

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

Université de Tissemsilt

Faculté des Sciences et de la Technologie

Département des Sciences de la Matière

2^{ème} LMD : filière Chimie

POLYCOPIE DE COURS

Chimie analytique

Dr. M. BIDAUI

ANNÉE UNIVERSITAIRE : 2024/2025

Avant-propos

L'objectif principal du module de chimie analytique est de fournir aux étudiants une compréhension approfondie des réactions en solution aqueuse, en mettant l'accent sur les concepts fondamentaux tels que les équilibres chimiques, les réactions acido-basiques, les réactions d'oxydo-réduction et les phénomènes de solubilité. Ce module constitue une base essentielle pour tout domaine de la chimie, car il intègre des méthodes d'analyse qualitative et quantitative, indispensables à la résolution de problèmes scientifiques complexes. Les connaissances et les outils méthodologiques acquis au cours de cet enseignement ne se limitent pas à la chimie pure, mais trouvent également des applications dans de nombreux autres domaines scientifiques et technologiques. Que ce soit dans l'industrie, la recherche, l'environnement ou la santé, les compétences développées dans ce module sont transversales et ouvrent la voie à une compréhension globale des processus chimiques. En suivant ce module, les étudiants seront en mesure d'acquérir une solide culture scientifique, nécessaire à la formation du futur chimiste. Ils développeront une capacité d'analyse critique, une rigueur méthodologique et une aptitude à appliquer les concepts théoriques à des situations concrètes. Ce module vise ainsi à préparer les étudiants à relever les défis scientifiques et technologiques de demain, en leur offrant les fondements indispensables à leur réussite académique et professionnelle.

Table de matière

Rappel sur les solutions	06
1. Définitions	06
2. Différents modes d'expression de la quantité de soluté dissoute en solution.	06
3. Dilution	09
Exercices	10
Chapitre 1 : EQUILIBRE CHIMIQUE	15
1.1. Définition	15
1.2. Equilibre homogène, hétérogène et notion de phase	15
1.2.1. Equilibre homogène	15
1.2.2. Equilibre hétérogène	16
1.2.3. Notion de phase	16
1.3. Loi d'action de masse ou de Guldberg et Waage	16
1.3.1. Notion de pression partielle	17
1.3.1.1. Définition	17
1.4. Constante d'équilibre.	17
1.4.1. Loi d'action de masse relative aux concentrations molaires	17
1.4.2 Loi d'action de masse relative aux pressions partielles	19
1.4.2.1. Relation entre K_X , K_P , K_C et K_n	19
1.4.3. Application de la loi d'action de masse sur les équilibres hétérogènes	21
1.5. Facteur d'équilibre : Principe de le Chatelier	22
1.5.1 La température :	22
1.5.2 La pression :	23
1.5.3 La concentration :	24
Exercice	25
Chapitre 2 : LA REACTION D'OXYDOREDUCTION	29
2.1. Définition	29
2.2. La demi-réaction d'oxydation :	30
2.2.1. Définition	30
	31
2.3. La demi-réaction de réduction	
2.3.1. Définition	31

2.4. L'équation globale de l'oxydoréduction	31
2.5. Le nombre ou degré d'oxydation	33
2.5.1 Définition	33
2.5.2 Application	34
2.5.2.1 L'oxydoréduction et le nombre d'oxydation (n.o)	34
2.5.2.2. Identification d'une réaction chimique :	35
2.5.2.3 Equilibrage d'une réaction rédox	35
2.5.2 Piles électrochimiques	38
2.5.2.1 Définitions	38
2.5.2.2 Pile Daniell	39
2.5.2.3. Equation de Nerst	40
2.5.2.4. Diagrammes potentiel-pH	41
1. Introduction :	42
2. Principe	42
2.1 . Domaine de prédominance acido-basique	42
2.2 . Domaines de prédominance redox	42
2.3 . Domaine mixte	42
Exercice	44
CHAPITRE 3 : LES SOLUTIONS IONIQUES .ACIDES ET BASES	53
3.1. Généralités	53
3.1.1 Les acide et les bases <i>selon ARRHENIUS (1887)</i>	53
3.1.2 Les acides et les bases <i>selon BRONSTED (1923)</i>	53
3.2. La constante d'ionisation de l'eau	54
3.2.1. Définition :	54
3.3. Forces des acides et bases	55
3.3.1 Acides et bases forts	55
3.3.2 Acides et bases faibles	56
Exercice	58
CHAPITRE 4. Le pH des acides et des bases	63
4.1. pH et acidité des solutions	63
4.1.1. Qu'est ce que le pH	63
4.2 Calcul du pH pour les solutions acides	64

4.2.1 Cas des acides faibles :	65
4.2.2. Acides forts	67
4.2.3. Polyacides, mélanges d'acides	69
a. Généralités	69
b. pH d'un polyacide	70
	71
4.2.4. Calcul du pH pour Les solutions de bases	
4.2.4.1. Bases faibles	72
4.2.4.2. Bases fortes	75
4.2.5 Calcul du pH pour Les solutions « Tampon »	75
4.2.6 Mesure du pH. Neutralisation d'un acide par une base	78
Exercices	81
Chapitre5 : RÉACTIONS DE PRÉCIPITATIONS	89
5.1. Constante d'équilibre kps	89
5.2. Solutions saturées, insaturées, sursaturées et kps	91
5.3. La solubilité	93
5.4. Application	93
1. Solubilité et présence d'ions communs	93
2. Influence du pH	94
3. Milieu réactionnel et solubilité	95
Exercices	96
Références	100

Rappel sur les solutions

1. Définitions

Solution : Une solution est un mélange homogène (une seule phase) de deux ou plusieurs corps purs dans des proportions variables sans qu'il y ait de réactions chimiques entre eux.

Solvant : est le constituant majoritaire dans une solution, appelé aussi : phase ou milieu dispersant. Lorsque le solvant utilisé est de l'eau, on appelle cette solution « solution aqueuse »

Soluté : est le corps que l'on dissout dans un solvant, il est constitué de particules dispersées et peut être un gaz, un liquide ou un solide.

Solution = Solvant + Soluté

Exemple : Solution de chlorure de sodium dans l'eau

Solvant : eau ; soluté : chlorure de sodium

Electrolyte : est un soluté, une fois mis en solution se dissocie partiellement ou totalement en donnant des ions (particules chargées électriquement) qui peuvent se déplacer sous l'effet d'un champ électrique. Donc un électrolyte dans une solution est un conducteur de courant.

Exemples : Acides, bases, sels.

Remarque : Le sucre qui se dissout dans l'eau ne fournit pas des ions, donc ce n'est pas un électrolyte et par conséquent la solution n'est pas conductrice.

2. Différents modes d'expression de la quantité de soluté dissoute en solution.

- **Concentration massique :** c'est le rapport de la masse m du soluté au volume V de la solution

$C_m = m/V$ en Kg/m^3 , g/L ou mg/mL

- **Concentration molaire (molarité) :** c'est le rapport du nombre de moles de soluté au volume V de la solution,

$C = n_s$, exprimée en mol./L ou mol./m^3

- **Concentration molale (molalité) :** c'est le rapport du nombre de moles de soluté à la masse du solvant,

$$C_M = n/\text{masse du solvant, exprimée en mol./Kg de solvant}.$$

- **Concentration équivalente (normalité) :** la dissolution de certains solutés dans l'eau, produit des ions porteurs de charges positives ou négatives. Un équivalent-gramme d'un soluté est la quantité de ce soluté qui, dans une réaction chimique met en jeu une mole d'électrons (dans le cas d'une réaction d'oxydoréduction) ou une mole de protons (dans le cas d'une réaction acido-basique). La normalité d'un soluté exprime le nombre d'équivalent-grammes de ce soluté par litre de solution, exprimée en éqg/L.

Exemples

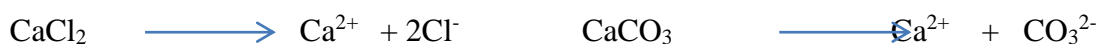
1) Soit une solution contenant 1 mole de Zn^{2+} par litre. Un ion de Zn^{2+} peut réagir avec 2 électrons, donc une solution qui contient une mole de Zn^{2+} /L contient deux équivalents-grammes de Zn^{2+} /L.

2) Quelle est la concentration équivalente (normalité) d'une solution contenant 1 mole de H_2SO_4 /L ?

En se dissociant 1 mole de H_2SO_4 libère 2 moles de H^+ , elle contient donc 2 équivalent-grammes de H_2SO_4 , par conséquent la normalité d'une solution molaire de H_2SO_4 , est 2éqg/L.

3) Une solution contient du CaCl_2 et du CaCO_3 aux concentrations molaires suivantes : $[\text{CaCl}_2] = 10^{-2} \text{ mol./L}$; $[\text{CaCO}_3] = 5.10^{-3} \text{ mol./L}$.

En supposant que les sels se dissocient totalement, calculer la concentration équivalente de chaque ion.



sel	ion	C (mol./L)	N (éqg/L)
CaCl_2	Ca^{2+}	10^{-2}	2.10^{-2}
	Cl^-	2.10^{-2}	2.10^{-2}
CaCO_3	Ca^{2+}	5.10^{-3}	10^{-2}
	CO_3^{2-}	5.10^{-3}	10^{-2}

$$N(\text{Ca}^{2+}) = 3.10^{-3} \text{ éqg/L} ; \quad N(\text{Cl}^-) = 2.10^{-2} \text{ éqg/L} ; \quad N(\text{CO}_3^{2-}) = 10^{-2} \text{ éqg/L}$$

Remarque

D'après le principe de l'électroneutralité de la solution la somme des concentrations équivalentes des cations est égale à la somme des concentrations équivalentes des anions.

Relation entre normalité et concentration

La relation entre la concentration molaire et normale est donnée par la relation suivante :

$$C_N = Z \times C_M, \quad \text{avec}$$

Z = nombre de protons (H^+) que peut libérer une mole d'acide dans le cas des solutions acides.

Z = nombres d'ion hydroxydes (OH^-) que peut libérer une mole de base dans le cas des solutions basiques

Z = nombre de moles d'électrons mis en jeu pour les solutions oxydantes et réductrices

Exemples

- Pour les monoacides et les monobases on a $C_N = C_M$ ($Z = 1$)
- Pour les diacides (dibases) $C_N = 2 C_M$ ($Z = 2$)
- Pour les triacides (tribases) $C_N = 3 C_M$ ($Z = 3$)
- Pour les solutions oxydantes et réductrices on a $C_N = n C_M$ avec n nombre de moles d'électrons mis en jeu.

➤ Fraction massique (pourcentage massique)

C'est le rapport de la masse du soluté à la masse de la solution, qui peut être exprimé en pourcentage .% massique = $(m_{\text{soluté}}/m_{\text{solution}}) \times 100$ (sans unité)

➤ Fraction molaire

Soit une solution composée de i constituants et n_i le nombre de moles du constituants i . La fraction molaire du constituant i dans la solution est égale rapport du nombre de moles de i par la somme des nombres de moles de tous les constituants.

$$X_i = n_i / \sum n_i ; \quad \text{avec} \quad \sum x_i = 1$$

Exemple

Dans le cas d'une solution formée de deux constituants A et B, on peut écrire alors :

$$X_A = n_A / (n_A + n_B) \quad X_B = n_B / (n_A + n_B) \quad X_A + X_B = 1$$

➤ Fraction volumique (pourcentage volumique)

C'est le rapport du volume du soluté au volume total de la solution, qui peut être exprimé en pourcentage.

$$\% \text{ volumique} = (V_{\text{soluté}} / V_{\text{solution}}) \times 100 \quad (\text{sans unité})$$

3. Dilution.

La dilution consiste à préparer, à partir d'une solution mère, une solution dont la concentration est moindre.

Remarque : le nombre de moles de soluté présent dans la solution diluée est le même que dans l'échantillon de solution mère prélevé, ainsi on peut écrire :

$$C_{\text{conc}} \times V_{\text{conc}} = C_{\text{dil}} \times V_{\text{dil}}$$

Exercices

Exercice 1 :

Trouver la molarité de chacune des solutions suivantes obtenues par la dissolution de :

1) 0.3 mol de NaOH dans 4L d'eau.

2) 29.25 g de NaCl dans 250mL d'eau.

3) 56 mL de gaz chlorhydrique dans les conditions normales dans 10L d'eau.

Réponse

Trouvons la molarité de chacune des solutions suivantes:

1) 0.3 mol de NaOH dans 4L d'eau.

$$\text{On a: } c = \frac{n}{V}$$

$$\text{A.N : } c = \frac{0.3}{4} = 0.075$$

Donc, $c = 0.075 \text{ mol/l}$

2) 29.25 g de NaCl dans 250 mL d'eau.

$$\text{On a : } c = \frac{n}{V} \text{ or } n = \frac{m}{M}$$

Donc, $c = \frac{m}{MV}$ avec $M(\text{NaCl}) = 23 + 35.5 = 58.5 \text{ g/mol}$

$$\text{A.N : } c = \frac{29.25}{58.5 \times 250 \times 10^{-3}} = 2$$

Donc, $c = 2 \text{ mol/l}$

3) 56mL de gaz chlorhydrique dans les conditions normales dans 10L d'eau.

