

Département de Chimie

***Licence Fondamentale
SMP2
Chimie Générale 2***

***Cours
Chimie en solution***

***Raddoine BELLAJROU
2013 / 2014***

Généralités

Solutions aqueuses

- 1) Dissolution moléculaire et dissolution ionique
- 2) Electrolytes forts et faibles
- 3- Différentes expressions de la concentration :
- 4- Préparation d'une solution

Equilibre chimique

- 1- La loi des équilibres – constante d'équilibre
- 2- Calcul de la constante de réaction K_T
- 3- Déplacement d'un état d'équilibre

Réactions acido-basiques

- 1- Notion d'acide et de Base (théorie de BRÖNSTED)
- 2- Force des acides et des bases
- 3- Calcul de pH des solutions aqueuses
- 4- Dosages Acido-basiques - Courbes de neutralisations
- 5- Solution tampon

Equilibre de dissolution

- 1- Solubilité et produit de solubilité
- 2- Effet d'ions communs
- 3- Influence de la température sur la solubilité
- 4- Formations de précipité par mélange de deux solutions
- 5- Précipitation sélective

Réactions d'oxydoréduction

- 1- Notion du Degré d'oxydation
- 2- Définitions
- 3- Potentiel d'oxydoréduction
- 4- Réaction d'oxydoréduction
- 5- Piles électrochimiques

Cinétique chimique

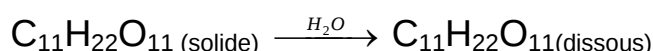
- 1- Définitions
- 2- Réactions d'ordre simple
- 3- Energie d'activation

Solutions aqueuses

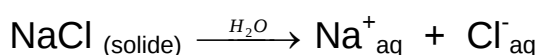
Une **solution** est un mélange liquide **homogène** (constitué d'une seule phase) dans lequel un des constituants (le **solvant**) est en excès par rapport aux autres constituants du mélange (les **solutés**).

1) Dissolution moléculaire et dissolution ionique

Lorsqu'un composé passe en solution dans l'eau, il peut rester sous forme moléculaire comme le saccharose $C_{11}H_{22}O_{11}$, et la dissolution s'écrit :



soit se dissocier en ions comme le chlorure de sodium NaCl ; la dissolution s'écrit :

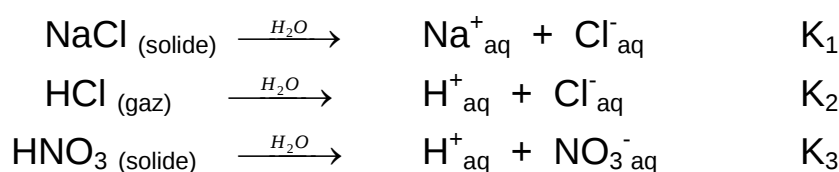


où l'indice «aq» (aqueux) signifie que l'ion est entouré par plusieurs molécules d'eau.

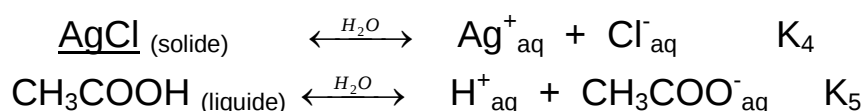
2) Electrolytes forts et faibles

Comme pour toutes les réactions chimiques, une réaction de dissolution possède une constante de réaction K.

* Lorsque K est très élevée, la dissolution peut être considérée comme une réaction totale. Les espèces chimiques dont la dissolution dans l'eau est quasiment complète sont appelées **électrolytes forts**. Ces derniers peuvent être soit des solides ioniques à température ordinaire comme le chlorure de sodium NaCl, des gaz comme le chlorure d'hydrogène HCl ou encore des liquides comme l'acide nitrique HNO_3 :



* Lorsque la constante K associée à la réaction de dissolution est petite par rapport à 1, la dissociation ionique se produit avec un taux d'avancement peu élevé et l'espèce dissoute est un **électrolyte faible** :



3- Différentes expressions de la concentration :

Soit un composé X présent dans une solution, on peut définir la composition de la solution en X en utilisant différentes relations :

a- la concentration molaire C: C'est la quantité de matière de X contenue dans un litre de la solution. Elle est exprimée en **mol/l**. Elle est aussi appelée **molarité** et symbolisée par **M**.

b- la concentration massique : C'est le rapport de la masse de composé X contenu dans un certain volume de solution divisée par ce volume de solution. Elle est exprimée en **g/l**.

c- le pourcentage en masse ou fraction massique : C'est le rapport de la masse de composé X contenu dans un certain volume de solution divisée par la masse de ce volume de solution.

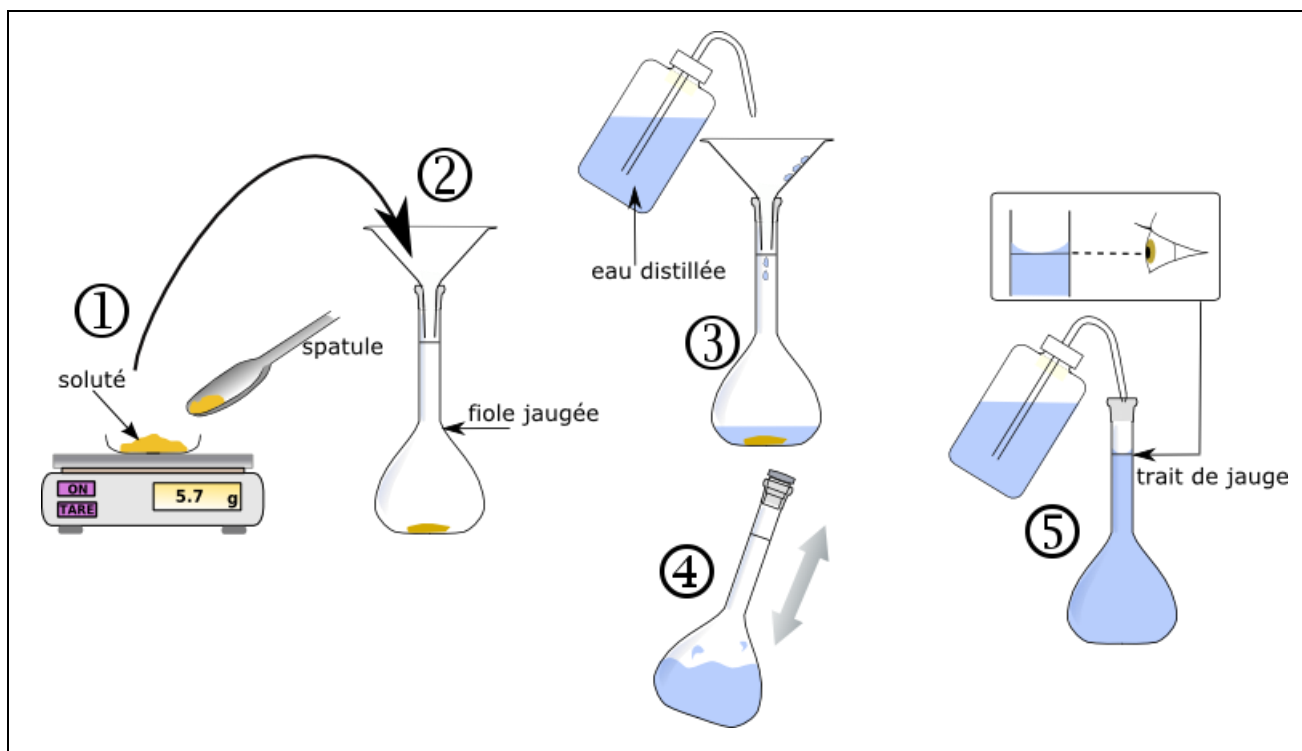
d- le pourcentage molaire ou la fraction molaire

e- la normalité : cette unité de concentration dépend de la réaction par laquelle on va utiliser cette solution. Ainsi on définit la normalité d'une solution acide ou basique dans l'eau comme le nombre de mol d'ion H_3O^+ susceptible d'être libérés ou fixés par un litre de solution. De même, la normalité oxydo-réductrice d'une solution correspond au nombre de mol d'électrons susceptibles d'être libérés ou cédés par un litre de solution, dans ce cas, la normalité dépend de la nature de espèce chimique avec laquelle on peut faire réagir la solution...

4- Préparation d'une solution :

a- PAR DISSOLUTION D'UN COMPOSE SOLIDE

Soit à préparer un volume V d'une solution contenant l'espèce X, de masse molaire M, à la concentration [X]. La masse de l'espèce X à peser $m = [X].M.V$



b- PAR DISSOLUTION D'UN COMPOSE GAZEUX

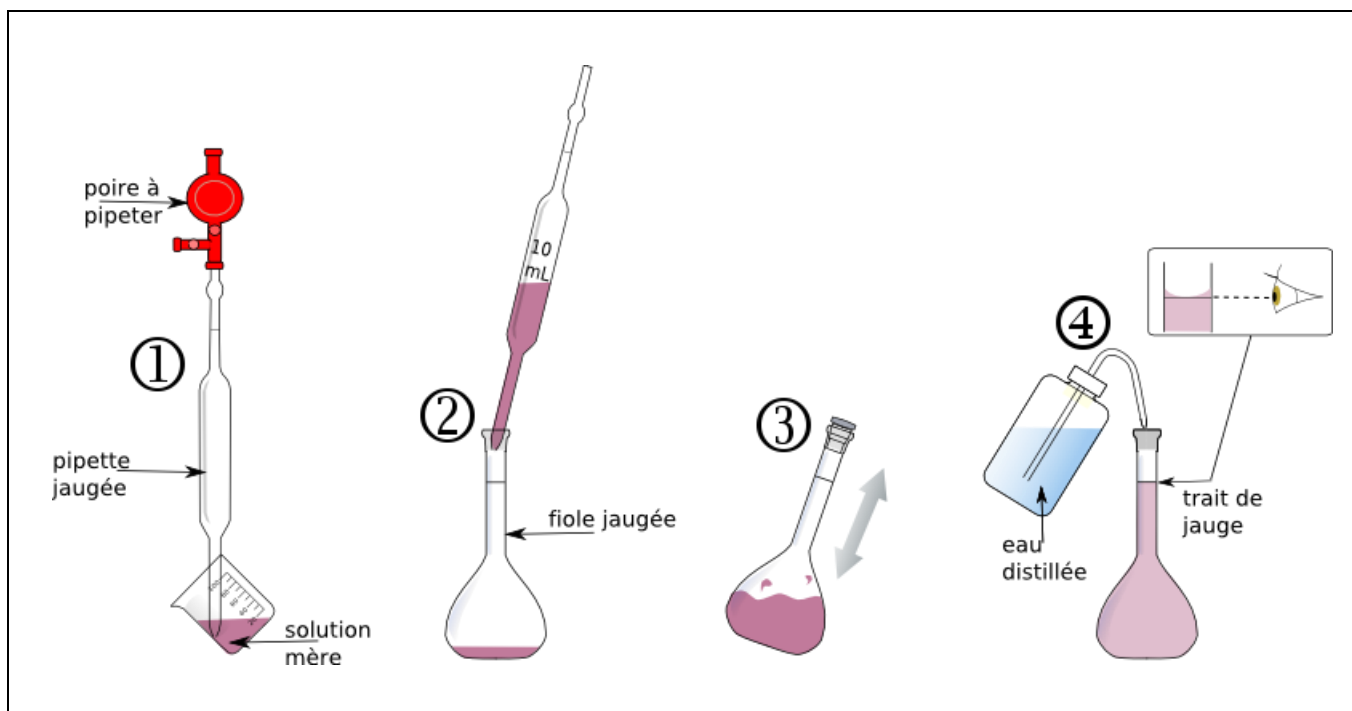
Soit V_G le volume de gaz à dissoudre, V le volume de la solution, V_M le volume molaire des gaz dans les conditions de l'expérience et $[G]$ la concentration molaire du gaz dans la solution. On a : $[G] = V_G / (V_M \cdot V)$

c- PAR DILUTION D'UNE SOLUTION DE CONCENTRATION CONNUE

On appelle dilution le fait de diminuer la valeur de la concentration d'un constituant X d'une solution en ajoutant à cette solution soit un certain volume de solvant pur, soit une certaine quantité d'une autre solution moins concentrée en X

***1^{er} cas :** On prélève un volume V_0 de la solution mère de concentration C_0 que l'on dilue avec de l'eau distillée pour obtenir une solution diluée de volume V_f et de concentration C_f .

La quantité de matière de soluté dans le volume V_0 se retrouve dans la solution après dilution. Cela traduit la conservation de la matière $C_0 \cdot V_0 = C_f \cdot V_f$.



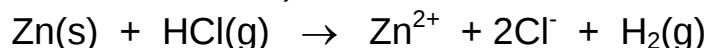
*** 2^{ème} cas :** A un volume V_1 d'une solution de concentration C_1 on ajoute V_2 d'une autre solution de concentration C_2 . La nouvelle concentration s'obtiendra en additionnant les quantités de matières de X et en divisant par le volume total :

$$C_f = (C_1V_1 + C_2V_2)/(V_1+V_2)$$

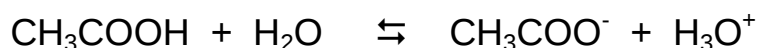
Equilibre chimique

Introduction

Une réaction totale s'arrête par épuisement des réactifs, ou épuisement de l'un d'eux (*réactif en défaut*). L'état final est constitué par les seuls produits (et le réactif en excès) :



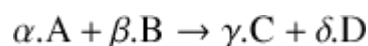
Alors qu'une réaction inversible n'est pas totale ; la transformation apparente s'arrête avant que la consommation des réactifs ne soit totale et, dans son état final, le système est constitué par un mélange en **équilibre** de réactifs non consommés et de produits :



Cette réaction constitue un exemple de réaction effectivement possible dans le sens 1 aussi bien que dans le sens 2. Le signe $\rightleftharpoons$ symbolise cette double possibilité.

