ajoute une solution de chlorure de sodium de façon à ce que $[\text{Cl}^-] = 10^{-3} M$. On relie les deux électrodes pour former une pile où l'électrode 2 joue le rôle de la cathode et l'électrode 1 joue le rôle de l'anode. La f.e.m. de la pile est égale à 0,30V.

On se propose de déterminer le produit de solubilité K_s de AgCl à 25°C.

$$\pi_{\text{anode}} = \pi_1 = \pi^\circ_{(\text{Ag}^+/\text{Ag})} + 0,06 \log [\text{Ag}^+]_1 = \pi^\circ_{(\text{Ag}^+/\text{Ag})} + 0,06 \log \frac{K_s}{[\text{Cl}^-]_1}$$

$$\pi_{\text{cathode}} = \pi_2 = \pi_{(\text{Ag}^+ / \text{Ag})}^0 + 0,06 \log [\text{Ag}^+]_2$$

$$E = \pi_{\text{cathode}} - \pi_{\text{anode}} = \pi_2 - \pi_1 = 0,06 \log \frac{[\text{Cl}^-]_1 [\text{Ag}^+]_2}{K_s} \quad K_s = \frac{[\text{Cl}^-]_1 [\text{Ag}^+]_2}{10^{E/0,06}}, K_s = 10^{-10}$$

Exercice 26**Détermination de la constante de formation d'un complexe**

On considère les deux électrodes suivantes :

Compartiment A : lame de platine plongée dans une solution contenant des ions Fe^{2+} et Fe^{3+} de concentrations respectives 0,05M et 0,1M.

Compartiment B : lame de thallium métallique Tl plongée dans une solution de Tl^+ de concentration 0,2M.

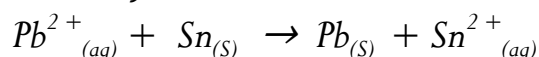
On relie les deux électrodes A et B au moment où on ajoute au compartiment A des ions F de concentration 0,5M qui réagissent avec les ions Fe^{3+} pour donner le complexe FeF^{2+} .

la f.e.m. de la pile formée est de 0,86V. Déterminer la valeur de la constante de formation du complexe FeF^{2+}

$$A \quad T = 298K; \quad \pi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\circ} = 0,77V; \quad \pi_{\text{Tl}^+/\text{Tl}}^{\circ} = -0,34V;$$

Exercice 27

On considère la réaction d'oxydoréduction suivante :



1-a- Préciser les couples en présence

b- Donner la notation conventionnelle de la pile siège de cette réaction.

2-On réalise la pile considérée à partir de deux compartiments contenant initialement 10^{-2} mol/L de cation.

a- Donner le schéma de la pile en précisant les polarités, le sens de circulation des électrons et du courant.

b- Calculer la f.e.m. de la pile.

3- Calculer la constante d'équilibre K de la réaction lorsque la pile ne débite plus.

4- Calculer les concentrations des différentes espèces à l'équilibre.

Données:

$$T = 298K; \quad \pi_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}}^{\circ} = -0,140V; \quad \pi_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}}^{\circ} = -0,126V; \quad (RT/F) \ln X = 0.06 \log X.$$