On a : $c = n/V_s$ or $n = V/VM$ avec V_s volume solution Donc, $c = V/VM \times V_s$

$$\text{A.N: } c = 56 \times 10^{-3} / 22.4 \times 10 = 0.00025$$

Donc, $c = 2.5 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$

Exercice 2 Calculer la masse de cristaux d'hydroxyde de sodium NaOH nécessaire à la préparation de 250mL de soude 0.5 molaire.

Réponse

Calculons la masse de NaOH nécessaire. On a : $c=n/V$ or $n=m/M$

Donc, $c=m/MV \Rightarrow m=c \times V \times M$

Ona: $M=M_{NaOH}=23+16+1=40\text{g/mol}$

A.N : $m=0.5 \times 250 \times 10^{-3} \times 40=5$

Donc, $m=5\text{g}$

Exercice 3 : On prépare une solution en dissolvant 100g chlorure de calcium CaCl_2 dans 500 mL d'eau distillée. Trouver la concentration massique de la solution obtenue et en déduire sa molarité.

Réponse

Trouvons la concentration massique de la solution. On a : $C_m=m/V$

A.N : $C_m=100/500 \times 10^{-3}=200$

Donc, $C_m=200\text{ g/l}$

Déduisons sa molarité Ona: $c=n/V$ or $n=m/M$

Donc, $c=m/MV$ or $m/V=C_m$.

Ainsi, $c=C_m/M$ avec $M=M_{\text{CaCl}_2}=40+2 \times 35.5=111\text{g/mol}$

A.N : $c=200/111=1.8$

Donc, $c=1.8\text{mol/l}$.

Exercice 4 : Une solution de concentration $C=5.10^{-2}\text{mol/L}$ est diluée 5 fois. Trouver la molarité de la solution diluée ainsi obtenue.

Réponses

Trouver la molarité de la solution diluée. On a : $c'=c/5$

En effet, $c=n/V$ or on a dilué 5 fois le volume. Donc, $V'=5V$ et $c'=n'/V'=n'/5V$ or $n'=n$

Ainsi, $c' = n/5V = c/5$

A.N: $c' = 5 \cdot 10^{-2} / 5 = 0.01$

Donc, $c' = 0.01 \text{ mol/l}$

A.N: $V = 200 \times 0.1 / 2$ donc, $V = 10 \text{ ml}$

Exercice 5 : Dans un laboratoire, on dispose d'une solution d'acide chlorhydrique HCl dimolaire en volume suffisant. Indiquer, l'opération et les quantités à prendre pour préparer 200mL d'acide chlorhydrique décimolaire.

Réponse

Indiquons, l'opération et les quantités à prendre. On a: $c = n/V = 2 \text{ mol/l}$

$c' = n'/V' = 0.1 \text{ mol/l}$ or, $n = n'$ Donc, $c/c' = (n/V) / (n/V') = V'/V$

Ainsi, $V = V' \times c'/c$

On prend 10ml de la solution dimolaire qu'on verse dans une fiole jaugée de 200 ml et on remplit jusqu'au trait de jauge. Alors la solution obtenue est une solution dimolaire.

Exercice 6 : Une solution A a une concentration $C_A = 0.1 \text{ mol/L}$. On prélève 50mL de A auxquels on ajoute 450mL d'eau ; on obtient alors une solution B que l'on dilue 10 fois pour obtenir une solution C. Quelle est

1) La concentration molaire de la solution B ?

2) La molarité de la solution C ?

Réponse

1) Concentration molaire de la solution B On a : $c_B = n_B/V_B$ or $n_B = n_A$ et $V_B = V_A + 450 \text{ ml}$

Donc, $c_B = n_A / (V_A + 450)$ avec $n_A = c_A \times V_A$

Ainsi, $c_B = c_A V_A / (V_A + 450)$

A.N: $c_B = 0.1 \times 50 \cdot 10^{-3} / (50 \cdot 10^{-3} + 450 \cdot 10^{-3}) = 0.01$

Donc, $c_B = 0.01 \text{ mol/l}$

2) Molarité de la solution C

On a : $c_C = n_C / V_C$ or $n_C = n_B$ et $V_C = 10V_B$ Donc, $c_C = n_B / 10V_B$ or on sait qu'en B $n_B / V_B = c_B$ Ainsi,

$c_C = c_B / 10$

A.N: $c_C = 0.01 / 10 = 0.001$

Donc, $c_C = 0.001 \text{ mol/l}$

Exercice 7 : Pour obtenir 200ml de solution de soude NaOH de concentration 10^{-2}mol/L , on dissout des pastilles d'hydroxyde de sodium NaOH dans l'eau.

- 1) Quelle masse d'hydroxyde de sodium a-t-on utilisée ?
- 2) On prélève 50mL de cette solution de soude que l'on dilue en y ajoutant 450mL d'eau, trouver la molarité de la solution diluée obtenue.

Réponse

- 1) La masse d'hydroxyde de sodium a-t-on utilisée

On a $c=n/V$ or $n=m/M \Rightarrow c=m/V \times M$

$\Rightarrow m=c \times V \times M$ avec $M(\text{NaOH}) = 23+16+1=40 \text{ g/mol}$

A.N: $m=0.01 \times 200 \times 10^{-3} \times 40 = 0.08$.

Donc, $m=0.08\text{g}$

- 2) Trouvons la molarité de la solution diluée obtenue.

Soit c' la concentration de la solution diluée On a : $c'=n'/V'$ or $n'=n$ et $V'=V+450$

Donc, $c'=n/V+450$ avec $n=c \times V$ Ainsi, $c'=cV / V+450$

A.N: $c'=0.01 \times 50 / 50+450=0.001$

Donc, $c'=0.001\text{mol/l}$

Exercice 8 : Sur l'étiquette d'une bouteille d'acide chlorhydrique on peut lire :

Acide chlorhydrique commercial.

Masse volumique $\rho=1190\text{kg/m}^3$

Pourcentage en masse d'acide pur 37% .

Masse molaire du chlorure d'hydrogène $\text{HCl}=36.5\text{g/mol}$.

- 1) Calculer la concentration molaire de cette solution d'acide chlorhydrique.
- 3) On prélève 1mL de cette solution que l'on dilue en y ajoutant de l'eau pour obtenir 500mL de solution. Trouver la concentration molaire de la solution diluée obtenue.

Réponses

1) Calculons la concentration molaire de cette solution d'acide chlorhydrique.

On a : $c = n/V$ or $n = m/M \Rightarrow c = m/V \times M$ or $p = m/ms \times 100 \Rightarrow m = p \times ms / 100$ avec ms = masse solide

$$\Rightarrow c = p \times ms / M \times V \times 100 \text{ or } ms = \mu \times V$$

$$\Rightarrow c = p \times \mu \times V / M \times V \times 100$$

$$\Rightarrow c = p \times \mu / M \times 100$$

$$\text{A.N: } c = 37 \times 1190 / 36.5 \times 100 = 12.063$$

Donc, $c = 12.063 \text{ mol/l}$

2) Trouvons la concentration molaire de la solution diluée.

Soit c' la concentration de la solution diluée On a : $c' = n'/V'$ or $n' = n$

Donc, $c' = n/V$ avec $n = c \times V$ Ainsi, $c' = cV / V'$

$$\text{A.N: } c' = 12.063 \times 1 / 500 = 0.024$$

Donc, $c' = 0.024 \text{ mol/l}$

Autre méthode

On prélève 1ml et on dilue pour obtenir 500ml de solution, alors on a dilué 500 fois le volume prélevé.

$$\text{Donc, } c' = c / 500 = 12.063 / 500 = 0.024 \text{ mol/L}$$

Chapitre 1 : EQUILIBRE CHIMIQUE.

1. 1. Définition

Un système est en équilibre, si après évolution, sa constitution reste invariable, dans certaines conditions de température ($T^{\circ}\text{C}$) et de pression (P).

Lorsqu'on met en présence des composés chimiques, on peut observer trois cas possibles :

- le système conserve les mêmes propriétés macroscopiques (pression, température, composition) ; on dit que le système n'évolue pas. Il n'y a pas de réaction.
- le système peut évoluer jusqu'à la disparition complète d'un ou plusieurs réactifs. Dans ce cas, on dit que la réaction est complète ou totale.

Exemple : Acide fort + Base \longrightarrow Sel + Eau.

Une réaction est dite totale si la réaction ne finit jamais jusqu'à la fin d'un des réactifs.

- le système évolue, mais la constance des propriétés macroscopiques a lieu alors qu'ils coexistent les produits de réaction et les réactifs en même temps. On dit dans ce cas que la réaction est incomplète : il y a alors équilibre.

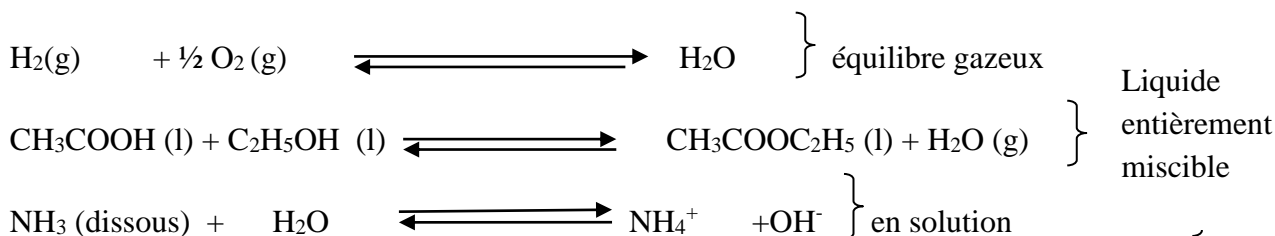
Exemple : Alcool + Acide organique \rightleftharpoons Ester + Eau.

1.2. Equilibre homogène, hétérogène et notion de phase

1.2.1. Equilibre homogène

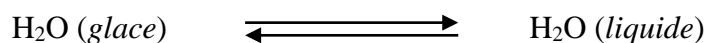
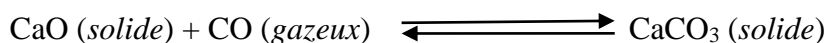
Dans ce cas, les substances sont toutes à l'état gazeux ou toutes à l'état de liquides entièrement miscibles ou encore à l'état dissout dans un même solvant.

Exemples :



1.2.2. Equilibre hétérogène

On dit que l'équilibre est hétérogène si le milieu est constitué de gaz et de solides ou de solides et de liquides ou encore de liquides non miscibles.



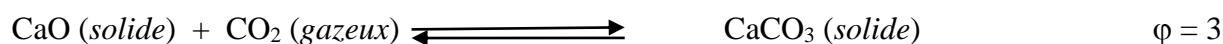
1.2.3. Notion de phase

Un équilibre est caractérisé par son nombre de parties homogènes ou nombre de phases et on les représente par φ . Cependant, un milieu est homogène si, à l'observation optique (œil, loupe, microscope, etc.), il présente le même aspect. Et tout ensemble homogène sera désigné par le terme phase.

Ainsi, pour un équilibre homogène $\varphi = 1$

et pour un équilibre hétérogène $\varphi \geq 2$

Exemples :



Quand deux corps sont à l'état gazeux, il est impossible de les distinguer

Exemple : $\text{H}_2 \text{ (g)}$ et $\text{H}_2\text{O (g)}$.

1.3. Loi d'action de masse ou de Guldberg et Waage

Cette loi permet de préciser l'action des facteurs chimiques sur le déplacement de l'équilibre.

Attention :

La dénomination (masse) peut prêter à confusion, car jamais les masses n'interviennent directement, seules jouent un rôle les concentrations molaires ou bien, à l'état gazeux, les pressions partielles qui leur sont proportionnelles.

1.3.1. Notion de pression partielle

1.3.1.1. Définition

La pression partielle d'un gaz dans un mélange gazeux représente la pression qu'aurait ce gaz s'il occupait à lui seul le volume V du mélange.

Dans ces conditions, on peut appliquer la loi des gaz parfaits

$$P_i V = n_i RT \quad (1)$$

P_i représentant la pression partielle du gaz et n_i le nombre de moles du gaz i dans le volume total V du mélange.

De même, si P représente la pression totale du mélange et n le nombre de moles du mélange, d'après la loi des gaz parfaits, on a:

$$pV = nRT \quad (2)$$

$$\Rightarrow \frac{p_i}{p} = \frac{n_i}{n} = X \quad \text{Ou} \quad p_i = X_i P$$

Nous avons aussi d'autres relations qui sont:

$$\sum X_i = 1$$

$$\sum p_i = P, \text{ c'est-à-dire, } \sum p_i = \sum X_i P = P \sum X_i$$

$$\text{A partir de } p_i V = n_i RT \Rightarrow p_i = \frac{n_i}{V} RT \Rightarrow p_i = [i] RT$$

$$\text{A partir de 1 et 2, on a: } \frac{p_i}{n_i} = \frac{P}{n} = \frac{RT}{V}$$

Ces formules ne sont valables que pour des gaz.

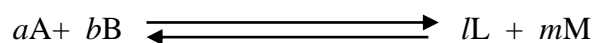
1.4. Constante d'équilibre.

1.4.1 Loi d'action de masse relative aux concentrations molaires

Fondamentalement, la séance est empirique, c'est-à-dire qu'elle repose sur l'expérience.

En se basant sur les observations de nombreuses réactions chimiques. Deux chimistes, Guldberg et Waage ont proposé en 1864, la **loi d'action de masse** pour décrire de façon générale l'état d'équilibre.

Guldberg et Waage ont ainsi postulé que, pour une réaction du type



Où les lettres minuscules représentent les coefficients stœchiométriques et les majuscules représentent les réactifs ou produits.