1- La loi des équilibres (voir cours thermochimie)

Pour une réaction quelconque se déroulant à P et T constantes :



Dans un état d'avancement de la réaction, la variation d'enthalpie libre s'écrit :

$$\Delta_r G_{T,p} = \Delta_r G_T^0 + RT \ln Q$$

Cette relation, établie dans le cas d'un mélange de gaz parfaits formant un système idéal, peut être généralisée aux systèmes contenant des gaz réels ou des solutions. Il suffit de remplacer les pressions partielles, dans le quotient réactionnel, par l'activité chimique de chaque constituant.

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + R.T. \ln \left(\frac{a_C^\gamma \cdot a_D^\delta}{a_A^\alpha \cdot a_B^\beta} \right) = \Delta_r G^\circ + R.T. \ln(Q)$$

L'**activité chimique** d'une espèce chimique correspond à la **concentration active** de cette espèce. Il faut donc corriger le terme de concentration par un **coefficient d'activité** γ , inférieur à l'unité. (Si le système est considéré parfait ou idéal ce coefficient vaut 1).

❶ Cas d'un composé dans une solution liquide (**i**) = $\gamma_i C_i/C^0$ où γ_i est le coefficient d'activité de l'espèce i, C_i sa concentration dans la solution en mol/l et C^0 la concentration de référence égale 1 mol/l par convention.

❷ Cas d'un composé dans un mélange gazeux (**i**) = $\gamma_i P_i/P^0$ où P_i est la pression partielle du gaz i, P_{tot} la pression totale du mélange (en bar) et P^0 est la pression standard égale à 1bar.

❸ Dans le cas de phases condensées pures, solides ou liquides (**i**) = 1

④ Lorsqu'il s'agit d'une solution solide (i) = $\gamma_i x_i$. Où x_i est la fraction molaire de ce composé.

On appelle **constante d'équilibre K** la valeur particulière de Q pour laquelle l'équilibre est réalisé. On l'appelle souvent *loi d'action de masse* ou *loi de Guldberg et Waage*. Elle ne s'applique qu'à un équilibre établi dans un système fermé.

La loi des équilibres s'exprime alors par la relation $K = \left(\frac{(C)^c \cdot (D)^d}{(A)^a \cdot (B)^b} \right)_{\text{équilibre}}$.

2- Calcul de la constante K_T (voir cours thermochimie)

Lorsque l'état d'équilibre est atteint $\Delta_r G = 0$ et $Q = K$

Il vient donc à l'état d'équilibre :

$$\Delta_r G^\circ_T = -RT \ln(K_T)$$

La valeur de la constante d'équilibre de la réaction à la température T notée K_T se déduit alors de la relation :

$$K_T = \exp(-\Delta_r G^\circ_T / RT)$$

La constante d'équilibre K_T ne dépend que de la température.

La variation de K avec la température est exprimée par la **loi de Van t'Hoff** :

$$\frac{d \ln(K_T)}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ_T}{R \cdot T^2}$$

Ainsi, connaissant la valeur de la constante d'équilibre K_{T1} à une température $T1$, on peut déterminer la valeur de la constante K_{T2} à une température $T2$ en intégrant de cette relation :

$$\ln(K_T) = \ln(K_{298}) + \frac{1}{R} \int_{298}^T \frac{\Delta_r H^\circ_T}{T^2} dT$$

Une approximation courante consiste à assimiler $\Delta_r H^\circ_T$ à $\Delta_r H^\circ$.

Remarque : K n'a pas d'unité, mais les pressions doivent être exprimées en **bar** et les concentrations en **mol/l**, puisque ce sont les unités utilisées pour définir l'état standard. La valeur de K dépend également des valeurs données aux coefficients stœchiométriques.

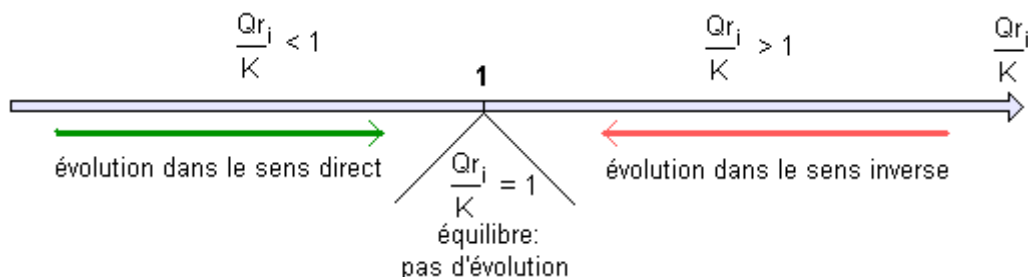
- Si K est très grande par rapport à un, cette transformation est quasi complète.
- Si au contraire K est très petit par rapport à un, cette transformation ne se fait pratiquement pas.

3- Déplacement d'un état d'équilibre

Le sens des déplacements d'équilibre consécutifs à une modification de l'une des variables dont il dépend peut être prévu par l'application de la **loi de Le Chatelier** : " Une modification de l'une des variables intensives définissant l'état d'un système en équilibre provoque une évolution du système qui, si elle se produisait seule, tendrait à s'opposer à cette modification ".

Prévision du sens et des limites de l'évolution :

La condition d'équilibre, nécessaire et suffisante, est $Q = K$. Cet état d'équilibre est détruit par toute intervention qui rendrait Q différent de K . Pour déterminer le sens de l'évolution il faut donc comparer la valeur de Q dans les conditions actuelles et la valeur de K qu'il doit prendre pour que l'équilibre soit réalisé.



- $Q < K$: le système doit évoluer dans le sens pour lequel Q est défini (**sens 1**). Cette évolution transforme une partie des réactifs en produits, donc Q augmente, l'évolution s'arrêtera lorsque Q sera devenu égal à K .
- $Q > K$: le système doit évoluer dans le sens inverse (**sens 2**). Cette évolution fait diminuer Q et s'arrêtera lorsque Q sera devenu égal à K .
- $Q = K$ le système est en équilibre et n'évolue pas.

Influence de la température:

De l'équation de Van't Hoff, on peut dire que :

- Une augmentation de température favorise la réaction dans le sens où elle absorbe la chaleur = sens endothermique.
- Une diminution de température favorise la réaction dans le sens où elle exothermique.

Influence de la pression:

- Une augmentation de la pression favorise la réaction dans les sens de diminution du nombre de moles gazeuses.
- Une diminution de la pression favorise la réaction dans les sens d'augmentation du nombre de moles gazeuses.

Influence d'une modification de composition

Réactions acido-basiques

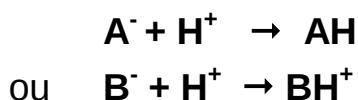
1- Notions d'acide et de base:

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 un proton H^+ . *Un acide contient donc nécessairement l'élément hydrogène :*



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



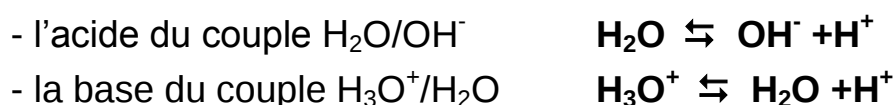
Remarque : Selon Lewis un acide est un accepteur de doublet électronique, il doit donc posséder une case quantique vide ($AlCl_3$, H^+ , ...) Alors qu'une base est un porteur de doublet électronique non liant, ex : NH_3 , H_2O

* **Couple acide/base :** L'acide AH et la base A^- sont *conjugués*. L'ensemble des deux espèces associées dans le même équilibre est un *couple acide/base*.

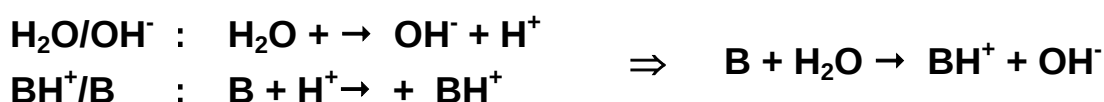
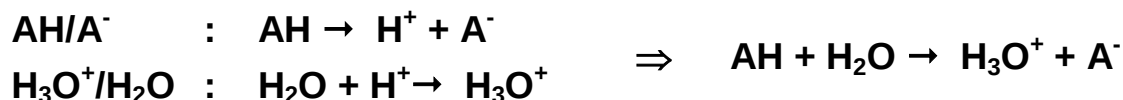
.....

.....

* **Amphotères :** 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*. Exemple H_2O est à la fois :

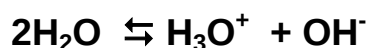


* **Réaction acido-basique** dans les conditions de réaction chimique, le proton H^+ n'existe pas à l'état libre. Les réactions (1) et (2) sont **fictives** ; elles ne peuvent avoir lieu séparément. Donc, *une réaction acido-basique* résulte de la combinaison de deux couples qui *échangent un proton*. En solution aqueuse d'un acide les protons ont été fixés par H_2O qui joue le rôle d'une base. Alors que pour une base les protons sont libérés par H_2O qui joue le rôle d'un acide :



* **Produit ionique de l'eau**

La dissociation ionique de l'eau s'écrit :



Cet équilibre est régi par la constante $K_e = [H_3O^+].[OH^-]$ appelée *produit ionique de l'eau*.

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.

La valeur de K_e ne dépend que de la température elle est égale 10^{-14} à $25^\circ C$.

* **Notion de pH** - indice de Sorensen -

Le pH d'une solution est défini comme :

$$pH = -\log(H_3O^+) = -\log(\gamma_H^+ \cdot [H_3O^+]/C^0)$$

Par convention, la concentration de référence C^0 égale 1 mol/l. Dans le cas des solutions peu concentrées, le coefficient d'activité de H^+ (γ_H^+) est voisin de 1 ; on confond alors activité et concentration (en mol.l⁻¹) et on écrit :

$$pH = -\log[H_3O^+] \quad (\text{ou } [H_3O^+] = 10^{-pH})$$

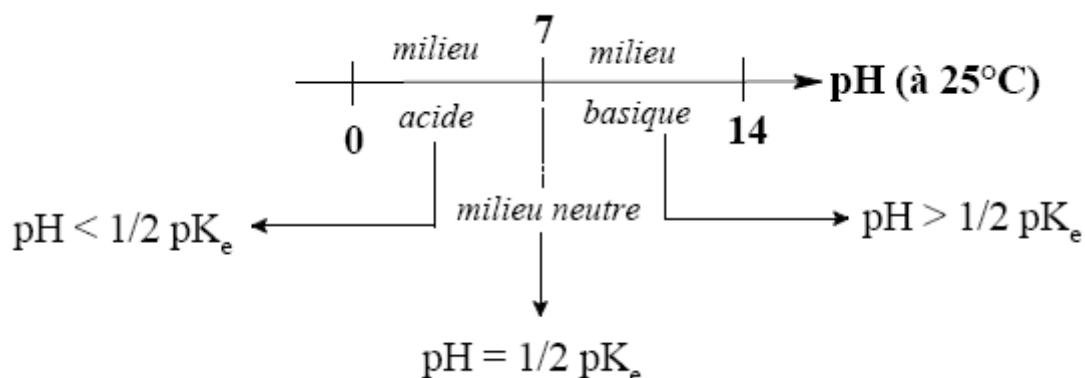
- Une solution est dite *neutre* si $[H_3O^+] = [OH^-] = \sqrt{K_e}$ mol/l $\Leftrightarrow pH = \frac{1}{2} pK_e$.

- Une solution est *acide* si $[H_3O^+] > \sqrt{K_e}$ mol.l⁻¹, $\Leftrightarrow pH < \frac{1}{2} pK_e$.

- Une solution est *basique* si $[H_3O^+] < \sqrt{K_e}$ mol.l⁻¹, $\Leftrightarrow pH > \frac{1}{2} pK_e$.

La réaction dissociation ionique de l'eau est très limitée. Des mesures de conductivité électrique ont montré qu'à $25^\circ C$, la concentration des ions H_3O^+ égale à celle des ions OH^- n'est que 1.10^{-7} mol.l⁻¹.

$$[H_3O^+].[OH^-] = K_e = 10^{-14} \quad \Rightarrow \quad pH + pOH = pK_e = 14 \quad \text{à } 25^\circ C$$



2) Force des acides et des bases

Un acide est d'autant plus fort qu'il cède plus facilement un proton H^+

2-1) Acide et base forts : (effet de nivellement)

La réaction de dissociation d'un acide fort est totale ; c'est à dire que cet acide n'existe plus dans la solution ; il a été totalement remplacé par une quantité égale en moles de H_3O^+ . On ne peut donc pas différencier dans l'eau les acides plus forts que H_3O^+ . On dit qu'il se produit un « nivellement » de leurs forces à celle de H_3O^+ .

L'ion hydronium H_3O^+ est l'acide le plus fort qui puisse exister dans l'eau.

De même,

l'ion hydroxyde OH^- est la base la plus forte qui puisse exister dans l'eau.

S'il existe des bases plus fortes, leurs forces seront nivelées au niveau de celle de OH^- .

2-2) Acide et base faibles - Constante d'acidité :

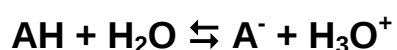
Pour comparer 2 acides faibles, on compare le pH de 2 solutions de même concentration. L'acide le plus fort a le pH le plus faible.

De même, à concentrations égales, la base la plus forte possède le pH le plus fort.

Classification d'après les K_a et les pK_a

La réaction de dissociation d'un acide faible (ou d'une base faible) est partielle. L'application de la loi d'action de masse aux équilibres acido-basiques apporte une définition quantitative de la force des acides et des bases.