Guldberg et Waage ont montré qu'à une température donnée, à l'état d'équilibre la loi d'action de masse est représentée par l'expression de la constante d'équilibre suivante :

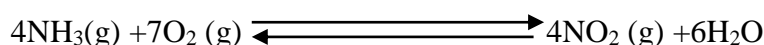
$$\frac{[L]^l [M]^m}{[A]^a [B]^b} = cste = K_c$$

K_c est appelée constante d'équilibre relative aux concentrations et varie avec la température de la réaction et le solvant utilisé.

Et on écrira: $K_c = K_c(T)$

Application :

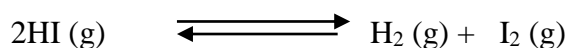
1. Ecrire l'expression de la constante d'équilibre pour la réaction suivante



En utilisant la loi d'action de masse, on obtient :

$$K_c(T) = \frac{[\text{NO}_2]^4 [\text{H}_2\text{O}]^6}{[\text{NH}_3]^4 [\text{O}_2]^7} = \frac{P_{\text{NO}_2}^4 P_{\text{H}_2\text{O}}^6}{P_{\text{NH}_3}^4 P_{\text{O}_2}^7} \left(\frac{1}{RT}\right)^{-1}$$

2. Ecrire l'expression de la constante d'équilibre pour la réaction suivante à $T=445^\circ\text{C}$

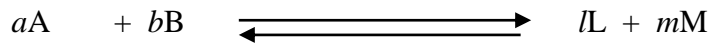


$$K_c = \frac{[\text{H}_2][\text{I}_2]}{[\text{HI}]^2}, \text{ et on peut écrire } K_c(T) = \frac{P_{\text{H}_2} P_{\text{I}_2}}{P_{\text{HI}}^2}$$

1.4.2 Loi d'action de masse relative aux pressions partielles.

(Elle ne s'applique qu'aux équilibres gazeux).

Soit l'équilibre homogène gazeux:



Si on est en équilibre homogène gazeux, la loi d'action de masse relative aux pressions partielles peut s'écrire :

$$\frac{(p_L)^l \cdot (p_M)^m}{(p_A)^a \cdot (p_B)^b} = K_p = \text{constante d'équilibre relative aux pressions partielles.}$$

Puisque $p_i = \frac{n_i}{V} RT$, il existe nécessairement une relation entre K_p et K_c . Ainsi,

$$K_p = \frac{[L]^l (RT)^l [M]^m (RT)^m}{[A]^a (RT)^a [B]^b (RT)^b} = \frac{[L]^l [M]^m}{[A]^a [B]^b} (RT)^{(m+l)-(a+b)}$$

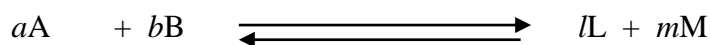
$$K_p = K_c (RT)^\Delta$$

$$\Delta = \sum_{(gaz)} \text{coefficients des produits} - \sum_{(gaz)} \text{coefficients des réactifs}$$

1.4.2.1. Relation entre K_X , K_P , K_C et K_n .

➤ K_X est appelé constante d'équilibre relative aux fractions molaires.

Si on a un équilibre homogène sous cette forme :



La constante d'équilibre relative aux fractions molaires est :

$$K_X = \frac{(X_L)^l \cdot (X_M)^m}{(X_A)^a \cdot (X_B)^b} \quad \text{avec } X_i \text{ étant la fraction molaire du constituant } i.$$

Si l'équilibre est gazeux, il existe une relation entre K_X et K_P .

D'après la relation $p_i = X_i P$.

$$K_P = \frac{(p_L)^l \cdot (p_M)^m}{(p_A)^a \cdot (p_B)^b} = \frac{(p_L)^l \cdot P^l \cdot (p_M)^m \cdot P^m}{(p_A)^a \cdot P^a \cdot (p_B)^b \cdot P^b} = \frac{(X_L)^l \cdot (X_M)^m}{(X_A)^a \cdot (X_B)^b} \cdot P^{(l+m)-(a+b)}$$

$$K_P = K_X \cdot P^{(l+m)-(a+b)} \Rightarrow K_P = K_X \cdot P^\Delta$$

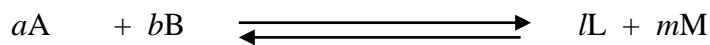
➤ De même la relation entre la constante d'équilibre relative aux concentrations K_c et

K_x peut s'écrire :

Avec
$$K_P = K_C (RT)^\Delta = K_X \cdot P^\Delta \Rightarrow K_C = K_X \cdot \left(\frac{P}{RT} \right)^\Delta$$

➤ K_n est appelée constante d'équilibre relative aux nombres de moles.

Si on a l'équilibre suivant :



On aura
$$K_n = \frac{(n_L)^l \cdot (n_M)^m}{(n_A)^a \cdot (n_B)^b}$$

D'après la relation $P_i V = n_i RT \quad \Longrightarrow \quad p_i = n_i \left(\frac{RT}{V} \right)$

En supposant que l'équilibre est gazeux, on a:

$$K_P = K_n \left(\frac{RT}{V} \right)^\Delta$$

Dans un mélange, si $\sum p_i = P$ et $\sum n_i = n$, on a $PV = nRT \Rightarrow \frac{P}{n} = \frac{RT}{V}$

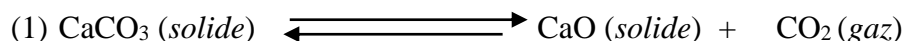
$$K_P = K_n \left(\frac{P}{n} \right)^\Delta$$



Avec la relation $K_P = K_c (RT)^\Delta$, on peut en déduire les relations entre K_c et K_n ou entre K_X et K_n .

1.4.3. Application de la loi d'action de masse sur les équilibres hétérogènes

Soit les exemples d'équilibres hétérogènes suivants :

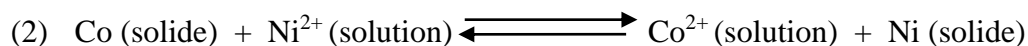


C'est un équilibre *hétérogène* où on a des solides et un gaz.

L'expérience montre que $[\text{CO}_2]$ reste une constante si on fixe la température. Ainsi, la loi de *Guldberg et Waage* s'applique uniquement à la *phase gazeuse*.

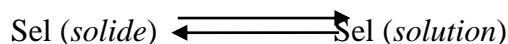
$$K_C = [\text{CO}_2] \Rightarrow K_P = p_{\text{CO}_2} = P$$

Ainsi, quand on a un équilibre hétérogène de solide et de gaz, la loi de Guldberg et Waage ne s'applique qu'à la phase gazeuse.



$$K_C = \frac{[\text{Co}^{2+}]}{[\text{Ni}^{2+}]}$$

Elle ne fait pas intervenir les phases solides. C'est le cas de l'équilibre :

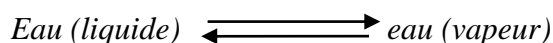


$$[\text{Sel} (\text{solution})] = \text{constante} \Rightarrow K_C = [\text{Sel}]_{\text{solution}}$$

En effet, quand on met du sel dans l'eau, il y a dissociation. Après saturation, quelle que soit la quantité de sel qu'on augmentera, la saveur ne changera pas.

Ainsi, quand on a un équilibre hétérogène formé de solide et d'éléments en solution, la loi de Guldberg et Waage ne s'applique qu'aux éléments en solution.

(3) Soit l'équilibre :



L'expérience montre que la concentration de la vapeur d'eau est uniquement fonction de la température. Par conséquent, on a :

$$K_C = [H_2O]_{\text{vapeur}} \Rightarrow K_P = p_{H_2O(\text{vapeur})} = P_{H_2O(\text{vapeur})}$$

Conclusion : Ces exemples montrent que la loi d'action de masse ne s'applique qu'à la **phase vapeur seule** dans un équilibre où il y a des gaz, et **uniquement à la phase liquide** dans un équilibre liquide – solide.

1.5. Facteur d'équilibre : Principe de le Chatelier

Etant donné un système en équilibre, il est possible de provoquer la modification de l'état d'équilibre dans le sens de la réaction directe ou de la réaction inverse.

Cette évolution est appelée déplacement d'équilibre. Pour cela, on peut agir soit sur la température T, soit sur la pression totale P ou sur les pressions partielles (ou Concentration). Ces grandeurs susceptibles de déplacer l'équilibre, sont appelées facteurs d'équilibre. D'où le principe de le chatelier qui permet de prévoir le sens du déplacement de l'équilibre lorsqu'on fait varier un facteur.

Enoncé :

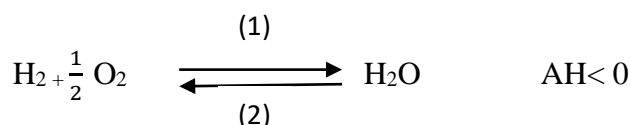
Toute modification d'un facteur d'équilibre entraîne un déplacement de cet équilibre dans le sens qui s'oppose à cette modification.

1.5.1 La température :

Si on fait varier la température du système, l'équilibre s'établit dans le sens inverse de cette variation. Ainsi :

L'augmentation de la température déplace l'équilibre dans le sens endothermique et la diminution dans le sens exothermique.

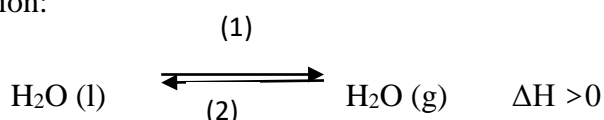
Exemple :



Dans le sens (1), la réaction est *exothermique*, elle est donc favorisée par une **baisse** de température. Dans le sens (2), la réaction est *endothermique*, elle est favorisée par une **augmentation** de la température.

Par conséquent, si l'on chauffe le système, on obtient un déplacement dans le sens (2). Si on refroidit le système, on obtient un déplacement dans le sens (1).

Illustration:



(1) est endothermique (si on chauffe le système, le déplacement est dans ce sens) : cuisson.

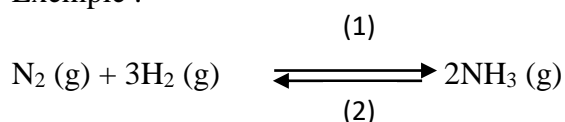
(2) est exothermique (si on refroidit le système, le déplacement est dans ce sens) : pluie

1.5.2 La pression :

Le principe de Le Chatelier s'énonce comme suit :

Une augmentation de pression entraîne un déplacement de l'équilibre dans le sens qui diminue le nombre de moles gazeuses ; une diminution de pression entraîne un déplacement de l'équilibre dans le sens qui augmente le nombre de moles gazeuses.

Exemple :



Pour la réaction ci-dessus, on passe de **4 moles** à **2 moles**. Si l'on veut déplacer l'équilibre dans le sens (1), il faut travailler à pression élevée.

1.5.3 La concentration :

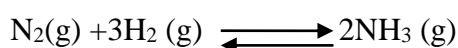
Pour prédire l'effet d'une variation de concentration, des réactifs autant que des produits, sur l'état d'équilibre, il faut simplement suivre le principe de Le Chatelier. La variation de la concentration d'une seule substance perturbera en effet un état à l'équilibre. En fonction du principe de Le Chatelier, on peut résumer les conséquences d'une variation de concentration de la façon suivante :

Lorsque l'on modifie la concentration d'un réactif ou d'un produit, la réaction à l'équilibre tend à s'opposer à cette modification.

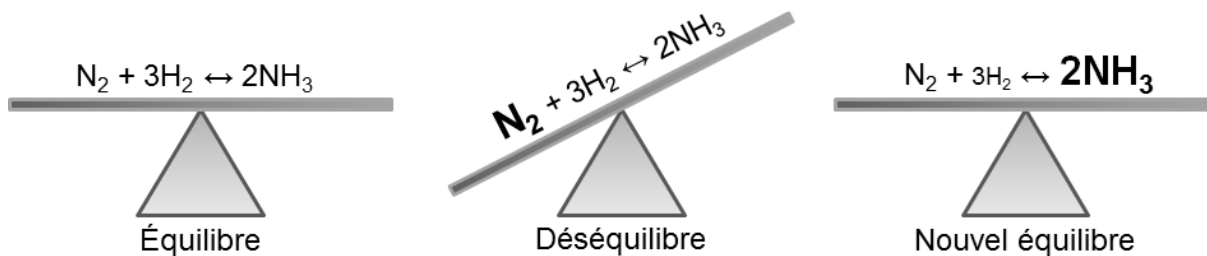
- Une augmentation de la concentration d'un réactif **tend à favoriser la réaction directe.**
- Une augmentation de la concentration d'un produit **tend à favoriser la réaction inverse.**
- Une diminution de la concentration d'un réactif **tend à favoriser la réaction inverse.**
- Une diminution de la concentration d'un produit **tend à favoriser la réaction directe.**

Application :

Pour comprendre l'effet d'une variation de la température sur l'état d'équilibre, prenons l'exemple suivant:



L'augmentation de N_2 dans cet exemple, crée un déséquilibre, le système s'oppose en utilisant ce surplus de réactifs. Ainsi, il favorise la réaction directe et cela cause une diminution des réactifs et augmentation des produits. On peut schématiser cet effet de façon suivante :



Exercices

Exercice 01 : Écrivez les expressions de l'équilibre pour K_c pour chacune des expressions ci-dessous :

- a) $\text{CO(g)} + 2\text{H}_2\text{(g)} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH(g)}$
- b) $\text{CO(g)} + \text{H}_2\text{O(g)} \rightleftharpoons \text{CO}_2\text{(g)} + \text{H}_2\text{(g)}$
- c) $\text{PCl}_3\text{(g)} + \text{Cl}_2\text{(g)} \rightleftharpoons \text{PCl}_5\text{(g)}$
- d) $2\text{NO}_2\text{(g)} + 4\text{H}_2\text{(g)} \rightleftharpoons \text{N}_2\text{(g)} + 4\text{H}_2\text{O(g)}$
- e) $2\text{H}_2\text{S(g)} + 3\text{O}_2\text{(g)} \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O(g)} + 2\text{SO}_2\text{(g)}$
- f) $\text{Ca(OH)}_2\text{(s)} \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+}\text{(aq)} + 2\text{OH}^-\text{(aq)}$
- g) $2\text{H}_2\text{O(l)} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+\text{(aq)} + \text{OH}^-\text{(aq)}$
- h) $\text{Ni(s)} + 4\text{CO(g)} \rightleftharpoons \text{Ni(CO)}_4\text{(g)}$

Réponse

$$\begin{array}{lll}
 \text{a) } K_c = \frac{[\text{CH}_3\text{OH}]}{[\text{CO}][\text{H}_2]^2} & \text{b) } K_c = \frac{[\text{CO}_2][\text{H}_2]}{[\text{CO}][\text{H}_2\text{O}]} & \text{c) } K_c = \frac{[\text{PCl}_5]}{[\text{PCl}_3][\text{Cl}_2]} \\
 \text{d) } K_c = \frac{[\text{N}_2][\text{H}_2\text{O}]^4}{[\text{NO}_2]^2[\text{H}_2]^4} & \text{e) } K_c = \frac{[\text{H}_2\text{O}]^2[\text{SO}_2]^2}{[\text{H}_2\text{S}]^2[\text{O}_2]^3} & \text{f) } K_c = [\text{Ca}^{2+}][\text{OH}]^2 \\
 \text{g) } K_c = K_a = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}] & \text{h) } K_c = \frac{[\text{Ni(CO)}_4]}{[\text{CO}]^4} &
 \end{array}$$

Exercice 2 :

Montrez que, pour l'équation $\text{PCl}_3\text{(g)} + \text{Cl}_2\text{(g)} \rightleftharpoons \text{PCl}_5\text{(g)}$ les données suivantes obtenues à l'équilibre vérifient la constance de l'expression d'un système à l'équilibre.

Expérience	$[\text{PCl}_3] / \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$[\text{Cl}_2] / \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$[\text{PCl}_5] / \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$
I	0.23	0.055	0.0023
II	0.15	0.37	0.010
III	0.99	0.47	0.085
IV	3.66	1.5	1

Réponse

Expérience I	$K_c = 0.1818$	avec $K_c = \frac{[PCl_5]}{[PCl_3][Cl_2]}$ moyenne = 0.1817 ± 0.0011
Expérience II	$K_c = 0.1802$	
Expérience III	$K_c = 0.1827$	
Expérience IV	$K_c = 0.1821$	

Exercice 3

Soit l'équilibre en phase gazeuse : $N_2O_4 \rightleftharpoons 2 NO_2$

A 25°C la constante K_c de cet équilibre vaut 172.

On introduit à cette température dans un réacteur de 10 litres, 2 moles de N_2O_4 et 5 moles de NO_2 . Calculer à l'équilibre le nombre de moles de chaque espèce.

Réponse

	N_2O_4	\rightleftharpoons	$2 NO_2$
moles départ	2		5
moles à l'équilibre	$2 - x$		$5 + 2x$
concentrations à l'équilibre	$(2 - x) / 10$		$(5 + 2x) / 10$

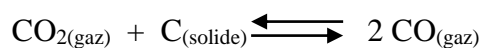
$$K_c = [NO_2]^2 / [N_2O_4] \text{ Par conséquent } 172 = ((5 + 2x) / 10)^2 / ((2 - x) / 10)$$

Résolution $x = 1,95$

A l'équilibre il y a 8,9 moles de NO_2 et 0,05 mole de N_2O_4

Exercice 4

A 817°C, le K_p de la réaction entre CO_2 pur et un excès de carbone est égal à 10 :



Ecrire l'équation de K_p dans la phase homogène.

Calculer les pressions partielles de CO_2 et de CO à l'équilibre, sachant qu'à 817°C la pression totale dans le réacteur est de 4 atm.

Le volume du réacteur est de 5 litres. En déduire le nombre de moles de CO et de CO_2 à l'équilibre.

Réponse

$K_p = (P_{\text{CO}})^2 / P_{\text{CO}_2} = 10$ avec $P_{\text{CO}} + P_{\text{CO}_2} = 4$ ce qui nous conduit à $(P_{\text{CO}})^2 + 10.P_{\text{CO}} - 40 = 0$
 $P_{\text{CO}} = 3,06 \text{ atm}$ et $P_{\text{CO}_2} = 0,94 \text{ atm}$.

Appliquons la relation des gaz parfaits au mélange gazeux : $P_T.V = N_T.R.T$

$4.5 = N_T .0,082.(273+817)$ Donc $N_T = 0,224 \text{ mole}$

Il y a proportionnalité entre nombre de moles et pression :

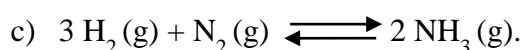
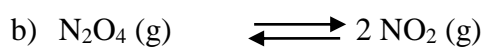
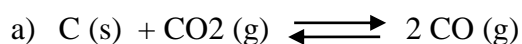
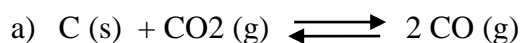
$N_{\text{CO}} / 3,06 = N_{\text{CO}_2} / 0,94 = 0,224 / 4$ on trouve $N_{\text{CO}} = 0,171 \text{ mole}$ et $N_{\text{CO}_2} = 0,053 \text{ mole}$

Exercice 5 : Calculez K_p pour la formation de l'ammoniac à 2980 K. A l'équilibre, les pressions partielles sont les suivantes : $p(\text{NH}_3) = 2.6 \text{ atm}$; $p(\text{N}_2) = 0.080 \text{ atm}$; $p(\text{H}_2) = 0.050 \text{ atm}$.

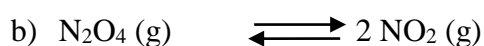
Réponse

$$K_p = \frac{p(\text{NH}_3)^2}{p(\text{N}_2) p(\text{H}_2)^3} = 6.76 \cdot 10^5 \text{ atm}^{-2}$$

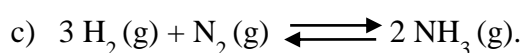
Exercice 6 : Déterminez le sens de déplacement de l'équilibre lorsqu'on augmente la pression.

**Réponse**

Déplacement vers la gauche



Déplacement vers la gauche



Déplacement vers la droite

Exercice 7 : Comment l'équilibre de la réaction $\text{CO}_2 (\text{g}) + \text{H}_2 (\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO} (\text{g}) + \text{H}_2\text{O} (\text{g}) + 41.38 \text{ kJ}$ va-t-il évoluer si :

- a) on ajoute du $\text{CO}_2 (\text{g})$
- b) on ajoute de $\text{H}_2\text{O} (\text{g})$
- c) on retire du $\text{CO} (\text{g})$
- d) on élève la température
- e) on réduit le volume du récipient à température constante
- f) on ajoute He sans changement de volume ?

- a) $\text{H}_2 (\text{g}) + \text{CO}_2 (\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} (\text{g}) + \text{CO} (\text{g})$ Si on ajoute CO_2 : déplacement vers la droite
- b) $\text{H}_2 (\text{g}) + \text{CO} (\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} (\text{g}) + \text{CO} (\text{g})$ Si on ajoute H_2O : déplacement vers la gauche
- c) $\text{H}_2 (\text{g}) + \text{CO}_2 (\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} (\text{g}) + \text{CO} (\text{g})$ Si on retire CO : déplacement vers la droite
- d) Si on ajoute un catalyseur : l'équilibre est atteint plus rapidement mais ne change pas de position.
- e) $\text{H}_2 (\text{g}) + \text{CO}_2 (\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} (\text{g}) + \text{CO} (\text{g}) \quad \Delta H = -41.38 \text{ kJ}$. Si on élève T : déplacement vers la gauche
- f) Si p augmente : aucun effet, car le nombre de moles de gaz à gauche est égal nombre de moles de gaz à droite.
- g) Si on ajoute He : aucun effet, car les pressions partielles ne changent pas.

2.1. Définition

Une **réaction d'oxydoréduction** est une réaction qui implique un échange d'électrons entre des réactifs.

De nombreuses transformations chimiques impliquent le transfert d'un ou de plusieurs électrons d'un atome à un autre. Ces réactions, qu'elles soient synthèse, décomposition, combustion ou photosynthèse, impliquent toutes deux réactions simultanées: l'oxydation et la réduction. Étant donné qu'une réaction d'oxydoréduction implique les deux réactions à la fois, on parlera de demi-réaction d'oxydation et de demi-réaction de réduction. Il est à noter que, malgré ce que son nom peut faire croire, la présence d'oxygène n'est pas une condition nécessaire à l'oxydation. Le fonctionnement d'une pile électrochimique implique une réaction d'oxydoréduction.

Oxydant: un oxydant est une espèce susceptible de capter un ou plusieurs électrons.

Réducteur : un réducteur est une espèce susceptible de fournir ou céder un ou plusieurs électrons.

Couple oxydant-réducteur : un couple oxydant-réducteur est un couple dont les membres sont liés par une relation d'échange électronique. Il est traditionnellement noté sous la forme Ox/Red. Ce transfert électronique est présenté de façon symbolique sous la forme de demi-équation.

Réduction : l'oxydant subit une réduction, c'est-à-dire un gain d'électrons modélisé par la demi-équation suivante :
$$\text{Ox} + n e^- = \text{Red}$$

Oxydation : le réducteur subit une oxydation, c'est-à-dire une perte d'électrons modélisé par la demi-équation suivante :
$$\text{Red} = \text{Ox} + n e^-$$

Exemples ; $\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}_{(s)}$

Réduction de l'ion cuivre II : $\text{Cu}^{2+} + 2e^- = \text{Cu}_{(s)}$

Oxydation du cuivre $\text{Cu}_{(s)} = \text{Cu}^{2+} + 2e^-$

2.2. La demi-réaction d'oxydation :

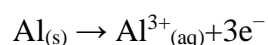
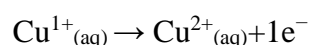
2.2.1. Définition

Lors d'une **demi-réaction d'oxydation**, un atome perd un ou plusieurs de ces électrons. À chaque fois qu'une substance donne un électron, sa charge ionique, qui correspond à son degré d'oxydation, augmente de 1.

Dans l'équation de cette demi-réaction, les électrons font toujours partis des produits; ils sont donc situés à la droite de la flèche de l'équation. La substance qui donne un ou des électrons, en l'occurrence le réactif de la réaction, est nommée l'**agent réducteur**. Cette substance peut aussi être appelée **substance oxydée**.

Exemple

Voici quelques exemples de demi-réactions d'oxydation:



Ainsi, dans les exemples proposés, le $\text{Mg}_{(s)}$, le $\text{Cu}^{1+}_{(aq)}$ et le $\text{Al}_{(s)}$ sont à la fois des agents réducteurs et des substances oxydées.

Le degré d'oxydation d'une particule (atome, molécule ou ion) correspond à une charge (fictive ou arbitraire) qu'aurait cet élément si la particule dans laquelle il se trouve était totalement ionique. Ainsi, par convention, tous les éléments à l'état atomique possèdent un degré d'oxydation correspondant à 0, comme $\text{Mg}_{(s)}$ et $\text{Al}_{(s)}$ dans les exemples précédents.

Important

Selon la loi de la conservation de la matière, les électrons ne peuvent être ni perdus ni créés. Ainsi, un autre atome doit accepter les électrons provenant de la demi-réaction d'oxydation pour qu'elle puisse se produire.

2.3. La demi-réaction de réduction

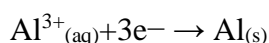
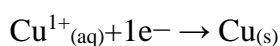
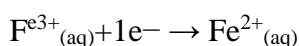
2.3.1. Définition

Lors d'une **demi-réaction de réduction**, un atome gagne un ou plusieurs électrons. À chaque fois qu'une substance gagne ou accepte un électron, son degré d'oxydation diminue de 1.

Dans l'équation de cette demi-réaction, les électrons font toujours partis des réactifs; ils sont donc situés à la gauche de la flèche de l'équation. La substance qui accepte des électrons, en l'occurrence les réactifs de la réaction, est nommée l'**agent oxydant**. Cette substance peut aussi être appelée **substance réduite**.

Exemple

Voici quelques exemples de demi-réactions de réduction:



Ainsi, dans les exemples proposés, le $\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})}$, le $\text{Cu}^{1+}_{(\text{aq})}$ et le $\text{Al}^{3+}_{(\text{aq})}$ sont à la fois des agents oxydants et des substances réduites.

IMPORTANT

Selon la loi de la conservation de la matière, les électrons ne peuvent être ni perdus ni créés. Ainsi, les électrons acceptés par atome lors de la demi-réaction de réduction doivent provenir d'un autre atome qui les a donnés lors d'une demi-réaction d'oxydation.