Pour comparer différents acides il est indispensable de mesurer leurs tendances à céder un proton à une même base. **La base référence sera évidemment H_2O .**



$$K_a = \dots\dots\dots$$

La constante K_a déterminée, dans ces conditions, est la *constante d'acidité* du couple AH/A^- . **Elle caractérisera la force de l'acide AH, à céder des protons, par rapport au couple H_3O^+/H_2O .** Les valeurs des constantes K_a varient, selon les acides, de 10^{10} à 10^{-20} environ. Par commodité, dans les calculs, on remplace K_a par pK_a .

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

Un acide est d'autant plus fort que son pK_a est faible.

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^- :



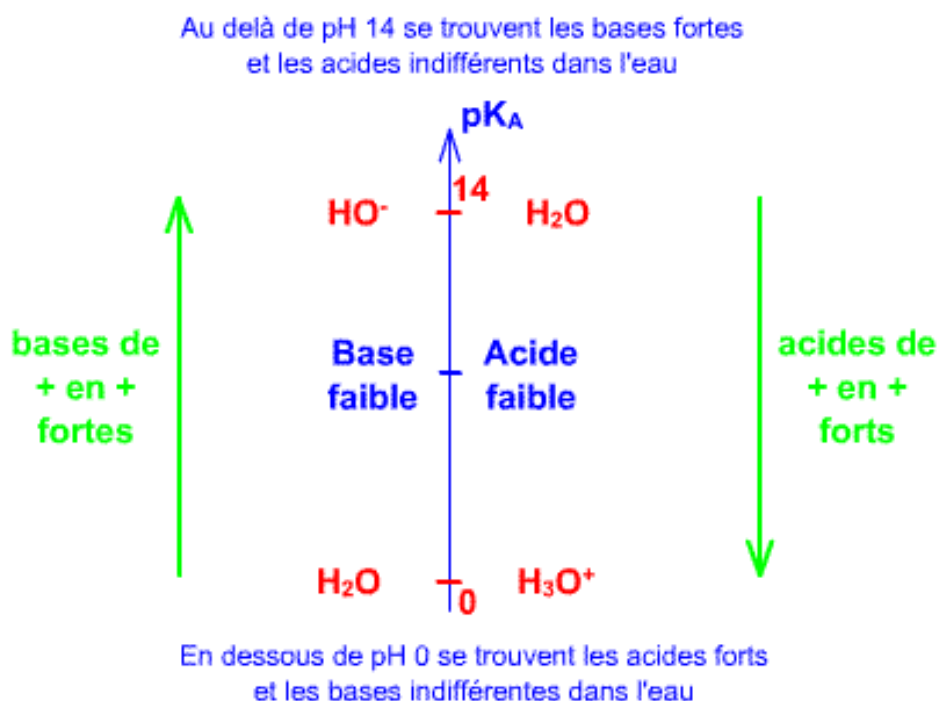
Mais on peut constater que, pour un acide et une base conjugués, K_a et K_b sont liées :

$$K_a \cdot K_b = K_e = 10^{-14} \Rightarrow pK_a + pK_b = pK_e = 14 \quad \text{à } 25^\circ\text{C}$$

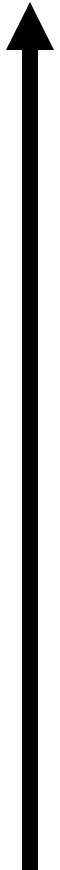
En toute circonstance, on a : $K_a \cdot K_b = K_e = 10^{-14}$ (à 25°C). Il n'est donc pas nécessaire, pour les bases d'établir une échelle de basicité. Il suffit de connaître les K_a des acides conjugués. C'est pourquoi, on parlera dorénavant du K_a du couple.

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

Pour classer les couples acide-base, on utilise l'échelle des pK_a :



2-3) Classification des couples acide/base :

	Acide	Base conjuguée	K_a	pK_a	
	HI	I^-			Acides très forts et Bases extrêmement faibles
	H_2SO_4	HSO_4^-			
	HBr	Br^-			
	$HClO_4$	ClO_4^-			
	HCl	Cl^-			
	HNO_3	NO_3^-			
	H_3O^+	H_2O	1,00E+00	0	
 Force de l'acide	$H_2C_2O_4$	$HC_2O_4^-$	6,31E-02	1,2	Acides faibles et Bases faibles
	HSO_4^-	SO_4^{2-}	1,00E-02	2	
	H_3PO_4	$H_2PO_4^-$	7,94E-03	2,1	
	HF	F^-	6,31E-04	3,2	
	HNO_2	NO_2^-	6,31E-04	3,2	
	HCOOH	$HCOO^-$	1,58E-04	3,8	
	CH_3COOH	CH_3COO^-	2,00E-05	4,7	
	Al^{3+}	$Al(OH)^{2+}$	1,26E-05	4,9	
	$C_5H_5NH^+$	C_5H_5N	6,31E-06	5,2	
	H_2CO_3	HCO_3^-		6,4	
	H_2S	HS^-	1,00E-07	7	
	$H_2PO_4^-$	HPO_4^{2-}	6,31E-08	7,2	
	HClO	ClO^-	3,16E-08	7,5	
	HBrO	BrO^-	2,51E-09	8,6	
	HCN	CN^-	6,31E-10	9,2	
	NH_4^+	NH_3	6,31E-10	9,2	
	C_6H_5OH	$C_6H_5O^-$	1,26E-10	9,9	
	HCO_3^-	CO_3^{2-}		10,3	
	$CH_3NH_3^+$	CH_3NH_2	2,51E-11	10,6	
	HPO_4^{2-}	PO_4^{3-}	3,98E-13	12,4	
	HS	$S^{=}$	1,26E-13	12,9	
	H_2O	OH^-	1,00E-14	14	Bases très fortes et Acides extrêmement faibles
	C_2H_5OH	$C_2H_5O^-$			

Remarques :**①** Une solution acide peut être obtenue :

- * soit à partir d'un corps présentant lui même le caractère acide par exemple : HCl, HNO_2 , ...
- * soit par la dissociation ionique d'un corps qui fournit une espèce acide exemple : NH_4Cl

② Une solution basique peut être obtenue

- * soit à partir d'un corps présentant lui même le caractère basique exemple : NaOH, NH_3 , ...
- * soit par la dissociation ionique d'un corps qui fournit une espèce basique exemple CH_3COONa

- ③ Le pH mesure l'acidité ou la basicité d'une solution et non la force de l'acide ou la base en solution. Alors que le pK_a mesure la force propre de l'acide ou de sa base conjuguée indépendamment de sa concentration.

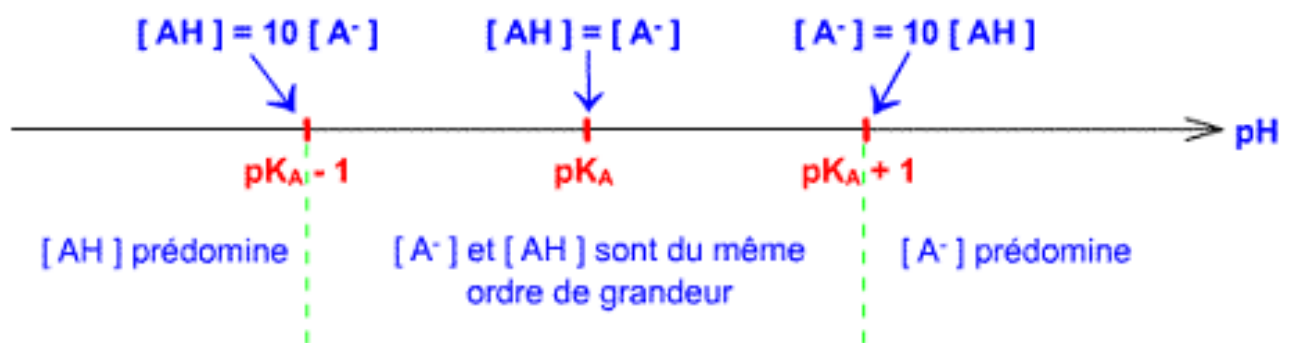
2-4) Domaines de prédominance :

On admet en général, qu'une espèce Y est majoritaire (prédominante) devant l'espèce X si $([Y] / [X] > 10)$, X peut alors être négligée devant Y.

La constante d'acidité relation (8) permet d'écrire : $pH = pK_a + \log \frac{[A^-]}{[AH]}$

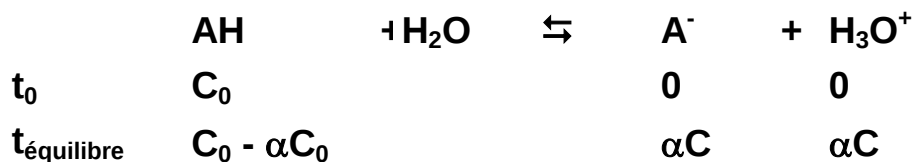
AH est prédominant $([AH] / [A^-] > 10) \Leftrightarrow pH < pK_a - 1$

A^- est prédominante $([A^-] / [AH] > 10) \Leftrightarrow pH > pK_a + 1$



2-5) Coefficient de dissociation $\alpha = \frac{\text{nombre de moles d'acide dissociées}}{\text{nombre initial de moles d'acide}}$

La dissociation d'un acide faible AH peut donc s'écrire :



$$\alpha = \frac{[A^-]}{C_0} = \frac{[H_3O^+]}{C_0} \quad \text{d'où } K_a = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[AH]} = \frac{\alpha^2 \cdot C_0}{(1 - \alpha)}$$

Si l'acide faible est peu dissocié, on peut écrire $\alpha \ll 1$ et $K_a = C_0 \alpha^2$

$$\text{d'où } \alpha = \sqrt{\frac{K_a}{C_0}}.$$

3) Calcul du pH des solutions aqueuses

Soit un milieu qui contient plusieurs acides et bases. Pour calculer les concentrations des espèces présentes et déterminer le pH du milieu on peut mettre en œuvre deux approches différentes :

La méthode générale consiste à faire l'inventaire des :

- Faire l'inventaire des n espèces présentes dans la solution
- Reconnaître leur caractère acide, basique, amphotère ou indifférent
- En déduire les réactions acido-basiques du milieu
- Ecrire n relations liant les concentrations des n espèces en utilisant :
 - * la loi d'action de masse appliquée à tous des équilibres,
 - * l'électroneutralité de la solution,
 - * la conservation de la matière.
- Résoudre le système de n équations à n inconnus à l'aide d'approximations judicieuses.

La 1^{ère} approximation : en milieu acide, consiste à négliger la quantité d'ions H_3O^+ provenant de la dissociation de l'eau devant celle provenant de la dissociation de l'acide. Ce qui revient en définitive à négliger le terme $[\text{OH}^-]$. De même, en milieu basique permet de négliger le terme $[\text{H}_3\text{O}^+]$.

La 2^{ème} approximation :

Dans le cas d'une solution aqueuse d'un acide faible AH, la fraction dissociée $[\text{A}^-]$ peut être négligée devant la fraction non dissociée $[\text{AH}]$ c'est-à-dire ($[\text{A}^-] \ll [\text{AH}]$) si ($[\text{A}^-] / [\text{AH}] < 10$). Cette condition se traduit par : $\frac{K_a}{C_0} \leq 0,01$.

De même, dans le cas d'une solution aqueuse d'une base faible la condition de la 2^{ème} approximation devient alors : $\frac{K_b}{C_0} \leq 0,01$

3-1) Solution d'un acide fort

Dans une solution d'un acide fort AH de concentration C_a

- * espèces chimiques présentes :
- * réaction de dissociation (totale)
- * conservation de la matière :
- * neutralité électrique (1^{ère} approx)

On obtient $[\text{H}_3\text{O}^+] = \dots\dots\dots$

D'où $\text{pH} = -\log C_a$

Cette relation est indépendante de l'acide fort.

Elle est obtenue en effectuant la 1^{ère} approximation. Cette approximation est justifiée dans la plus part des cas. Cependant si l'acide est extrêmement dilué les ions H_3O^+ provenant de la dissociation de l'eau ne peuvent plus être négligés devant ceux provenant de l'acide.

3-2) Solution d'un acide faible

Dans une solution d'un acide faible AH (K_a , C_a)

- * espèces chimiques présentes :
- * deux équilibres coexistent
-
- * loi d'action de masse
- * conservation de la matière :
- * neutralité électrique (1^{ère} approx)

L'acide faible est considéré comme étant peu dissocié ($\frac{K_a}{C_o} \leq 0,01$)

- * la relation CM devient :
- * D'où $K_a =$

On déduit $[\text{H}_3\text{O}^+] =$

d'où **$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_a - \frac{1}{2} \log(C_a)$**

Cette relation est obtenue en effectuant la 2^{ème} approximation ($\frac{K_a}{C_o} \leq 0,01$). Si $\frac{K_a}{C_o} > 0,01$ le pH de la solution doit être calculé sans la cette approximation.

1- Elle permet de calculer le pH des monoacides faibles :

CH_3COOH normal : $\text{pH} = \frac{1}{2} 4,7 + \frac{1}{2} \log(1) = 2,35$

HCN 0,01N : $\text{pH} = \frac{1}{2} 9,2 + \frac{1}{2} \log(0,01) = 5,6$

2- Elle permet de calculer le pH des polyacides à condition d'utiliser comme valeur de K_a la 1^{ère} constante de dissociation de l'acide :

eau distillée saturée en CO_2 (10^{-5} M) (H_2CO_3 , $\text{p}K_{a1} = 6,4$; $\text{p}K_{a2} = 10,3$)

$\text{pH} = \frac{1}{2} 6,4 - \frac{1}{2} \log(10^{-5}) = 3,2 + 2,5 = 5,7$

3- elle permet de calculer le pH des solutions des sels acides :

NH_4Cl 0,01N $\text{pH} = \frac{1}{2} 9,2 - \frac{1}{2} \log(0,01) = 5,6$

3-3) Solution d'une base forte :

Dans une solution d'une base forte B de concentration C_b

- * espèces chimiques présentes :
- * réaction de dissociation (totale)
- * conservation de la matière :
- * neutralité électrique (1^{ère} approx)

On obtient : $[\text{OH}^-] = C_b$

D'où $\text{pH} = 14 + \log C_b$

Cette relation est indépendante de la base forte.

Elle est obtenue en effectuant la 1^{ère} approximation. Cette approximation est justifiée dans la plus part des cas. Cependant si la base est extrêmement diluée les ions OH^- provenant de la dissociation de l'eau ne peuvent plus être négligés devant ceux provenant de la base.

3-4) Solution d'une base faible:

Dans une solution d'une base B faible (K_b , C_b)

- * espèces chimiques présentes :
- * deux équilibres coexistent
-
- * loi d'action de masse
- * conservation de la matière :
- * neutralité électrique (1^{ère} approx)

La base faible est considérée comme étant peu dissociée ($\frac{K_b}{C_b} \leq 0,01$)

- * la relation CM devient :
- * D'où $K_b =$

On déduit $[\text{OH}^-] =$

D'où $\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \text{p}K_a + \frac{1}{2} \log C_b$

Cette relation est obtenue en effectuant la 2^{ème} approximation ($\frac{K_a}{C_0} \leq 0,01$).

Si non, le pH de la solution doit être calculé sans la cette approximation.

1- Elle permet de calculer le pH d'une base faible classiques :

$$\text{NH}_3 \text{ 0,1N : } \text{pH} = 7 + \frac{1}{2} 9,2 + \frac{1}{2} \log(0,1) = 11,1$$

2- Elle fournit le pH d'une solution d'un sel d'acide faible et de base

$$\text{CH}_3\text{COONa 0,01N : } \text{pH} = 7 + \frac{1}{2} 4,7 + \frac{1}{2} \log(0,01) = 8,35$$

3- si le sel est le sel neutre d'un polyacide par exemple Na_2CO_3 et Na_3PO_4 , on introduit dans la formule le K_{a2} ($\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$) de l'acide carbonique. On y introduirait éventuellement le K_{a3} de l'acide phosphorique.

$$\text{Na}_2\text{CO}_3 \text{ 0,01M } \text{pH} = 7 + 10,3/2 - 1 = 11,15$$

$$\text{Na}_3\text{PO}_3 \text{ 0,1M } \text{pH} = 7 + 12,4/2 - 0,5 = 12,7$$

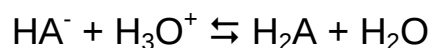
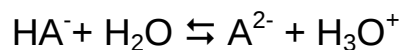
3-5) Solution d'un ampholyte

Soit une solution d'un ampholyte NaHA (par exemple NaHCO_3) de concentration C. La dissociation du sel dans l'eau s'écrit :



HA^- est la base du couple $\text{H}_2\text{A}/\text{HA}^-$ (pK_{a1}) et l'acide du couple $\text{HA}^-/\text{A}^{2-}$ (pK_{a2}).

Deux réactions faisant intervenir HA^- se produisent :



$$\text{Bilan : } 2\text{HA}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{A} + \text{A}^{2-} \quad \text{le bilan : } [\text{H}_2\text{A}] = [\text{A}^{2-}]$$

$$\text{Le produit } K_{a1}K_{a2} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HA}^-]}{[\text{H}_2\text{A}]} \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^{2-}]}{[\text{HA}^-]}$$

$$\text{D'où } K_{a1}K_{a2} = [\text{H}_3\text{O}^+]^2$$

$$\text{En définitif } \text{pH} = \frac{1}{2}(\text{pK}_{a1} + \text{pK}_{a2})$$

Dans ce cas le pH ne dépend pas de la concentration de la solution.

3-6) Mélange de deux acides

3-6-1) Mélange de deux acides forts A_1H (V_1, C_1) et A_2H (V_2, C_2)

En solution aqueuse les acides forts sont totalement dissociés :



*neutralité électrique : $[H_3O^+] = [A_1^-] + [A_2^-]$ (1ère approx.)

* conservation de la matière : $[A_1^-] = \dots\dots\dots$ et $[A_2^-] = \dots\dots\dots$

D'où $[H_3O^+] = \dots\dots\dots$

pH = $\dots\dots\dots$

3-6-2) Mélange d'un acide fort A_1H (C_1) et d'un acide faible A_2H (K_{a2}, C_2)



La présence des ions H_3O^+ provenant de la dissociation totale de l'acide fort fait rétrograder l'équilibre de dissociation de l'acide faible ce qui rend encore plus négligeable la quantité de H_3O^+ provenant de l'acide faible.

Le pH du mélange est alors imposé par l'acide fort d'où :

$[H_3O^+] = \dots\dots\dots \Rightarrow \text{pH} = \dots\dots\dots$

3-6-3) Mélange de deux acides faibles



* neutralité électrique : $[H_3O^+] = [A_1^-] + [A_2^-]$ (1ère approx.)

* les constantes d'acidité : $[A_1^-] = \frac{K_{a1}[A_1H]}{[H_3O^+]}$ et $[A_2^-] = \frac{K_{a2}[A_2H]}{[H_3O^+]}$

acides faibles (2ème approx.) : $C'_1 = [A_1H]$ et $C'_2 = [A_2H]$

L'expression de NE devient : $[H_3O^+] = \frac{K_{a1}C'_1}{[H_3O^+]} + \frac{K_{a2}C'_2}{[H_3O^+]}$

d'où $[H_3O^+] = \sqrt{K_{a1} \cdot C'_1 + K_{a2} \cdot C'_2} \Rightarrow \text{pH} = -\frac{1}{2}\log(K_{a1} C'_1 + K_{a2} C'_2).$

3-7) Mélange de deux bases

La méthode adoptée pour le calcul de pH des mélanges de deux bases est la même que celle employée pour le calcul de pH des mélanges de deux acides. Les résultats obtenus sont :

3-7-1) Base forte + base forte :

.....

.....

.....

.....

3-7-2) Base forte + base faible :

.....

.....

.....

.....

.....

3-7-3) Base faible + base faible :

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

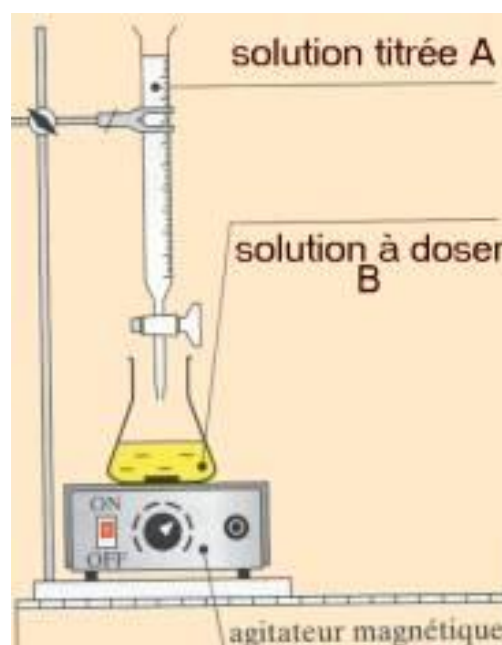
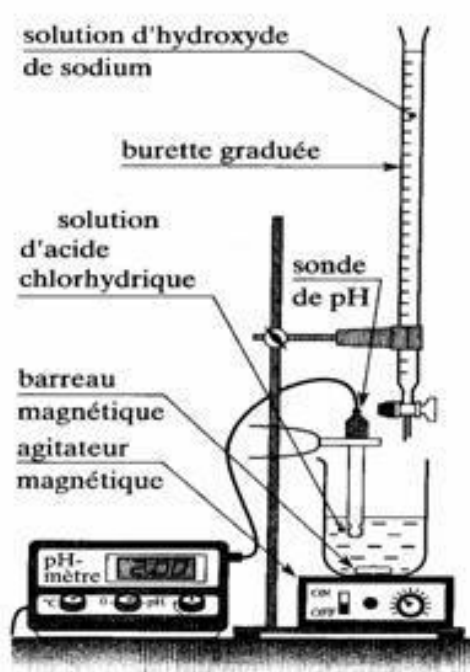
4) Courbes de neutralisation

Les dosages acido-basiques sont extrêmement courants en chimie. Deux techniques sont utilisées :

- Le dosage pH métrique
- Le dosage volumétrique avec indicateur coloré

Un indicateur coloré est un acide (ou base) faible dont les formes conjuguées acide/base sont de couleurs différentes. Les indicateurs colorés sont des composés capables de colorer une solution même à l'état de trace ; le tableau ci-dessous donne quelques exemples montrant que les zones de virage des indicateurs sont très variées :

Indicateur	Domaine pH	pK_a	Forme acide	Forme basique
<i>hélianthine</i>	3,1- 4,4	4,2	rouge	jaune
<i>rouge de méthyle</i>	4,2- 6,2	5,0	rouge	jaune
<i>bleu de bromothymol</i>	6,0- 7,6	7,1	jaune	bleu
<i>phénolphtaléine</i>	8,0- 9,8	9,7	incolore	rose



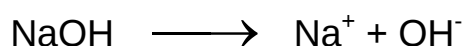
Voici les étapes pour réaliser un bon titrage :

- Mesurer un volume précis de la solution inconnue à l'aide d'une pipette jaugée et vider le contenu dans un erlenmeyer ou un bécher.
- mettez 3-4 gouttes d'indicateur coloré dans le volume de solution à titrer.

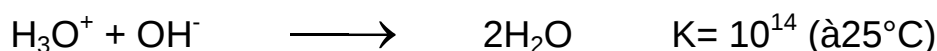
- Remplissez la burette et faites couler la solution titrante en agitant régulièrement. Laissez couler le liquide plus ou moins rapidement en prenant soin de noter le virage.

Au point d'équivalence $N_a V_a = N_b V_b$

4-1) Dosage d'un acide fort par une base forte



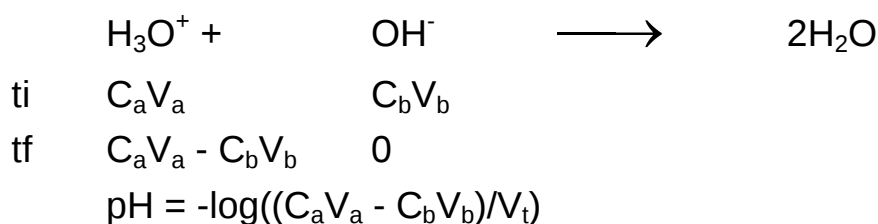
Les ions Cl^- et Na^+ étant indifférents, la réaction globale qui se produit est :



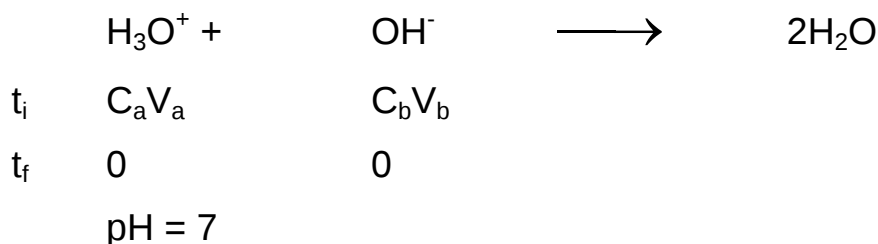
$K > 10^4$, on peut donc considérer que la réaction est totale (quantitative)

Il s'agit d'un monoacide et d'une monobase ; $N_a = C_a$ et $N_b = C_b$.