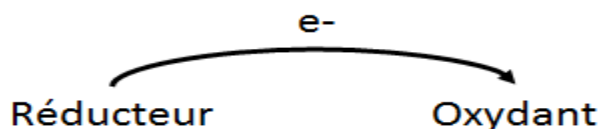
2.4. L'équation globale de l'oxydoréduction.

Un échange d'électrons entre des réactifs a toujours lieu dans une réaction d'oxydoréduction. Ainsi, le réactif qui gagne des électrons est nommé oxydant puisqu'il cause l'oxydation d'une autre substance. À l'inverse, le réactif qui perd des électrons est nommé réducteur puisqu'il cause la réduction de l'autre substance. Dans une réaction d'oxydoréduction, l'oxydant et le réducteur forme un couple lié par un échange d'électrons. Le tableau ci-dessous résume les caractéristiques des deux types d'acteurs impliqués dans une réaction d'oxydoréduction.

Agent	Échange d'électrons	Demi-réaction	L'atome est...
Réducteur	Il perd des électrons.	Oxydation	Oxydé
Oxydant	Il gagne des électrons.	Réduction	Réduit

Exemple :

Dans une réaction d'oxydoréduction, l'oxydant et le réducteur forme un couple lié par un échange d'électrons.



Pour obtenir l'équation globale de l'oxydoréduction, on additionne les deux demi-réactions, celle d'oxydation et celle de réduction. Par exemple, la réaction d'oxydoréduction entre de l'aluminium solide et des ions de cuivre en solution aqueuse implique les deux demi-réactions suivantes:



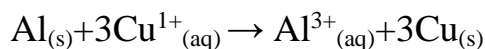
Avant de procéder à l'addition des demi-réactions, on doit vérifier si le nombre d'électrons donné est égal au nombre d'électrons reçu. Dans l'exemple, l'aluminium porte une charge de 3+ après l'oxydation alors que l'ion cuivre porte une charge de +1. On doit donc multiplier par 3, l'équation de réduction afin de s'assurer que ce nombre d'électrons soit égal autant dans les produits de la réaction d'oxydation que dans les réactifs de la réaction de réduction.

Après la multiplication par 3 de la réaction de réduction, on obtient les deux demi-réactions suivantes:



On peut désormais additionner les deux équations. Il est important de remarquer que les trois électrons de chaque côté de la flèche s'annulent.

Équation globale d'oxydoréduction:



Cette équation est équilibrée puisque la somme des charges (soit 0) est identique sur chacun des deux côtés du système.

IMPORTANT

Dans une équation d'oxydoréduction, il y a toujours un élément solide et un ion en phase aqueuse d'impliqués, autant dans les réactifs que dans les produits. De plus, le réactif solide devient un ion dans les produits alors que le réactif ionique devient un élément solide dans les produits.

2.5. Le nombre ou degré d'oxydation

2.5.1 Définition

Le **nombre d'oxydation (n.o)**, aussi nommé degré d'oxydation, correspond à la charge relative d'un atome. Il indique le nombre d'électrons gagnés ou perdus lors de la réaction d'oxydoréduction.

Le nombre d'oxydation est toujours un nombre entier. Par convention, tous les éléments dans leur état fondamental ont un nombre d'oxydation de 0. Il acquiert une valeur positive lors d'une perte d'électrons alors qu'il devient négatif lors d'un gain d'électrons. Ainsi, le nombre d'oxydation augmente au moment d'une oxydation et, inversement, il diminue lors d'une réduction. La somme des nombre d'oxydation des atomes qui composent une molécule est égale à zéro. Si elle n'est pas nulle, nous sommes plutôt en présence d'un ion polyatomique.

Certaines règles permettent d'établir le nombre d'oxydation d'un atome:

1. Le nombre d'oxydation d'un élément simple est de 0.
2. Le nombre d'oxydation d'un ion monoatomique correspond à la charge de l'ion.
3. Le nombre d'oxydation de l'oxygène est de -2 sauf dans le cas d'un peroxyde où il est de -1.

- Le nombre d'oxydation de l'hydrogène est généralement de +1, sauf dans les cas où l'hydrogène est lié uniquement à un métal (il est alors de -1).
- Le nombre d'oxydation d'un métal est toujours positif alors que celui d'un non-métal peut être positif ou négatif.
- Le nombre d'oxydation le plus probable d'un élément dépend du nombre d'électrons de valence de la famille à laquelle l'élément appartient.
- La somme des nombres d'oxydation d'une molécule est égale à zéro.
- La somme des nombres d'oxydation d'un ion polyatomique est égale à la charge de cet ion.

Exemple

Métal Na : n.o.(Na)=0

Gaz O₂ : n.o (O)=0

Ion Na⁺ : n.o.(Na⁺)=+I

H₂O₂: n.o.(O)=-I et n.o(H)=+I

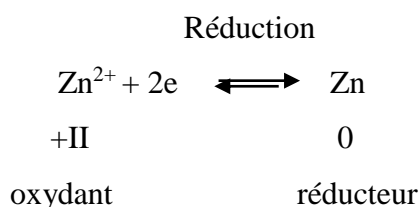
Ion O²⁻ : n.o (O) = -II

CO₂: n.o. (O)= -II et n.o.(C)=+IV

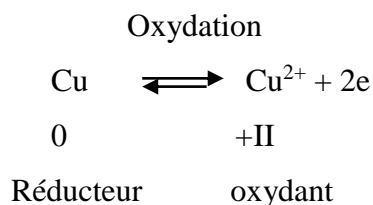
C₂O₄²⁻ n.o. (O)= -II et n.o.(C)=+III

2.5.2 Application

2.5.2.1 L'oxydoréduction et le nombre d'oxydation (n.o)



Le n.o passe de +II à 0 (il diminue)



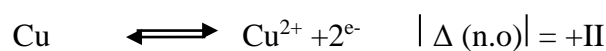
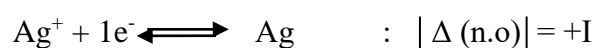
Le n.o passe de 0 à +II (il augmente)

- Un oxydant est une entité dont le n.o peut diminuer.

- Un réducteur est une entité dont le n.o peut augmenter.
- Une oxydation correspond à une augmentation du n.o.
- Une réduction correspond à une diminution du n.o.

Remarque

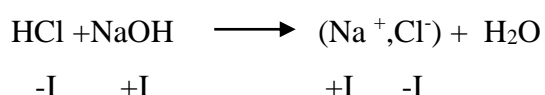
Soit l'exemple suivant :



- Le n.o de l'oxydant est supérieur à celui du réducteur.
- Pour chaque élément, la valeur absolue de la variation globale du n.o est égale au nombre d'électrons transférés.
- On a : $2\Delta \text{n.o} (\text{Ag}) + \Delta \text{n.o} (\text{Cu}) = 0$

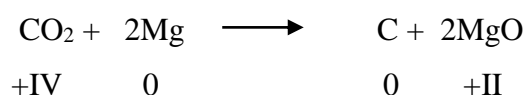
Dans une réaction redox, la somme algébrique des variations des n.o des éléments affectés de leur coefficient stœchiométrique est nulle.

2.5.2.2. Identification d'une réaction chimique :



- Le n.o (Cl)=-I et reste -I.
- Le n.o (Na)=+I et reste +I.

pas de variation du n.o , par conséquent la réaction chimique n'est pas une réaction redox (acidobasique).



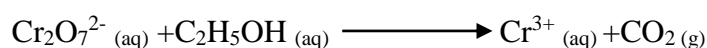
- Variation du n.o donc la réaction chimique est une réaction redox.

2.5.2.3 Équilibrage d'une équation redox :

Exemple : Équilibrage des équations d'oxydoréduction qui ont lieu en milieu acide

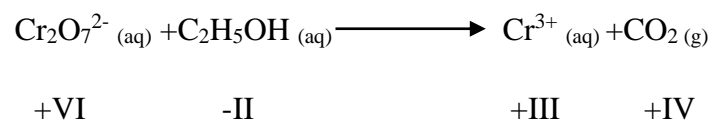
Étapes à suivre :

1. Écrire les équations des demi-réactions.
2. Pour chaque demi-réaction :
 - a) équilibrer tous les éléments, sauf l'hydrogène et l'oxygène;
 - b) équilibrer l'oxygène en ajoutant des molécules de H_2O ;
 - c) équilibrer l'hydrogène en ajoutant des ions H^+ ;
 - d) équilibrer la charge en ajoutant des électrons.
3. Si nécessaire, équilibrer globalement les deux demi-réactions l'une par rapport à l'autre en fonction du nombre d'électrons échangés.
4. Additionner les demi-réactions et éliminer les espèces identiques.
5. Vérifier si les éléments et les charges sont bien équilibrés.



1. Identifier et écrire les équations relatives aux demi-réactions

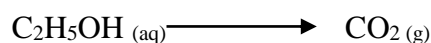
Pour ce faire, il est nécessaire de faire l'analyse des nombres d'oxydation et de leurs variations :



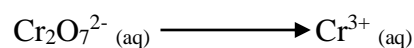
Le n.o (Cr) passe de +VI à +III (il diminue) une réduction

Le n.o de (C) passe de -II à +IV (il augmente) une oxydation

Demi-réaction d'oxydation :

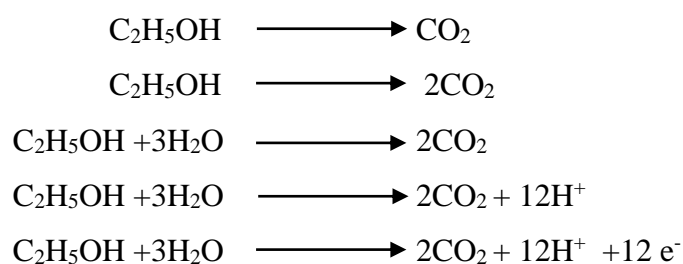


Demi-réaction de réduction :



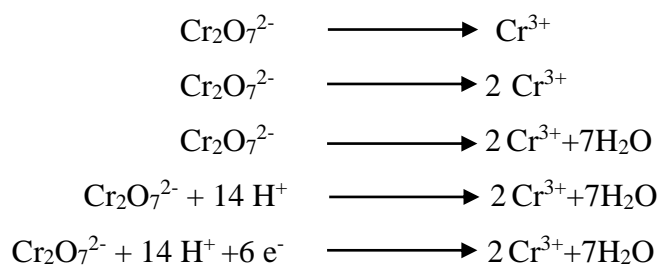
2. Équilibrer chaque demi-réaction en suivant, dans l'ordre, les règles énoncées à la page précédente.

Demi-réaction d'oxydation :



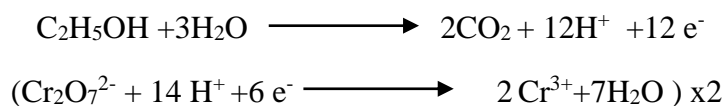
Douze électrons perdus, soit 6 pour chaque carbone, ce qui est conforme à notre analyse préliminaire.

Demi-réaction de réduction :

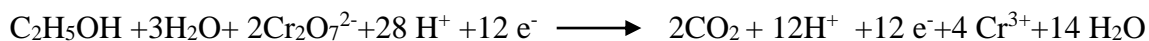


Six électrons gagnés, soit 3 pour chaque chrome, ce qui est conforme à notre analyse préliminaire.

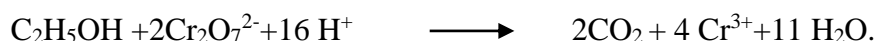
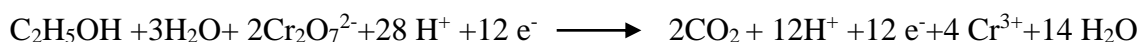
3. Amener à égalité les nombres d'électrons transférés



4. Additionner les demi-réactions équilibrées



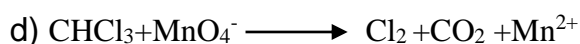
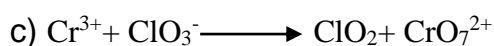
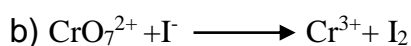
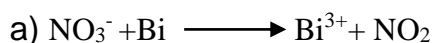
5. Simplifier l'équation en éliminant les termes communs de part et d'autre de la flèche (électrons, H^+ et H_2O)



6. Vérifier que les éléments et les charges sont effectivement équilibrés

Les atomes de Cr, C, H et O, de même que les charges, sont équilibrées.

Exemple à résoudre : Équilibrer les équations suivantes en milieu acide.



2.5.2 Piles électrochimiques

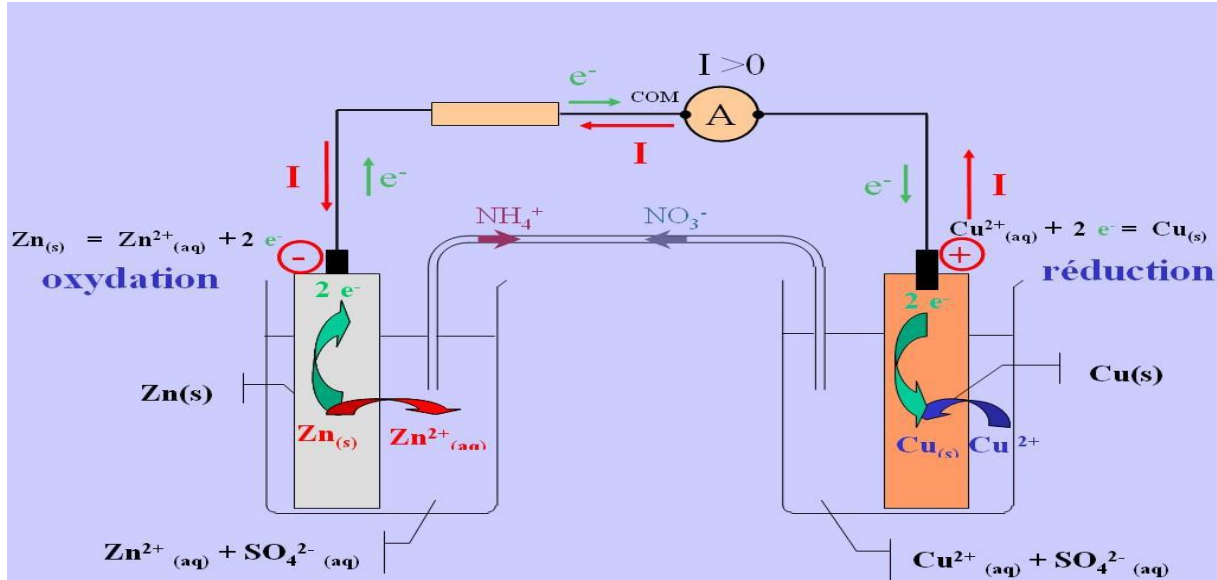
2.5.2.1 Définitions

- Une pile électrochimique est une source de puissance capable de fournir l'énergie au circuit extérieur.
- Une pile est constituée de deux cellules distinctes ou demi piles dont la communication est assurée par un pont ionique (dit aussi pont salin constitué d'un sel : KNO_3 ; NH_4OH ,...).
- Une demi pile est constituée d'un oxydant et son réducteur (même élément chimique).
- On appelle électrode un conducteur assurant la jonction entre la cellule (demi-pile) et le circuit extérieur (lame de cuivre, zinc, fer, platine, graphite,...).
- Une électrode siège d'une oxydation est dite anode.

- Une électrode siège d'une réduction est dite cathode.

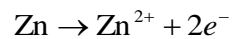
2.5.2.2 Pile Daniell

La pile Daniell est constituée des couples Cu^{2+}/Cu et Zn^{2+}/Zn



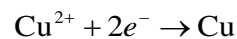
Interprétation

Dans le compartiment du zinc on a :



C'est une oxydation et par conséquent l'électrode (lame) de zinc est une anode

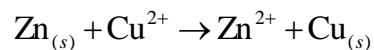
Dans le compartiment du cuivre on a :



C'est une réduction et par conséquent l'électrode (lame) de cuivre est une cathode.

Dans le pont salin : Le courant I circule de la solution de Zn^{2+} vers celle de Cu^{2+} .
Déplacement du SO_4^{2-} de la solution de Cu^{2+} vers le pont salin, et du Cl^- du pont salin vers la solution de Zn^{2+} .

Equation bilan :



Et on symbolise la pile par :

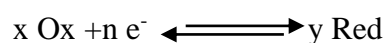


2.5.2.3. Équation de Nernst :

L'équation **de Nernst** donne la tension d'équilibre (E) de l'électrode par rapport au potentiel standard (E^0) du couple redox mis en jeu. Elle n'a de sens que si un seul couple redox est présent en solution (l'équation de Nernst ne s'applique donc pas aux potentiels mixtes) et que si les deux espèces de ce couple sont présentes.

Présentation :

Soit la demi-réaction suivante :



Pour celle-ci, l'équation de Nernst s'écrit :

$$E = E^0 + \left(\frac{RT}{nF} \right) \ln \frac{a_{ox}^x}{a_{red}^y}$$

Or, à température ambiante ($25^\circ\text{C} = 298,15 \text{ K}$), on a la relation suivante :

$$\frac{RT}{F} \ln 10 \approx 0,059 \text{ V}$$

C'est pourquoi, pour peu que l'on assimile également les activités chimiques aux concentrations, on trouve souvent la relation suivante (puisque $\ln(X) = \log(X) \ln(10)$) :

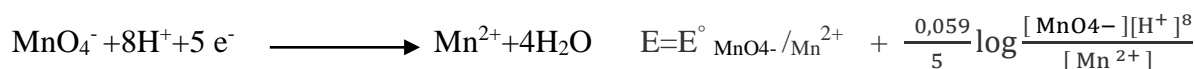
$$E = E^0 - \frac{0,059}{n} \log \frac{[red]^y}{[ox]^x} \quad \text{à } 25^\circ\text{C}$$

$$\longleftrightarrow E = E^0 + \frac{0,059}{n} \log \frac{[ox]^x}{[red]^y} \quad \text{à } 25^\circ\text{C}$$

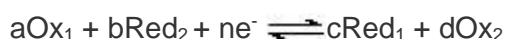
Où

- R est la constante des gaz parfaits, égale à $8,3144621 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
- T : la température absolue en kelvin.
- a : l'activité chimique de l'oxydant et du réducteur.
- F : est la constante de Faraday, égale à $96\,485 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1} = 1 \text{ F}$.
- n : est le nombre d'électrons transférés dans la demi-réaction.
- [ox] : concentration chimique de l'oxydant.
- [red] : concentration chimique du réducteur

Exemples :



Equation de Nernst pour un système rédox



L'équation de Nernst s'écrit :

$$E = E^\circ + \frac{0,06}{n} \log \frac{[\text{Ox}_1]^a [\text{red}_2]^b}{[\text{red}_1]^c [\text{Ox}_2]^d}$$

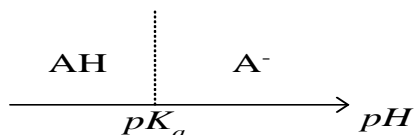
2.5.2.4. Diagrammes potentiel-pH

1. Introduction : Un diagramme potentiel-pH (diagrammes e-pH, tension-pH, de Pourbaix) décrit les différents équilibres chimiques (acide-base) et électrochimiques (rédox) mettant en jeu les espèces stables formées par oxydation et réduction d'un système chimique en milieu aqueux.

2. Principe

2.1. Domaine de prédominance acido-basique

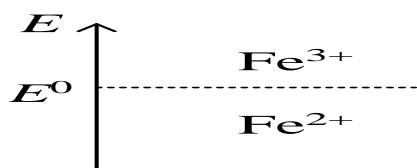
Pour un couple AH / A^- , $K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{AH}]}$, donc $\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]}$



2.2 Domaines de prédominance redox

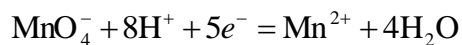
Pour le couple $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$, $E = E^0 + 0,06 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$

A la limite quand $[\text{Fe}^{3+}] = [\text{Fe}^{2+}]$, $E = E^0$.



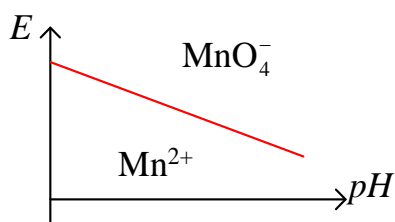
2.3. Domaine mixte

Pour le couple $\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$:



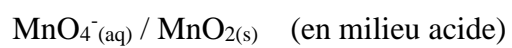
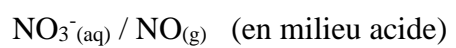
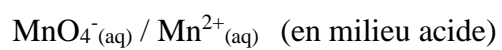
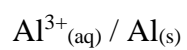
$$\text{et } E = E^0 + \frac{0,06}{5} \log \frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]}$$

A la limite quand $[\text{MnO}_4^-] = [\text{Mn}^{2+}]$, $E = E^0 - \frac{0,06 \times 8}{5} \text{pH}$



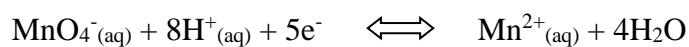
Exercice

Exercice 1 : Ecrire les demi-équations d'oxydoréduction relatives aux couples suivants:



Réponse

Les demi-équations d'oxydoréduction sont

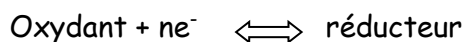


Exercice 2 : Ecrire les couples oxydant / réducteur relatifs aux demi-équations d'oxydoréduction suivantes:

$\text{H}_2(\text{g})$	\rightleftharpoons	$2\text{H}^{+}(\text{aq}) + 2\text{e}^{-}$
$\text{Au}_{(\text{s})}$	\rightleftharpoons	$\text{Au}^{3+}(\text{aq}) + 3\text{e}^{-}$
$\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + \text{e}^{-}$	\rightleftharpoons	$\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$

Réponse

Conventionnellement un couple rédox s'écrit: oxydant / réducteur (oxydant à gauche et réducteur à droite). Il faut donc repérer l'oxydant et le réducteur du couple. Pour cela il faut savoir qu'un oxydant est une espèce capable de capter un ou plusieurs électron(s). On écrit:



Compte tenu de ces observations les couples s'écrivent:



Exercice 4

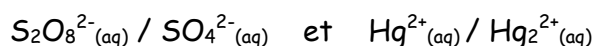
On donne l'équation suivante: $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}(\text{aq}) + \text{Hg}_{2}^{2+}(\text{aq}) \longrightarrow 2\text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) + 2\text{Hg}^{2+}(\text{aq})$

1. Rechercher le nom de l'élément dont le symbole est Hg.
2. Identifier les deux couples rédox mis en jeu dans cette réaction d'oxydoréduction.

3. Ecrire les demi-équations d'oxydoréduction correspondant à ces couples.
4. Déterminer quels sont, respectivement, l'oxydant et le réducteur dans la transformation étudiée

Réponse

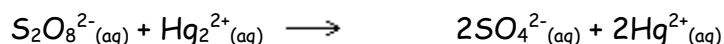
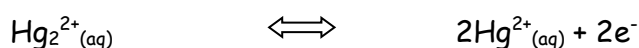
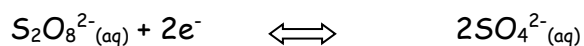
1. L'élément dont le symbole est Hg est le mercure (appelé jadis Hydrargyre ou vif argent).
2. Les couples mis en jeu dans cette réaction sont:



3. Les demi-équations d'oxydoréduction correspondantes sont:



4. L'équation chimique de la réaction étudiée est obtenue en faisant la somme membre à membre des deux demi-équations redox après avoir inversé le sens de la seconde.

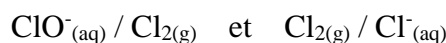


L'oxydant est l'espèce qui capte les électrons. Il s'agit donc de l'ion $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}(\text{aq})$.

Le réducteur est l'espèce qui donne les électrons. Il s'agit de l'ion $\text{Hg}_2^{2+}(\text{aq})$.

Exercice 5 : L'eau de Javel, désinfectant d'usage courant, est fabriquée par action du dichlore gazeux sur une solution d'hydroxyde de sodium.

1. Cette réaction d'oxydoréduction met en jeu les deux couples donnés ci-dessous.

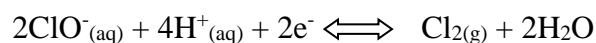


Ecrire les deux demi-équations d'oxydoréduction correspondantes.

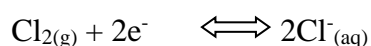
2. A partir de ces deux demi-équations d'oxydoréduction, donner une équation chimique ayant pour seuls réactifs $\text{Cl}_{2(\text{g})}$ et H_2O .

Réponse

1. Les demi-équations d'oxydoréduction sont:



2. En faisant la somme membre à membre de l'inverse de la première demi-équation et de la deuxième et après avoir simplifier par 2 on a:



Exercice 6 :

1) Equilibrer les réactions se produisant entre les couples :

a) HNO_3/NO et Fe^{3+}/Fe

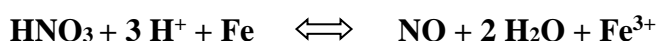
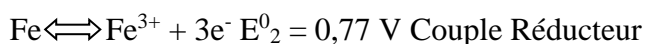
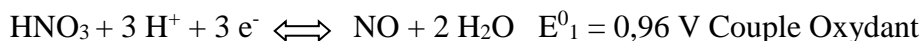
b) IO_3^-/I_2 et $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$

c. Br_2/Br^- et $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$

- 3) Dans chaque cas calculer la constante d'équilibre de la réaction spontanée dans les conditions standards.

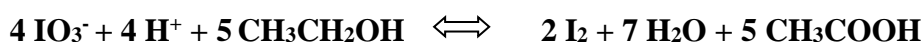
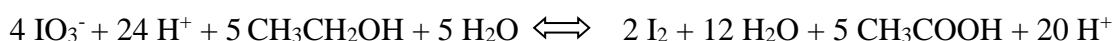
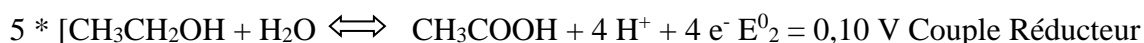
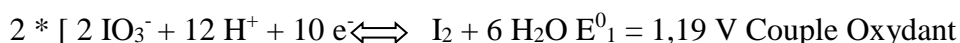
Réponses

a) HNO_3/NO et Fe^{3+}/Fe



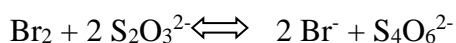
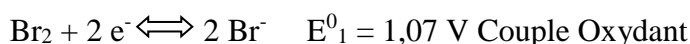
$$\text{Log } K_R = 3 * (0,96 - 0,77) / 0,06 = 9,5 - K_R = 10^{9,5} - \text{réaction quasi totale}$$

b) IO_3^-/I_2 et $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$



$$\log K_R = 10 * 4 * (1,19 - 0,10) / 0,06 = 60 - K_R = 10^{60} - \text{Réaction quasi totale}$$

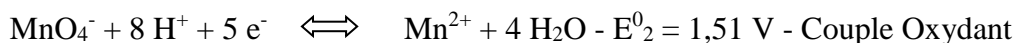
c) Br_2/Br^- et $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$



$$\text{Log } K_R = 2 * (1,07 - 0,09) / 0,06 = 32,7 - K_R = 10^{32,7} - \text{Réaction quasi-totale}$$

Exercice 7 :

On titre 20 mL d'une solution d'eau oxygénée H_2O_2 de molarité inconnue par une solution $0,025 \text{ mol.L}^{-1}$ de permanganate de potassium ($\text{K}^+ \text{MnO}_4^-$). Il faut verser 12,3 mL de KMnO_4 pour atteindre le point équivalent. Quelle est la molarité de H_2O_2 ?