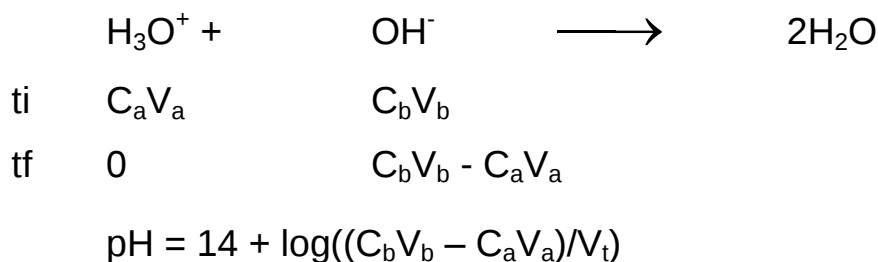
Avant l'équivalence : $C_a V_a > C_b V_b$

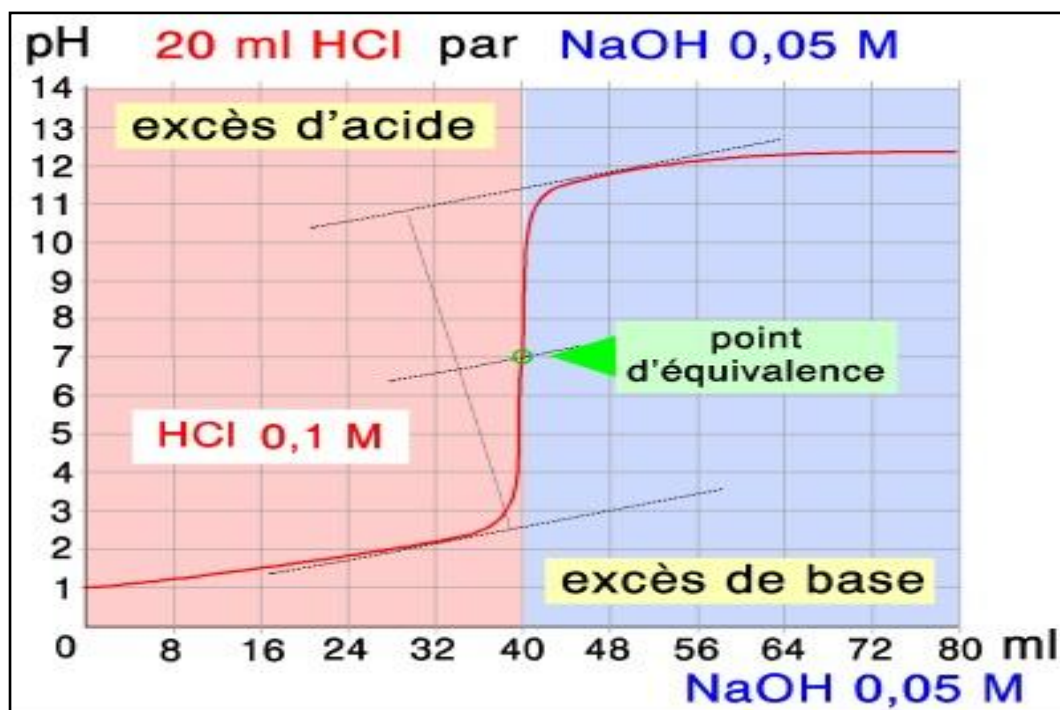


A l'équivalence : $C_a V_a = C_b V_b$



Après l'équivalence : $C_a V_a < C_b V_b$





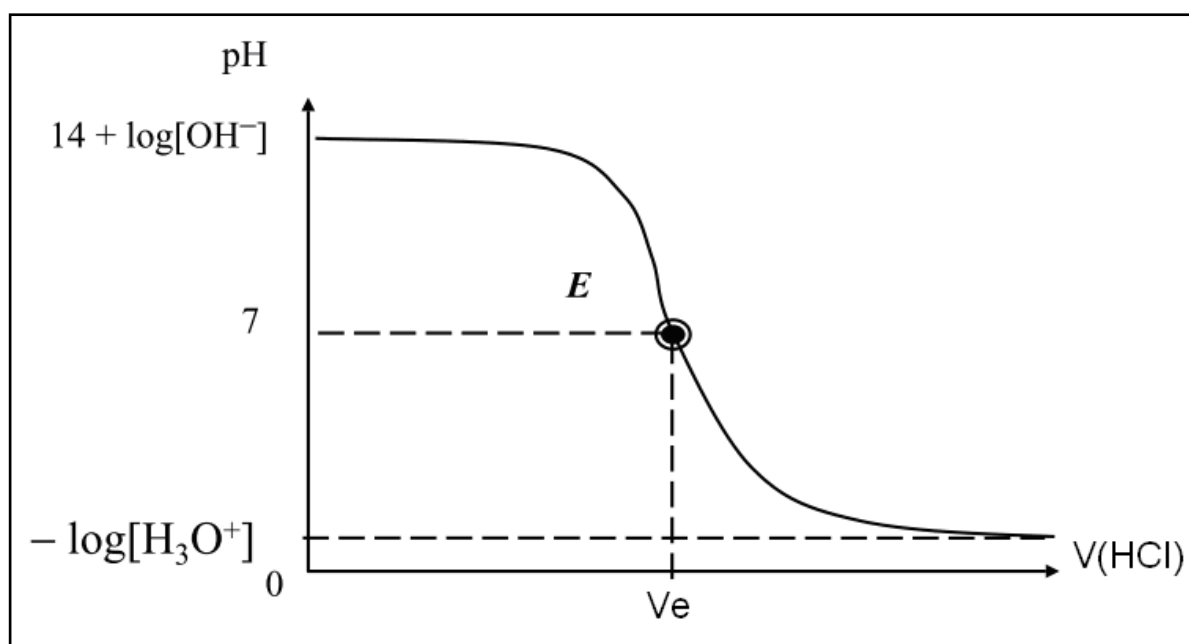
Courbe de dosage d'une solution HCl par NaOH

☞ **Choix de l'indicateur** : au voisinage du point d'équivalence la variation du pH est très rapide par conséquent tout indicateur virant entre pH = 3 et pH = 11 conviendra parfaitement.

4-2) Dosage d'une base forte par un acide fort

* Lors de titrage d'une base forte par un acide fort, on retrouve la courbe précédente **mais inversée** et les mêmes indicateurs colorés sont utilisés.

Des calculs tout à fait similaires permettent de déterminer le pH au cours du dosage. On obtient le graphe :



Courbe de dosage d'une solution NaOH par HCl

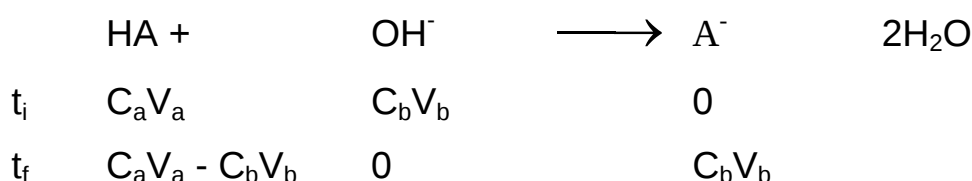
4-3) Dosage d'un acide faible par une base forte

L'équation bilan de la réaction de dosage entre l'acide faible HA et la base forte OH⁻ s'écrit :



$K > 10^4$, on considère que la réaction est quantitative (totale)

Avant l'équivalence : $C_a V_a > C_b V_b$

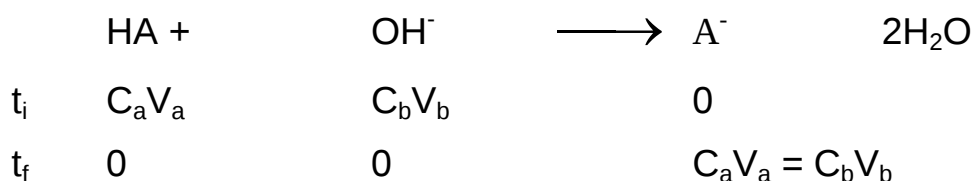


Le pH se calcul à l'aide du couple HA/A⁻ :

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log([A^-]/[HA])$$

$$[A^-] = C_b V_b / V_t \quad \text{et} \quad [HA] = (C_a V_a - C_b V_b) / V_t$$

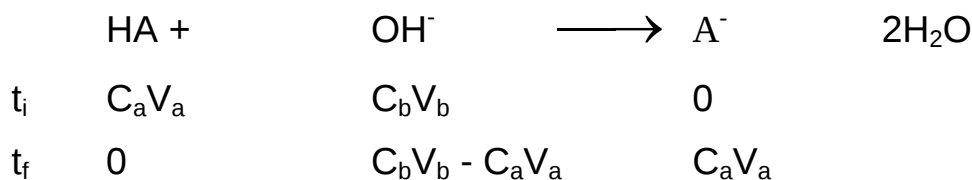
A l'équivalence : $C_a V_a = C_b V_b$



Le pH est imposé par la base faible A⁻ :

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \text{p}K_a + \frac{1}{2} \log(C_a V_a / V_t)$$

Après l'équivalence : $C_a V_a < C_b V_b$

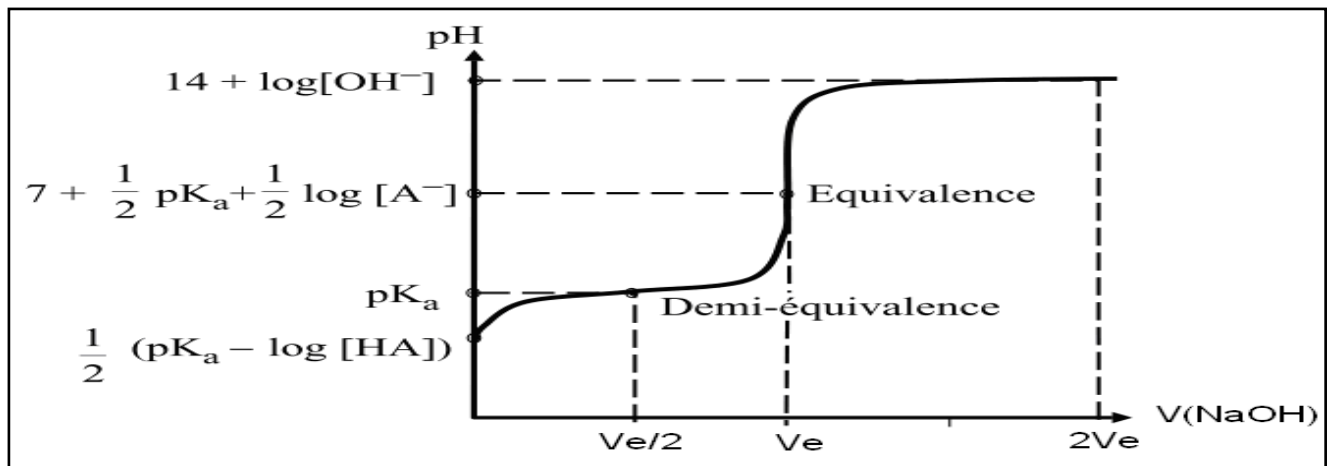


Le pH est imposé par la base forte OH⁻ :

$$\text{pH} = 14 + \log((C_b V_b - C_a V_a) / V_t)$$

☞ **Le choix des indicateurs colorés** est plus limité. On devra utiliser des indicateurs virant en milieu basique comme la Phénolphtaléine [8,2 – 10].

Courbe obtenue : Si on mesure l'évolution du pH à l'aide d'un pH-mètre, on obtient la courbe ci-dessous.



Courbe de dosage d'une solution CH_3COOH par NaOH

On distingue 4 zones :

1. un petit saut de pH
2. accroissement faible et quasi linéaire
3. grand saut de pH (mais moins important que pour acide fort / base forte)
4. le pH augmente peu

Equivalence : C'est le point d'inflexion du grand saut de pH (zone "3").

Alors que pour le dosage acide fort / base forte le pH était de 7, cette fois, le pH est supérieur à 7 . On a une solution de base faible.

Demi-équivalence : C'est le point d'inflexion de la zone "2", lorsque le pH croît presque linéairement. C'est le moment où la moitié des molécules d'acide HA ont réagi avec la soude pour donner la base conjuguée A^- correspondante.

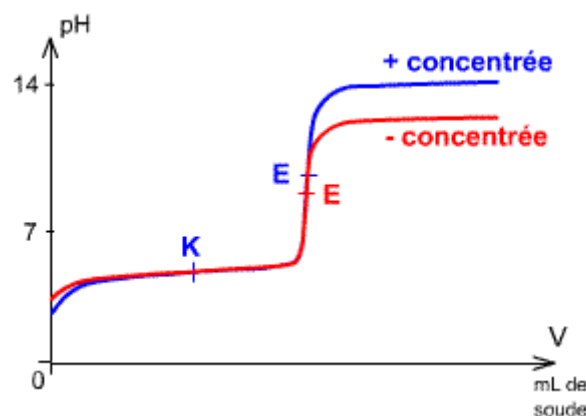
On a donc $[\text{HA}] = [\text{A}^-]$.

La zone "2" (où le pH varie peu) est appelée solution tampon.

Une solution tampon est une solution dont le pH varie peu lors de l'ajout modéré de base, d'acide ou d'eau.

Influence de la concentration

Lorsque l'on modifie les concentrations des solutions d'acide ou de base, les courbes de pH obtenues ont la même allure.



Le pH de la demi-équivalence est toujours égal au pK_a et le pH à l'équivalence est supérieur à 7.

La modification de concentration influe sur :

- le pH de départ : le pH initial est plus faible si la solution d'acide est plus concentrée.
- le saut de pH à l'équivalence : il est plus fort si la concentration est plus élevée

Plus la solution est diluée, plus le pH de l'équivalence se rapproche de 7.

Influence de la force de l'acide faible

Plus le pK_a d'un couple est faible, plus l'acide de ce couple est fort et plus le pH initial de la solution est faible. Ainsi, le saut de pH à l'équivalence est plus important si l'acide possède un pK_a faible.

Influence de l'ajout d'eau

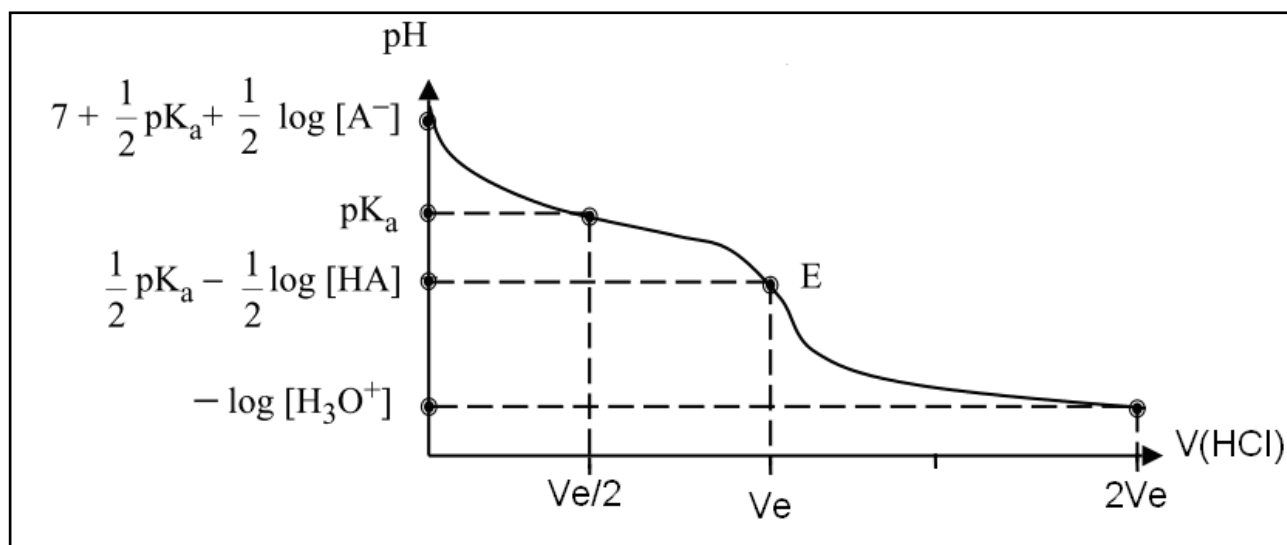
Comme nous l'avons vu ci-dessus dans le paragraphe sur l'influence de la concentration, ajouter de l'eau provoque :

- une hausse du pH initial car l'acide est plus dilué
- un saut de pH moins important à l'équivalence

Attention : plus on ajoute d'eau, plus il est difficile de déterminer précisément l'équivalence.

4-4) Dosage d'une base faible par un acide fort

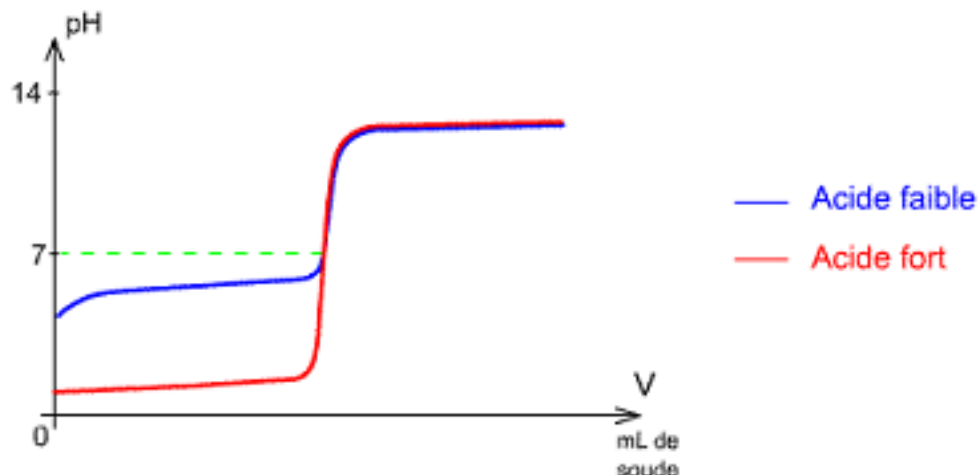
Lors de titrage d'une base faible par un acide fort, on retrouve la courbe précédente **mais inversée** et les indicateurs colorés utilisés sont ceux virant en milieu acide.



Courbe de dosage d'une solution NH_3 par HCl

☞ **Le choix des indicateurs colorés** est plus limité. On devra utiliser des indicateurs virant en milieu acide comme le rouge de méthyle [4,2 – 6,2].

Comparaison : L'analyse d'une courbe de pH permet de savoir si on a dosé un acide faible ou un acide fort. Dans l'exemple ci-dessous, les deux solutions d'acide testées ont la même concentration :



Nous remarquons quelques différences significatives entre les 2 courbes :

Le pH initial

- acide fort : $\text{pH}(0) = -\log C_a$
- acide faible : $\text{pH}(0) > -\log C_a$

Le pH à l'équivalence

- acide fort : $\text{pH}(E) = 7$
- acide faible : $\text{pH}(E) > 7$

La forme de la courbe

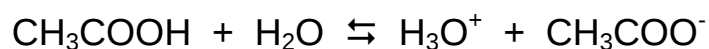
- acide fort : un seul point d'inflexion (à l'équivalence)
- acide faible : 2 points d'inflexion (à l'équivalence et à la demi-équivalence)

Saut de pH initial : La courbe de l'acide faible présente un léger saut de pH au début.

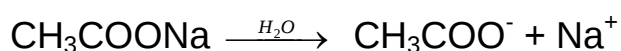
5) Solution tampon

Aspect qualitatif et quantitatif

Soit une solution d'acide acétique dans l'eau, la réaction de dissociation s'écrit :



En ajoutant un sel de sa base conjuguée, par exemple CH_3COONa (totalement dissocié) :



Le système réagit de façon à consommer des ions CH_3COO^- pour redonner CH_3COOH . On se trouve encore en présence d'un seul couple en solution $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$, la constante d'acidité K_a de l'acide acétique permet d'écrire :

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

Comme toute constante d'équilibre K_a ne dépend que de la température, entre autre, *elle ne dépend pas de l'origine des entités présentes :*]

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{total}} = \underbrace{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{CH}_3\text{COOH}}}_{(\text{négligeable})} + \underbrace{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{CH}_3\text{COONa}}}_{(\text{majoritaire})} \approx C_{\text{sel}} = C_{\text{base}}$$

Dans ces conditions on a :

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{C_{\text{base}}}{C_{\text{acide}}}$$

La formule donne aussi le pH d'un mélange d'une base faible, par exemple NH_3 , avec le sel de son acide conjugué NH_4Cl .

Préparation d'une solution tampon

Une solution tampon peut être obtenue de deux façons :

- * soit par mélange d'un acide faible (CH_3COOH) et d'un sel de sa base conjuguée (CH_3COONa) ou par mélange d'une base faible (NH_3) et d'un sel de son acide conjugué (NH_4Cl) ; de concentrations voisines.
- * soit par addition d'une base forte (NaOH) à un acide faible (CH_3COOH) ou d'un acide fort (HCl) à une base faible (NH_3) en quantités adéquates.

Propriétés des solutions tampons :

- * Le pH de tels mélanges est indépendant de la dilution.
- * Le pH d'une solution tampon varie peu si on y ajoute des quantités modérées d'acide fort ou de base forte.

Pour réaliser une solution tampon de pH donné, on a intérêt à choisir un couple acide base de $\text{p}K_a$ aussi voisin que possible du pH recherché. Ainsi le mélange $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$ ($\text{p}K_a = 4,8$) convient très bien pour préparer un tampon de $\text{pH} = 5$. Alors que pour obtenir un mélange tampon de $\text{pH} = 9$, il sera bon d'utiliser le couple $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ ($\text{p}K_a = 9,2$).

Equilibre de dissolution

1- Solubilité et produit de solubilité :

Pour de nombreuses substances solides mises en solution dans un volume connu de solvant (tel que l'eau), il existe à température donnée une limite de solubilité au-delà de laquelle la substance ne peut plus être dissoute : **c'est la solubilité maximale**.

☞ **La solubilité d'un corps est la quantité maximale que l'on peut dissoudre dans un volume donnée de solvant**

La solubilité peut s'exprimer en :

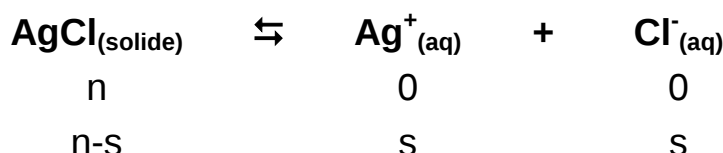
- nombre de moles de soluté dissoutes dans un litre de solution (mol/l).
- gramme de soluté par litre de solution (g/l),

Une solution dans laquelle la solubilité maximale est atteinte se dit une : **solution saturée**. Le système est alors composé de deux phases en **équilibre** :

- une phase solide (soluté non dissout)
- une phase liquide contenant du soluté dissout

☞ **L'étude des équilibres dissolution précipitation est une application directe des lois générales des équilibres. La constante d'équilibre dans ce cas est appelée Produit de solubilité K_s .**

Exemple : Calcul de la solubilité d'AgCl dans l'eau pure sachant que $K_s = 1,7 \cdot 10^{-10}$ à 25 °C.



$$K_s = [\text{Ag}^+].[\text{Cl}^-] = s^2$$

d'où $s = (K_s)^{1/2} = 1,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$

ou encore $1,3 \cdot 10^{-5} \cdot 143,5 = 1,9 \cdot 10^{-3} \text{ g/l}$ ($M_{\text{AgCl}} = 143,5 \text{ g/mol}$).

Pour un corps de formule A_nB_m , conformément à ce que nous avons vu pour les constantes d'équilibre :



Exemples :

.....

.....

.....

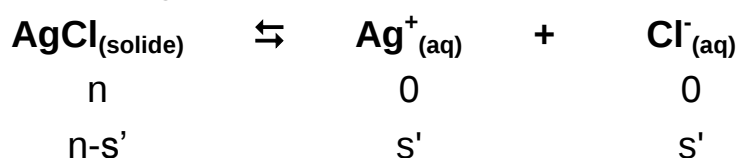
2- Recul de la solubilité par effet d'ion commun :

Jusqu'à présent, nous avons considéré un seul électrolyte dissous dans l'eau. Considérons par exemple la solubilité d'un sel très peu soluble comme AgCl. Si on ajoute au mélange hétérogène *en équilibre* (solide + phase aqueuse) du chlorure de sodium NaCl, l'équilibre est rompu et le système réagit de façon à absorber cet excès d'ions Cl^- ajouté. Donc du solide AgCl *précipite*.

La solubilité d'AgCl a donc diminuée par addition d'un ion commun (Cl^-).

Exemple : Calcul de la solubilité d'AgCl dans une solution NaCl 0,1 M.

Soit s' la solubilité de AgCl dans la solution de NaCl 0,1 M.



☞ Comme toute constante d'équilibre, le produit de solubilité K_s ne dépend que de la température. Entre autre, il ne dépend pas de l'origine des ions Ag^+ et Cl^- présents dans la solution du moment qu'il y a solution saturée de chlorure d'argent (du solide au fond du récipient), on a toujours la relation :

$$K_s = [\text{Ag}^+] [\text{Cl}^-] = 1,7 \cdot 10^{-10} \text{ à } 25^\circ \text{C}$$

$$K_s = \dots\dots\dots$$

$$K_s = \dots\dots\dots = 1,7 \cdot 10^{-10}$$

On parvient à une équation du second ordre facile à résoudre

$$s'^2 + 0,1 \cdot s' - 1,7 \cdot 10^{-10} = 0.$$

Or Ag Cl est très peu soluble dans l'eau et on peut négliger $[\text{Cl}^-]_{\text{AgCl}}$ devant $[\text{Cl}^-]_{\text{NaCl}}$

donc : $K_s = \dots\dots\dots$

d'où $s' = \dots\dots\dots \text{ mol/l}$ ou encore $\dots\dots\dots \text{ g/l}$

Exemples :

.....

3- Influence de la température sur la solubilité

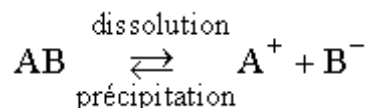
La solubilité d'un composé dépend de la valeur du produit de solubilité K_s du composé et la valeur de K_s dépend de la température T selon la loi de Van t'Hoff : C'est le signe de l'enthalpie standard de dissolution qui détermine le sens de l'évolution de la solubilité s avec la température T . Dans une grande majorité des cas, la dissolution d'un composé ionique est endothermique, l'enthalpie de dissolution est donc positive et le produit de solubilité K_s augmente quand la température s'élève. La solubilité étant toujours une fonction croissante de K_s on comprend que le plus souvent la solubilité d'un composé ionique augmente avec la température.

L'enthalpie standard de dissolution est parfois appelée chaleur de dissolution ; on calcule sa valeur à partir des tables d'enthalpies standard.

4- Formations de précipité par mélange de deux solutions

On appelle précipitation la formation d'un composé solide quand on mélange deux solutions limpides.

Une réaction de précipitation est exactement l'inverse d'une réaction de dissolution ; ses caractéristiques thermodynamiques (enthalpie, enthalpie libre, etc....) sont donc de signe opposé à celles de la réaction de dissolution mais de même valeur absolue.



Exemple : quand on mélange une solution de chlorure de fer (III) et une solution d'hydroxyde de sodium, on observe la précipitation de l'hydroxyde $\text{Fe}(\text{OH})_3$

5- Précipitation sélective

Quand on introduit une solution dans un mélange et que deux précipités différents du même cation peuvent se former, le précipité qui se forme le premier est celui pour lequel la condition de précipitation $Q_i = K_{si}$ est vérifiée la première.

Lorsque les deux précipités ont une formule chimique du même type (par exemple AgCl et AgBr), c'est le précipité associé à la plus faible valeur de K_s qui apparaît le premier.

Si l'écart entre K_{s1} et K_{s2} est assez grand (par exemple si les deux produits de solubilité diffèrent d'un facteur supérieur à 100), le second précipité n'apparaît que lorsque la réaction de précipitation du premier est quasiment totale.

Réactions d'oxydoréductions

1- Notion du Degré d'oxydation DO (nombre d'oxydation NO) :

C'est la charge fictive portée par un élément dans un composé chimique. Le degré d'oxydation est lié à l'électronégativité d'un élément, c'est à dire à la tendance de cet élément à attirer vers lui les électrons de la liaison chimique.

☞ Dans le cas de substances poly atomiques l'information sur la distribution exacte des charges dans la molécule fait presque toujours défaut. Cependant, on peut déterminer les **DO** à partir des règles conventionnelles suivantes :

→ Dans un corps simple le **DO** de l'élément est nul

Ex : H_2 : DO (H) = 0 , O_2 : DO (O) = 0, N_2 : DO (N) = 0, Cu : DO (Cu) = 0

→ Le **DO** d'un élément sous forme d'ion simple est égal à la charge en valeur algébrique.

Ex : Na^+ : DO = +1 , Fe^{2+} : DO = +2, Cl^- : DO = -1, S^{2-} : DO = -2

→ Le **DO** de l'Hydrogène combiné est **+1** (**-1** dans les hydrures : Li H, ...).

→ Le **DO** de l'Oxygène combiné est **-2** (**-1** dans les peroxydes : H_2O_2 , ... ; et **+2** dans F_2O , ...).