Utilisation des normalités

Le nombre d'électron libéré par H_2O_2 est égal au nombre d'électron capté par MnO_4^-

$$N_1 V_1 = N_2 V_2$$

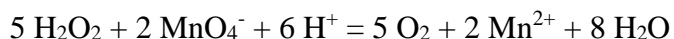
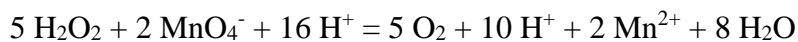
$$(1) \text{MnO}_4^- : 1 \text{ mole} = 5 \text{ moles d'e}^- \text{ à } N_1 = 5 \text{ C}_1$$

$$(2) \text{H}_2\text{O}_2 : 1 \text{ mole} : 2 \text{ moles d'e}^- \text{ à } N_2 = 2 \text{ C}_2$$

$$5 \text{ C}_1 V_1 = 2 \text{ C}_2 V_2$$

$$\text{C}_2 = 5 * 0,025 * 12,3 / (2 * 20) = 0,0384 \text{ mol.L}^{-1}$$

Utilisation des molarités

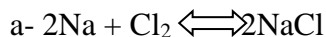


5 mole d' H_2O_2 (2) réagissent avec 2 moles de MnO_4^- (1)

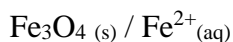
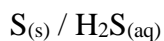
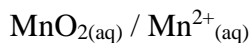
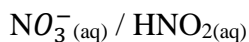
$$5 \text{ C}_1 V_1 = 2 \text{ C}_2 V_2$$

Exercice 8

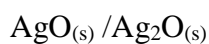
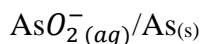
1- Déterminer l'oxydant et le réducteur dans les oxydoréductions suivantes :

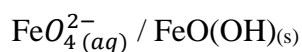


2- Ecrire les demi-équations des couples oxydant/réducteur suivants en milieu acide :



3- Ecrire les demi-équations des couples oxydant/réducteur suivants en milieu basique :

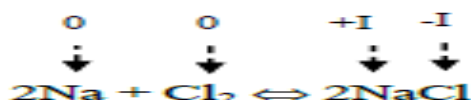




Réponses

1- On attribue les nombres d'oxydations pour chaque élément à gauche et à droite de l'équation :

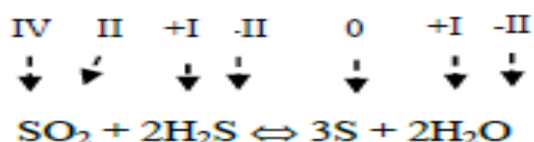
a-



Na passe de 0 à +1, donc donne 1 électron : **Na est le réducteur.**

Cl passe de 0 à – 1, donc accepte 1 électron : **Cl est l'oxydant.**

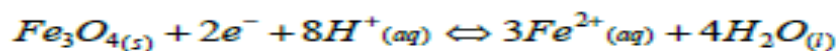
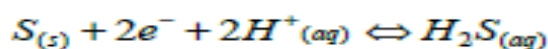
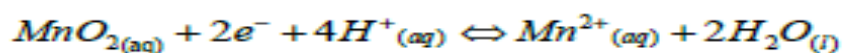
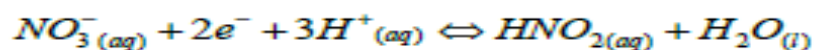
b-



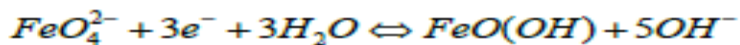
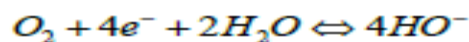
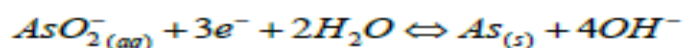
S dans le SO₂ passe de +IV à 0, donc accepte 4 électrons : **SO₂ est l'oxydant.**

S dans H₂S passe de –II à 0, donc donne 2 électrons : **H₂S est le réducteur.**

2- Milieu acide



3- Milieu basique



Exercice 9

Le soufre S est situé juste en dessous de l'oxygène dans le tableau périodique.

1 - Déterminer sans construire de schéma de Lewis le no du soufre dans les espèces chimiques SO_2 , SO_4^{2-} et SO_3 .

2 - Calculer par la même méthode le no du soufre dans les espèces $S_2O_3^{2-}$ et $S_4O_6^{2-}$

Réponses

1 Le soufre étant moins électronégatif que l'oxygène, raisonnons en attribuant un NO de $-II$ à chaque oxygène présent dans l'édifice.

▷ Pour SO_2 : $NO(S) + 2NO(O) = NO(S) - 4 = 0$ d'où $NO(S) = +IV$;

▷ Pour SO_4^{2-} : $NO(S) + 4NO(O) = NO(S) - 8 = -2$ d'où $NO(S) = +VI$;

▷ Pour SO_3 : $NO(S) + 3NO(O) = NO(S) - 6 = 0$ d'où $NO(S) = +VI$.

2 ▷ Pour $S_2O_3^{2-}$: $2NO(S) + 3NO(O) = 2NO(S) - 6 = -2$ d'où $NO(S) = +II$;

▷ Pour $S_4O_6^{2-}$: $4NO(S) + 6NO(O) = 4NO(S) - 12 = -2$ d'où $NO(S) = 5/2 ???$ Un NO non-entier doit vous faire réagir ... mais vous avez beau vérifier votre calcul (si si vous l'avez fait), il semble juste.

Exercice10

On s'intéresse à la pile schématisée par $Ag(s)/Ag^+(c)//Zn^{2+}(c')/Zn(s)$ avec $c = 0,18 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et $c' = 0,30 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Le compartiment de gauche a un volume $V = 100\text{mL}$, celui de droite un volume $V_0 = 250\text{mL}$.

Données: $E(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76\text{V}$ et $E(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = +0,80\text{V}$

- 1 - Déterminer la f.é.m. de la pile. Identifier alors l'anode et la cathode.
- 2 - Écrire les réactions électrochimiques aux électrodes puis la réaction de fonctionnement qui se produit lorsque la pile débite.
- 3 - Schématiser le déplacement des porteurs de charge dans chaque partie de la pile lorsqu'elle débite du courant.

1 La f.é.m. de la pile est la différence entre les potentiels redox des deux électrodes, qui sont donnés par la loi de Nernst. Pour le couple Ag^+/Ag ,

$$E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + 0,059 \log c = 0,76 \text{ V}$$

et pour le couple Zn^{2+}/Zn ,

$$E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 + \frac{0,059}{2} \log c' = -0,78 \text{ V},$$

d'où on déduit la f.é.m. de la pile (forcément positive),

$$\text{fém} = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = 1,53 \text{ V}.$$

Au sein du circuit électrique, les électrons migrent vers l'électrode de potentiel le plus élevé : c'est donc à cette électrode qu'a lieu la réduction (consommation d'électrons), qui est donc la cathode. On en déduit que dans cette pile l'électrode d'argent est la cathode alors que l'électrode de zinc est l'anode.

2 Au niveau de la cathode d'argent,



et au niveau de l'anode de zinc



La réaction de fonctionnement de la pile lorsqu'elle débite est donc



Attention à ne pas oublier les nombres stœchiométriques : une réaction chimique ne peut pas produire d'électrons, il ne doit donc pas en rester dans l'équation bilan !

Les électrons migrent par le circuit extérieur de l'électrode de zinc jusqu'à l'électrode d'argent. Connaissant les réactions aux électrodes, on en déduit le mouvement des ions dans le pont salin : leur migration permet de garantir l'électroneutralité des deux solutions. On en déduit le schéma figure 2.

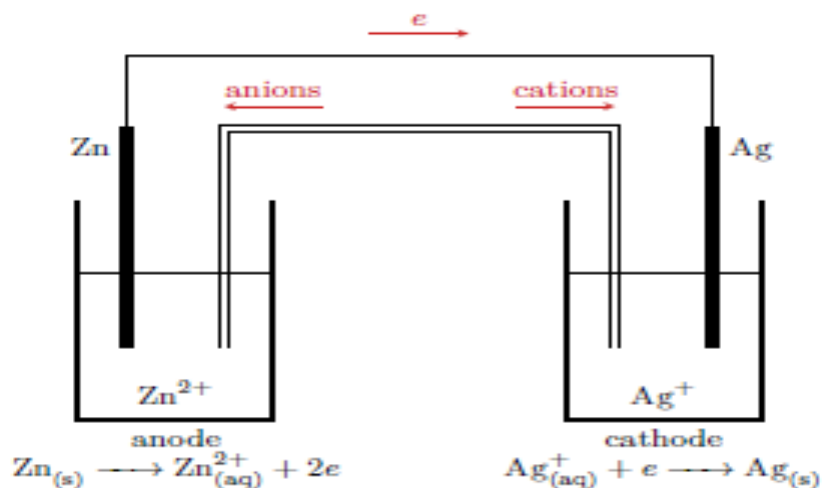


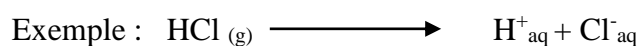
Figure 2 – Mouvement des porteurs de charge dans la pile argent-zinc. Le dessin est fait lorsque la pile débite.

CHAPITRE 3 : LES SOLUTIONS IONIQUES .ACIDES ET BASES

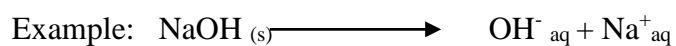
3.1. Généralités

3.1.1. Les acides et les bases *selon ARRHENIUS (1887)*

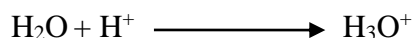
Un acide est un composé qui, dans l'eau, libère un ou plusieurs protons.



Une base est un composé qui, dans l'eau, libère un ou plusieurs ions hydroxyde (OH^{-}).



Cette approche est limitée aux solutions aqueuses. D'autre part dans cette théorie on suppose que le proton H^+ est libre, alors que dans l'eau il n'existe que sous forme hydratée H_3O^+ (ion hydronium), ce qui résume l'équation :



3.1.2 Les acides et les bases selon *BRONSTED* (1923)

Un acide est un composé (ion ou molécule) susceptible de libérer un proton.

Donc le composé HA est un acide $\text{HA} \longrightarrow \text{H}^+ + \text{A}^-$

Une base est une espèce susceptible de fixer un proton. Ce n'est pas limité à l'ion hydroxyde OH^- .

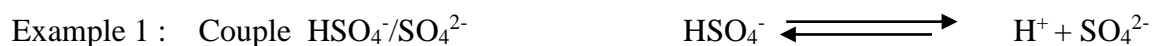
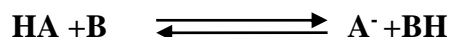
Donc le composé B est une base $\text{B} + \text{H}^+ \longrightarrow \text{BH}^+$

Or dans la mesure où ces réactions sont réversibles :

- $\text{A}^- + \text{H}^+ \longrightarrow \text{AH}$: A^- est susceptible de fixer un proton ; c'est donc une base. Cette base est appelée la base conjuguée de AH. On parlera du couple acide-base HA/ A^-
- $\text{BH}^+ \longrightarrow \text{B} + \text{H}^+$: BH^+ est susceptible de libérer un proton ; c'est donc un acide . cet acide est appelé l'acide conjugué de B. On parler du couple acide-base BH^+/B

Remarque : Tout acide correspond une base et réciproquement.

L'ensemble des 2 espèces associées constitue un **couple acide-base**, et cet équilibre peut être représenté par l'équation formelle suivante :



3.2. La constante d'ionisation de l'eau

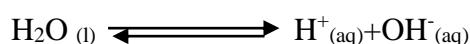
3.2.1. Définition :

La constante d'ionisation de l'eau $K_{(eau)}$ est la constante associée à la capacité de l'eau de s'auto-ioniser en ions hydrogène (H^+) et en ions hydroxyde (OH^-)

L'eau pure est une substance qui conduit très faiblement le courant électrique. Une telle conductibilité électrique s'explique habituellement par la présence d'ions en solution. En fait, on estime que seules deux molécules d'eau sur un milliard se dissocieraient pour former des ions.

L'eau est une substance amphotère, c'est –à –dire qu'elle est à la fois un acide et une base. En effet, lorsqu'une molécule d'eau se dissocie, elle forme à la fois un ion H^+ , ce qui correspond à un acide, et un ion OH^- , ce qui correspond à une base. L'eau s'auto-ionise au contact une seconde molécule d'eau.