→ La somme des **DO** de tous les atomes d'une molécule (neutre) est égale à zéro.

→ La somme des **DO** de tous les atomes constituant un ion est égal à sa charge.

Remarques :

- * En appliquant ces règles on obtient un **DO moyen**, qui peut être fractionnaire, mais *suffisant* pour déterminer le nombre d'électrons échangés lors de la réaction d'oxydoréduction.
- * **DO** fractionnaire implique l'existence d'au moins deux états d'oxydations.
- * En général quand des éléments sont associés dans un composé, les éléments les plus électronégatifs ont un **DO** négatif et les plus électropositifs ont un **DO** positif.
- * Le **DO** maximal d'un élément est égal au nombre des électrons de la couche externe.

Exemples Calcul du DO de Mn et S éléments dans différents composés :

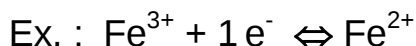
Composé Mn Mn^{2+} MnO $\text{Mn}(\text{OH})_2$ MnO_2 MnO_2^- KMnO_4

Composé H_2S SO_2 $\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$ S H_2SO_4 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ SO_3

2- Définitions

Dans les réactions d'oxydoréduction, il y a échange d'électrons entre espèces chimiques :

* **Un oxydant** : espèce chimique capable de capter un ou plusieurs électrons.



* **Un réducteur** : espèce chimique capable de céder un ou plusieurs électrons.



* **L'oxydation** représente une perte d'électrons $\Leftrightarrow$ une augmentation du DO

* **La réduction** représente un gain d'électrons $\Leftrightarrow$ une réduction du DO

* **Couple redox** : A chaque oxydant correspond un réducteur, et inversement. Ils forment ensemble un couple d'oxydoréduction ou couple redox : **ox / red** .

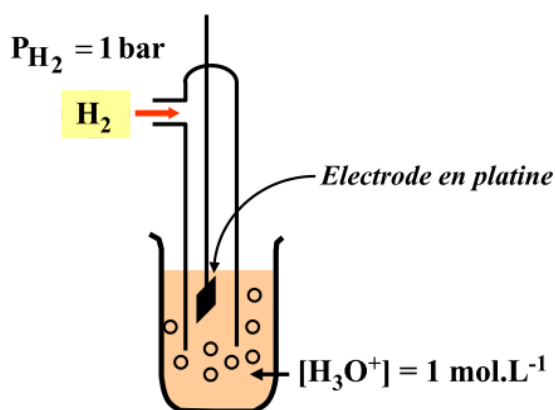
D'une manière générale on peut représenter un couple redox par :



☞ *La réduction d'un élément correspond à une réduction de son DO alors que l'oxydation correspond à une augmentation de son DO, et Le nombre d'électrons mis en jeu (gagné ou perdu) est égal à différence entre le DO final et le DO initial.*

3- Potentiels d'oxydoréduction - Equation de Nernst

3-1) Potentiel normal (standard)



Le pouvoir oxydant ou réducteur d'une espèce chimique est caractérisé pour son potentiel redox, mesuré dans les conditions normales de P et de T (P = 1 atm, T = 25°C), noté $E^\circ_{(\text{Ox/red})}$.

Par convention: $E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0 \text{ V}$ et Toutes les valeurs de E° sont repérées par rapport à $E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2)$. Exemple : $E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,44$

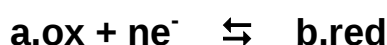
	Demi-réaction	Potentiel (V)	
Force de l'Oxydant	$F_2(g) + 2 e^- \longrightarrow 2 F (aq)$	2.87	Force du Réducteur
	$H_2O_2(aq) + 2 H^+(aq) + 2 e^- \longrightarrow 2 H_2O(l)$	1.78	
	$MnO_4^-(aq) + 8 H^+(aq) + 5 e^- \longrightarrow Mn^{2+}(aq) + 4 H_2O(l)$	1.51	
	$Cl_2(g) + 2 e^- \longrightarrow 2 Cl^-(aq)$	1.36	
	$Cr_2O_7^{2-}(aq) + 14 H^+(aq) + 6 e^- \longrightarrow 2 Cr^{3+}(aq) + 7 H_2O(l)$	1.33	
	$O_2(g) + 4 H^+(aq) + 4 e^- \longrightarrow 2 H_2O(l)$	1.23	
	$Br_2(l) + 2 e^- \longrightarrow 2 Br^-(aq)$	1.09	
	$Ag^+(aq) + e^- \longrightarrow Ag(s)$	0.80	
	$Fe^{3+}(aq) + e^- \longrightarrow Fe^{2+}(aq)$	0.77	
	$O_2(g) + 2 H^+(aq) + 2 e^- \longrightarrow H_2O_2(aq)$	0.70	
	$I_2(s) + 2 e^- \longrightarrow 2 I^-(aq)$	0.54	
	$O_2(g) + 2 H_2O(l) + 4 e^- \longrightarrow 4 OH^-(aq)$	0.40	
	$Cu^{2+}(aq) + 2 e^- \longrightarrow Cu(s)$	0.34	
	$Sn^{4+}(aq) + 2 e^- \longrightarrow Sn^{2+}(aq)$	0.15	
	$2 H^+(aq) + 2 e^- \longrightarrow H_2(g)$	0	
	$Pb^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Pb(s)$	-0.13	
	$Ni^{2+}(aq) + 2 e^- \longrightarrow Ni(s)$	-0.26	
	$Cd^{2+}(aq) + 2 e^- \longrightarrow Cd(s)$	-0.40	
	$Fe^{2+}(aq) + 2 e^- \longrightarrow Fe(s)$	-0.45	
	$Zn^{2+}(aq) + 2 e^- \longrightarrow Zn(s)$	-0.76	
$2 H_2O(l) + 2 e^- \longrightarrow H_2(g) + 2 OH^-(aq)$	-0.83		
$Al^{3+}(aq) + 3 e^- \longrightarrow Al(s)$	-1.66		
$Mg^{2+}(aq) + 2 e^- \longrightarrow Mg(s)$	-2.37		
$Na^+(aq) + e^- \longrightarrow Na(s)$	-2.71		
$Li^+(aq) + e^- \longrightarrow Li(s)$	-3.04		

☞ Utilisation des potentiels d'oxydoréduction :

- ➔ Plus l'oxydant d'un couple est fort plus son potentiel est élevé.
- ➔ A un oxydant très fort correspond un réducteur très faible.
- ➔ C'est l'oxydant du couple ayant le potentiel le plus élevé qui spontanément oxyde le réducteur du couple ayant le potentiel le plus faible. Ainsi, dans une liste de couples redox classés par valeur décroissante de leurs potentiels, chacun peut oxyder tous ceux qui viennent après lui.

3-2) Equation de Nernst :

Le pouvoir oxydant ou réducteur d'une espèce dépend non seulement de $E^\circ_{ox/red}$ mais aussi des concentrations en solution. Si on considère le couple redox :



La loi de Nernst s'écrit : $E_{ox/red} = E^\circ_{ox/red} + \frac{0,06}{n} \log \frac{(ox)^a}{(red)^b}$

où $E^\circ_{ox/red}$ est le potentiel normal standard /E N H, et **n** le nombre d'électrons échangés

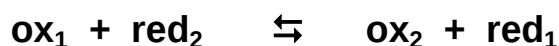
Exemples d'expression du potentiel d'électrode de demi-piles :

ox/red	La demi-équation	Expression du potentiel
$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$		
$2\text{H}^+/\text{H}_2$		
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$		
$\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$		

4- Réaction d'oxydoréduction

4-1- Définition :

Une réaction d'oxydoréduction est une réaction d'échange électronique entre un oxydant ox_1 du couple (ox_1/red_1) et un réducteur red_2 du couple (ox_2/red_2) :



Une telle réaction évolue dans le sens qui transforme l'oxydant et le réducteur les plus forts en oxydant et réducteur les plus faibles (condition thermodynamique) :

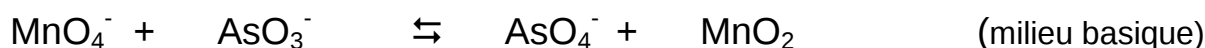
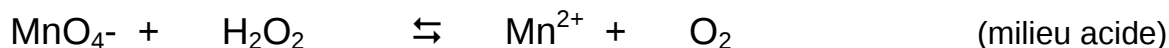
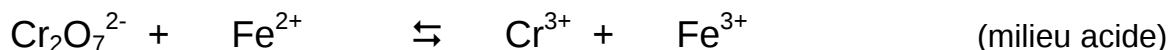


4-2- Ecriture des réactions d'oxydoréduction:

Les règles d'équilibrage des réactions d'oxydoréduction s'appuient sur la conservation des électrons, la conservation des atomes et la neutralité électrique des solutions

- 1) Reconnaître les éléments dont le **DO** varie au cours de la réaction, indiquer le DO initial, le DO final ; évaluer la variation en tenant compte du nombre d'atomes oxydés ou réduits. Placer les coefficients convenables exprimant que ces variations se compensent.
- 2) La somme des charges doit être la même dans les deux membres de l'équation réactionnelle. A cet effet ajouter en milieu acide des ions H^+ , en milieu basique des OH^- , du côté déficitaire pour établir l'égalité des charges.
- 3) Respecter la conservation des Hydrogènes en ajoutant le nombre nécessaire de H_2O .
- 4) Enfin vérifier la conservation des atomes d'oxygène.

Exemple : Equilibrer les réactions d'oxydoréduction suivantes :



4-3- Calcul de la constante d'équilibre

Soient les deux couples redox ($\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$) et ($\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$),

$$E^\circ(\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}) = 1,44 \text{ V} \quad \text{et} \quad E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$$

De point de vue thermodynamique les demi-réactions possibles sont :

.....

On utilise les équations de Nernst pour les deux couples redox :

Pour ($\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$)

Pour ($\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$)

$\Delta E =$

En fin de réaction, à l'équilibre,

$$\Delta E = 0 \quad \text{et} \quad \left(\frac{[\text{Ce}^{3+}].[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Ce}^{4+}].[\text{Fe}^{2+}]} \right)_{\text{équilibre}} = K$$

$$\text{D'où } \Delta E^\circ = 0,06 \log K \Rightarrow K_c = 10^{\Delta E^\circ/0.06} = 1,47 \cdot 10^{11}$$

K est très grande donc la réaction est totale

La mesure de ΔE° constitue un bon moyen de calculer la constante d'équilibre de la réaction. De manière générale : **$\log K = n \Delta E^\circ / 0,06$**

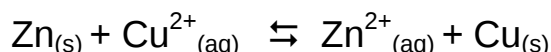
4-4- Dosage d'oxydoréduction

Les réactions d'oxydoréduction sont souvent utilisées pour effectuer des dosages. L'une des solutions contient un oxydant et l'autre un réducteur.

A l'équivalence la relation $N_{\text{ox}} V_{\text{ox}} = N_{\text{red}} V_{\text{red}}$ est toujours vérifiée.

5- Piles électrochimiques : (exemple La pile Daniell)

Une réaction d'oxydoréduction par exemple :



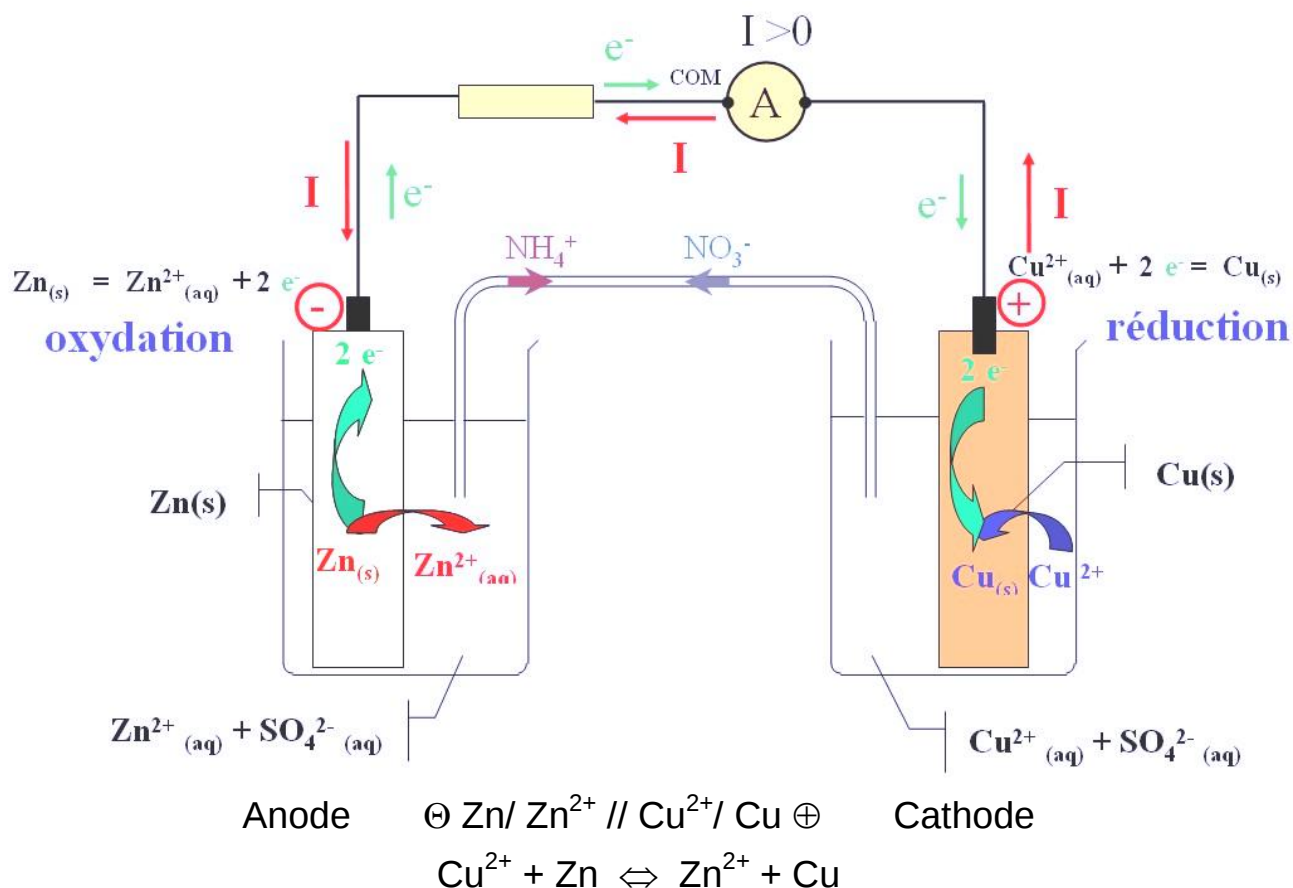
peut se réaliser de deux façons :

① ➔ La première consiste à mettre directement en présence les réactifs, en plongeant un morceau de zinc dans une solution de Cu^{2+} (CuSO_4). Le zinc se recouvre d'un dépôt de cuivre, et les ions Zn^{2+} formés passent dans la solution, en même temps la concentration des ions Cu^{2+} y diminue. L'énergie libérée par la réaction apparaît sous forme de chaleur.

② ➔ La seconde utilise le dispositif expérimental où les deux couples Zn^{2+}/Zn et Cu^{2+}/Cu sont séparés. Ce dispositif constitue une cellule électrochimique. Il peut fonctionner soit en générateur d'énergie (pile électrique), soit en récepteur (cellule d'électrolyse).

Dans une **Pile électrochimique** on observe :

- * qu'il existe une différence de potentiel entre les deux électrodes de cuivre et de zinc.
- * Si ces deux électrodes sont réunies par un fil métallique, il y a passage d'un courant électrique, qui peut allumer une petite ampoule. Ce courant va du cuivre au zinc donc le transfert d'électrons se fait de Zn vers Cu.
- * Pendant que la pile débite un courant, il se produit une réaction chimique dans chacun des compartiments. La masse de l'électrode de zinc diminue et $[\text{Zn}^{2+}]$ augmente alors que la masse de l'électrode de cuivre augmente et $[\text{Cu}^{2+}]$ diminue.
- * L'intensité du courant débité diminue au cours du temps. Lorsqu'elle est devenue nulle ($\Delta E=0$) le système n'évolue plus chimiquement.
- * Le pont ionique assure la continuité de la conduction. Il contient une solution concentrée d'un sel tel que KCl.



☞ Dans une pile :

- ➔ L'anode (*siège de l'oxydation*) $\ominus$, est constituée par la demi-pile dont le potentiel est le moins élevé, la cathode (*siège de la réduction*) $\oplus$, par celui qui a le potentiel le plus élevé.
- ➔ La fem d'une pile est égale $\Delta E = E^{\oplus} - E^{\ominus}$
- ➔ Plus l'écart entre les potentiels standard de deux couples est grand, plus la f.e.m. de la pile sera grande et plus l'équilibre chimique sera déplacé (constante d'équilibre très grande).

* Calcul de la f.e.m de la pile

Potentiel de la ccathode:

Potentiel de l'anode:

f.e.m de la pile :

* Calcul de la constante d'équilibre de la réaction d'oxydoréduction :

Lorsque la pile ne débite plus on a équilibre :

$$\Delta E = 0 \quad \text{et} \quad ([\text{Zn}^{2+}]/[\text{Cu}^{2+}])_{\text{équilibre}} = K_c.$$

$$\Delta E = \Delta E^\circ - 0.06/2 \log K_c = 0 \Rightarrow K_c = 10^{\Delta E^\circ/0,03}$$

On peut donc calculer le rapport $([\text{Zn}^{2+}] / [\text{Cu}^{2+}])$ à l'équilibre.

Cinétique chimique

Lorsque différentes substances sont mises en présence, les deux questions fondamentales posées par l'étude de *la réaction chimique* sont :

❶ y-a-t-il possibilité de réaction entre ces substances ?

❷ si oui, comment cette réaction évolue-t-elle en fonction du temps ?.

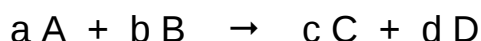
→ La réponse à la 1^{ère} question concerne la thermodynamique chimique : une réaction est thermodynamiquement possible si $\Delta G < 0$.

→ La réponse à la 2^{ème} question est le but de la cinétique chimique qui étudie l'évolution, au cours du temps, de la réaction en fonction des différents facteurs qui influent sur cette réaction.

En cinétique, le temps est la variable la plus importante

1) Vitesse de réaction :

Etant donnée la réaction générale totale :



On exprime généralement sa vitesse par rapport à un réactif ou un produit.

☞ ***La vitesse d'une réaction est toujours une grandeur positive :***

Si l'on mesure la vitesse de disparition d'un réactif, la vitesse est affectée du signe (-), alors que si l'on mesure la vitesse de formation d'un produit la vitesse est précédée du signe (+).

La vitesse instantanée de disparition du réactif A, B (ou de formation du produit C, D) est le nombre de moles du réactif A, B ou du produit C, D transformés par unité de temps et de volume :

$$V_A = - \frac{d N_A}{V dt}, \quad V_B = - \frac{d N_B}{V dt}, \quad V_C = + \frac{d N_C}{V dt}, \quad \text{et} \quad V_D = + \frac{d N_D}{V dt}$$

V_A, V_B : vitesse instantanée de disparition du réactif A, B

V_C, V_D : vitesse instantanée de formation du produit C, D

N_A, N_B : nombre de moles de réactif A, B qui disparaissent pendant dt

N_C, N_D : nombre de moles du produit C, D qui apparaissent pendant dt

V est le volume occupé à l'instant t

☞ Si le milieu est homogène (soit gazeux, soit formé d'une seule phase liquide) et le volume est constant ; la vitesse de réaction est alors définie comme une *vitesse de variation de concentration par rapport au temps* :

$$V_A = - \frac{d[A]}{dt}, \quad V_B = - \frac{d[B]}{dt}, \quad V_C = + \frac{d[C]}{dt}, \quad \text{et} \quad V_D = + \frac{d[D]}{dt}$$

- ☞ Il est évident que ces vitesses sont différentes (quand a moles de A disparaissent, il disparaît b moles de B). Les expressions possibles et équivalentes de la vitesse de réaction sont :

$$V = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = +\frac{1}{c} \frac{d[C]}{dt} = +\frac{1}{d} \frac{d[D]}{dt}$$

2) Mesure de la vitesse d'une réaction chimique :

La mesure de la vitesse d'une réaction repose sur la détermination expérimentale de la composition chimique du mélange réactionnel, à divers instants au cours de la réaction.

On peut, par exemple, doser l'un des produits ou l'un des réactifs à des intervalles de temps donnés. Le choix n'a aucune importance théorique et, en pratique, on choisit le constituant le plus facile à doser. Il existe plusieurs méthodes qui permettent la détermination de la concentration par exemples :

Chimiques : acidimétrie, alcalimétrie, oxydoréduction, complexométrie,

Physiques : densité, indice de réfraction, conductimétrie, spectrophotométrie,

3) Ordre de la réaction :

L'expérience montre, dans de nombreux cas, que la vitesse d'une réaction est proportionnelle à la concentration de chacun des réactifs élevée à une puissance convenable.

Ainsi la vitesse de la réaction : $a A + b B \rightarrow \text{produits}$

peut fréquemment se mettre sous la forme : $V = k [A]^\alpha \times [B]^\beta$

[A], [B] : concentrations molaires des réactifs à l'instant où la vitesse est mesurée.

k : *constante de vitesse* elle dépend de la réaction considérée et de la température.

α : ordre partiel de la réaction par rapport au réactif A

β : ordre partiel de la réaction par rapport au réactif B

$(\alpha + \beta)$ ordre global de la réaction.

- ☞ Les ordres partiels α , β , ... peuvent être entiers ou fractionnaires. Ils peuvent aussi être nuls ce qui signifie que la concentration du réactif correspondant n'intervient pas dans la vitesse de réaction. Ils ne sont pas prévisibles et leur valeur ne peut être déterminée que par l'expérience.

L'ordre d'une réaction est une notion purement expérimentale

Il se détermine expérimentalement, soit par la représentation graphique, soit par le calcul de k.

4) Réactions d'ordre simple :

Soit la réaction de type : $A \rightarrow \text{produits}$

* En rapprochant la relation de définition de la vitesse de réaction à l'expression expérimentale observée on peut écrire : $V = -\frac{d[A]}{dt} = k [A]^\alpha$

* **Temps de demi-réaction ($t_{1/2}$)** : c'est le temps nécessaire à la transformation de la moitié du réactif (c'est à dire $[A] = \frac{[A]_0}{2}$)

4-1) Réaction d'ordre zéro ($\alpha = 0$)

$$V = -\frac{d[A]}{dt} = k [A]^0 = k \Rightarrow d[A] = -k dt \Rightarrow [A] = -kt + Cte$$

$$\text{à } t = 0 : [A] = [A]_0 \Rightarrow Cte = [A]_0 \Rightarrow \boxed{[A] = [A]_0 - kt}$$

$\Rightarrow$ si on trace $[A] = f(t)$ on obtient une droite.

$\Rightarrow$ la constante de vitesse $k = \frac{[A]_0 - [A]}{t}$ s'exprime en $(\text{mol.l}^{-1}.\text{s})$.

$\Rightarrow t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2k}$ dépend de la concentration initiale $[A]_0$

4-2) Réaction d'ordre 1 ($\alpha = 1$)

$$V = -\frac{d[A]}{dt} = k [A]^1 = k [A] \Rightarrow \frac{d[A]}{[A]} = -k dt \Rightarrow \ln [A] = -k t + Cte$$

$$\text{à } t = 0 : [A] = [A]_0 \Rightarrow Cte = \ln[A]_0 \Rightarrow \boxed{\ln[A] = \ln[A]_0 - kt}$$

$\Rightarrow$ si on trace $\ln[A] = f(t)$ on obtient une droite.

$\Rightarrow$ la constante de vitesse $k = \frac{\ln\left(\frac{[A]_0}{[A]}\right)}{t}$ s'exprime en (s^{-1})

$\Rightarrow t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$ est indépendant de la concentration initiale $[A]_0$

4-3) Réaction d'ordre 2 ($\alpha = 2$)

$$V = -\frac{d[A]}{dt} = k [A]^2 \Rightarrow -\frac{d[A]}{[A]^2} = k dt \Rightarrow \frac{1}{[A]} = k t + Cte$$

$$\text{à } t = 0 : [A] = [A]_0 \Rightarrow Cte = \frac{1}{[A]_0} \Rightarrow \boxed{\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + kt}$$

$\Rightarrow$ si on trace $\frac{1}{[A]} = f(t)$ on obtient une droite.

$\Rightarrow$ la constante de vitesse $k = \frac{\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0}}{t}$ s'exprime en $(\text{l mol}^{-1} \text{s}^{-1})$

$\Rightarrow t_{1/2} = \frac{1}{k [A]_0}$ dépend de la concentration initiale $[A]_0$

5) Détermination de l'ordre partiel (dégénérescence de l'ordre) :

Etant donnée la réaction : $A + B \rightarrow \text{produits}$

La vitesse de réaction peut s'écrire sous forme :

$$V = -\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = k [A]^\alpha \times [B]^\beta$$

Si on veut déterminer α (l'ordre partiel de la réaction par rapport au réactif A) ; on opère en présence d'un grand excès de B par rapport à A. Par exemple, si on prend 100 fois la quantité nécessaire de B, il en restera 99% à la fin de la réaction, quand A aura été totalement consommé ; on pourra alors considérer que [B] reste constante au cours du temps.

Dans ces conditions la vitesse de la réaction devient :

$$V = -\frac{d[A]}{dt} = k' [A]^\alpha$$

avec $k [B]^\beta = k'$: constante de vitesse *apparente*

On ramène le problème aux cas traités. :

si $\alpha = 0 \Rightarrow$ ordre zéro par rapport à A

si $\alpha = 1 \Rightarrow$ ordre 1 par rapport à A

si $\alpha = 2 \Rightarrow$ ordre 2 par rapport à A

6) Energie d'activation - Equation d'Arrhenius.

La vitesse d'une réaction chimique dépend de la température. Dans l'expression de la vitesse, c'est la constante de vitesse k qui est fonction de la température suivant la relation d'Arrhenius :

$$k = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad \text{ou} \quad \frac{d \ln k}{dT} = \frac{E}{RT^2}$$

T : température absolue en K

A : constante «facteur pré exponentiel»

E : énergie d'activation en J. mole⁻¹

R : constante des gaz parfaits

E et A sont caractéristiques de la réaction considérée.

Détermination de l'énergie d'activation :

La relation précédente montre que pour déterminer E il est nécessaire de connaître k au moins à deux températures différentes et inversement.

* Méthode graphique : on trace $\ln k = f\left(\frac{1}{T}\right)$ droite de pente $-\frac{E}{R}$.

* Par calcul :

$$\text{à } T_1 : \ln k_1 = \ln A - \frac{E}{RT_1} \quad \text{et} \quad \text{à } T_2 : \ln k_2 = \ln A - \frac{E}{RT_2}$$

$$\Rightarrow \ln k_2 - \ln k_1 = -\frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad \Rightarrow \quad E = -R \frac{T_1 T_2}{T_1 - T_2} \ln \left(\frac{k_2}{k_1} \right)$$