On représente habituellement l'ionisation de la molécule d'eau par l'équation suivante :



L'ionisation de l'eau est un processus réversible; il peut donc atteindre l'équilibre. On utilise l'expression de la constante d'équilibre de l'eau de la façon suivante:

$$K_{H_2O} = [H^+_{(aq)}] [OH^-_{(aq)}]$$

K_{H_2O} se nomme aussi **constante d'ionisation de l'eau**

Lors de la dissociation de l'eau pure, les concentrations en $[H^+_{(aq)}]$ et en $[OH^-_{(aq)}]$ sont égales puisqu'il se forme autant d'ion $H^+_{(aq)}$ que d'ions $OH^-_{(aq)}$.

Comme pour toutes les constantes d'équilibre, la valeur de la constante d'ionisation de l'eau varie en fonction de la température, A une température de 25°C, l'eau pure est neutre et son pH est de 7. Ainsi , on peut déduire que la concentration en ions H^+ est de 1×10^{-7} et la même chose pour les ions OH^- qu'est identique, donc il est possible de déterminer la constante d'ionisation de l'eau de la façon suivante :

$$K_{H_2O} = [H^+_{(aq)}] [OH^-_{(aq)}]$$

$$K_{H_2O} = [1 \times 10^{-7}] [1 \times 10^{-7}]$$

$$K_{H_2O} = 1 \times 10^{-14}$$

Exemple

A une température de 25°C, 50ml d'une solution aqueuse contiennent une concentration en $\text{OH}^-_{(\text{aq})}$ de 5×10^{-1} M. On ajoute un volume de 250 ml d'eau.

Déterminer la valeur de la concentration finale en $\text{H}^+_{(\text{aq})}$

D'après le phénomène de dilution, on a :

$$V_i \times C_i = V_f \times C_f$$

$$50\text{ml} \times [5 \times 10^{-1}] = 300\text{ml} \times [C_f]$$

Si $[\text{OH}^-_{(\text{aq})}] = 8.3 \times 10^{-2}$ M, alors

$$K_{\text{H}_2\text{O}} = [\text{H}^+_{(\text{aq})}] [\text{OH}^-_{(\text{aq})}]$$

$$1 \times 10^{-14} = [\text{H}^+_{(\text{aq})}] [8.3 \times 10^{-2}]$$

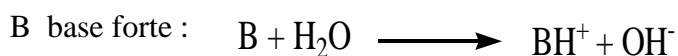
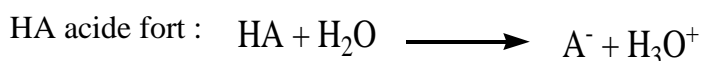
$$[\text{H}^+_{(\text{aq})}] = \frac{1 \times 10^{-14}}{8.3 \times 10^{-2}} = 1.2 \times 10^{-13} \text{ M.}$$

3.3 Forces des acides et des bases

Selon leur dissociation, les acides et les bases se classent en deux groupes :

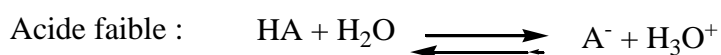
3.3.1 Acides et bases forts

Ce sont des électrolytes forts, l'équilibre de dissociation est nettement en faveur de la réaction directe



3.3.2 Acides et bases faibles

La dissociation est faible, n'est pas complète et produit une réaction d'équilibre



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

K_a : est appelé constante d'acidité de l'acide HA

Base faible : $B + H_2O \rightleftharpoons BH^+ + OH^-$

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

K_b : est appelé constante de basicité de la base B

Plus la constante est grande, plus l'acide (ou la base) est fort

On utilise généralement la forme logarithmique :

$$pK_a = -\log K_a$$

$$pK_b = -\log K_b$$

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

pK_a et pK_b sont des constantes qui dépendent :

- de la température
- de la nature du solvant

En effectuant le produit des deux relations

$$K_a \cdot K_b = [H_3O^+][OH^-]$$

A 25°C si le solvant est l'eau $K_a \cdot K_b = 10^{-14}$

$$pK_a + pK_b = 14$$

Exercices

Exercice 1

En considérant qu'à 37°C, le produit ionique (K_e) de H_2O est tel que $pK_e=13,6$:

- 1) Calculer dans ce cas, le pH d'une solution neutre.
- 2) Déterminer à $pH=3$, la concentration des anions hydroxydes (OH^-).

Réponse

1) Le produit ionique, K_e , de l'eau est donné par la relation :

$$K_e = [H_3O^+][OH^-] = 2,5 \cdot 10^{-14}$$

Les concentrations des ions H_3O^+ et OH^- dans une solution neutre, sont égales. D'où

$$K_e = [H_3O^+]^2 \rightarrow pK_e = 2pH \text{ et } pH = 6,8$$

2) Concentration des anions OH^- à $pH=3$

On sait que $pH + pOH = pK_e = 13,6$, ce qui permet d'obtenir $pOH = pK_e - pH$.

Ainsi pour $pH = 3$, on a $pOH=10,6$. Par conséquent, la concentration des ions OH^- est :

$$[OH^-] = 2,5 \cdot 10^{-11} M$$

Exercice 2

Le pH d'une solution (A) d'acide nitrique (HNO_3) est égal à 2. A partir de cette solution mère, on prépare diverses solutions diluées, en ajoutant un volume, V_{H_2O} , de l'eau distillée à 20 ml de la solution A. Calculer le pH des solutions suivantes :

- a) Solution B : $V_{H_2O} = 15$ ml.
- b) Solution C : $V_{H_2O} = 20$ ml.
- c) Solution D : $V_{H_2O} = 25$ ml.

Réponses

HNO_3 est un acide fort, par conséquent le pH d'une solution de cet acide est égale à $pH = -\log C$, à condition que $C > 10^{-7} M$.

C étant la concentration de HNO_3 qu'on doit d'abord calculer, afin de calculer le pH des autres solutions.

$$\text{pH} = -\log C = 2 \rightarrow C = 10^{-2} \text{ M}$$

a) Solution B : $V_{\text{H}_2\text{O}} = 15 \text{ ml}$.

Le pH de la solution (B) est celui de l'acide fort HNO_3 de concentration C_B .

On a donc $\text{pH} = -\log C_B$.

ON DOIT calculer C_B .

Le nombre de mole de HNO_3 dans la solution B est égal à celui prélevé de la solution A, de $V_A = 20 \text{ ml}$.

En considérant que Le volume V_B est le volume total de la solution B on a :

$$V_B = V_{\text{H}_2\text{O}} + V_A \rightarrow V_B = 35 \text{ ml}$$

$$\frac{C_A V_A}{1000} = \frac{C_B V_B}{1000} \rightarrow C_B = \frac{C_A V_A}{V_B} = \frac{20 \cdot 10^{-2}}{35} \leftrightarrow C_B = 5.7 \cdot 10^{-3} \text{ M} \rightarrow \text{pH} = -\log C_B = 2.24$$

b) Solution C : $V_{\text{H}_2\text{O}} = 20 \text{ ml}$

$$V_B = 40 \text{ ml}$$

De la même façon on obtient pour la solution C :

$$C_C = \frac{C_A V_A}{V_C} = \frac{20 \cdot 10^{-2}}{40} \leftrightarrow C_B = 5 \cdot 10^{-3} \text{ M} \rightarrow \text{pH} = -\log C_B = 2.24$$

c) Solution D : $V_{\text{H}_2\text{O}} = 25 \text{ ml}$

$$V_B = 45 \text{ ml}$$

$$C_D = \frac{C_A V_A}{V_D} = \frac{20 \cdot 10^{-2}}{45} \leftrightarrow C_B = 4.4 \cdot 10^{-3} \text{ M} \rightarrow \text{pH} = -\log C_B = 2.35$$

Exercice 3

Le pH d'une solution d'hydroxyde de baryum ($\text{Ba}(\text{OH})_2$) est égal à 10.

1) La dissolution de $\text{Ba}(\text{OH})_2$ dans l'eau étant totale, calculer la concentration molaire et la concentration massique de cette solution en considérant que la dissociation de $\text{Ba}(\text{OH})_2$ aqueux est aussi totale.

2) Déterminer, la masse m de $\text{Ba}(\text{OH})_2$ dissoute dans 500ml d'eau distillée.

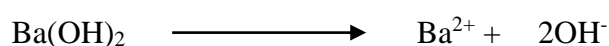
Donnée : masse molaire $M(\text{Ba}(\text{OH})_2) = 171 \text{ g}$

Réponses

1) La dissolution de $\text{Ba}(\text{OH})_2$

$\text{Ba}(\text{OH})_2$ aqueux est totalement dissociée dans l'eau

Tableau d'avancement



A t=0	C	0	0
Avancement	-C	+C	+2C
Equilibre		C	2C

Calcul de la concentration molaire C

$$[\text{OH}^-] = 2C \rightarrow 2\text{pOH} = -\log([\text{OH}^-]) = -\log 2C = 14 - \text{pH} = 4 \leftrightarrow \text{pOH} = 4$$

$$[\text{OH}^-] = 2C = 10^{-4} \text{ M} \rightarrow C = 5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

Calcul de la concentration massique C'

On sait que $C' = C \times M$. M est la masse molaire de l'hydroxyde de baryum.

$$C' = C \times M = 5 \cdot 10^{-5} \times 171 \text{ g L}^{-1} \leftrightarrow C' = 8.55 \cdot 10^{-3} \text{ g L}^{-1} = 8.55 \text{ mg L}^{-1}$$

2) Calcule de la masse m de $\text{Ba}(\text{OH})_2$ dissoute dans 500 ml d'eau :

$$m = \frac{1}{2} C' = 4.275 \text{ mg}$$

Exercice 4

Le pH d'une solution 10^{-2} M d'acide méthanoïque (HCOOH) est égal à 2,9.

- 1) Ecrire la réaction de dissociation de l'acide méthanoïque.
- 2) Calculer le coefficient de dissociation de cet acide, et en déduire la valeur
- 3) Déterminer, les concentrations des espèces chimiques présentes.

Réponses

1) Ecrire la réaction de dissociation de l'acide méthanoïque.

Tableau d'avancement :

	$\text{HCOOH} + \text{H}_2\text{O}$	\longrightarrow	HCOO^-	+	H_3O^+
A t=0	C=0.1		0		10^{-7}
Dissociation	-x=-(C α)		x= C α		x= C α
Equilibre	C-x C-C α		x C α		x+ 10^{-7} \approx x C α

2) Calculer le coefficient de dissociation de cet acide, et en déduire la valeur du pKa

On a pH= 2.9 \longrightarrow $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-2.9} \text{ M}$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = C\alpha \implies \alpha = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{C} = \frac{10^{-2.9}}{10^{-2}} = 10^{-0.9} \longrightarrow \alpha = 0.126$$

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{C(1-\alpha)} = \frac{C\alpha^2}{(1-\alpha)} = 1.82 \cdot 10^{-4} \longrightarrow \text{pKa} = 3.74$$

Remarque : on constate que $\alpha > 0,05$, donc la formule $\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{pKa} - \log C)$ est moins précise dans ce cas et conduit à une valeur du pKa qui est égale à $2\text{pH} + \log C = 3,8$.

Dans le cas de cette approximation on a aussi :

$$\alpha \sqrt{\frac{K_a}{C}} = 0.126 \longrightarrow K_a = C \alpha^2 \approx 2 \cdot 10^{-4} \text{ et } \text{pKa} = 3.8$$

3) Déterminer, les concentrations des espèces chimiques présentes.

$$[\text{HCOO}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] = 0.126 \text{ et } [\text{HCOOH}] = C - [\text{HCOO}^-] = C(1 - \alpha) = 8,74 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

Exercice 5

I/ On considère une solution d'acide hypochloreux (HClO) de concentration 0,1M. Calculer le coefficient de dissociation (α) de cet acide.

Réponse

Le facteur de dissociation I est :

$$I = \frac{K_a}{C} = \frac{3 \cdot 10^{-8}}{0.1} = 30 \cdot 10^{-8} \Rightarrow \alpha = \sqrt{I} = \sqrt{30 \cdot 10^{-8}} \Rightarrow \alpha = 5.5 \cdot 10^{-4}$$

Généralement le coefficient α est considéré très faible ou très inférieur à 1 lorsqu'on a $\alpha < 0,05$ ou

$$I = \alpha^2 < 25 \times 10^{-4} : \text{C'est l'approximation 5\%}$$

Dans l'approximation 2%, α est considéré très faible ou négligeable devant 1 si $\alpha < 0,02$ ou

$$I = \alpha^2 < 4,0 \times 10^{-4}$$

Exercice 6

Calculer la concentration des ions H_3O^+ d'une solution $HClO_2$ ($1.0 \times 10^{-3} M$), sachant que la constante d'acidité (K_a) de cet acide est égale à 1.0×10^{-2} . Justifier dans ce cas, que la fraction des ions H_3O^+ provenant de la dissociation de H_2O est négligeable.

Réponses

Le facteur de dissociation est $I = \frac{K_a}{C} = \frac{1 \times 10^{-2}}{0,01} = 10 \Rightarrow \alpha = \sqrt{I} = 3,16 (\alpha \text{ calculé})$

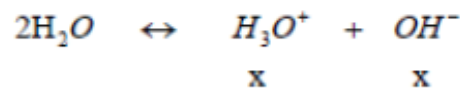
Dans ce cas on a : $[H_3O^+] = \frac{K_a + \sqrt{K_a^2 + 4K_a C}}{2} = 9,16 \times 10^{-4} M \Rightarrow pH = 3,04$

L'acide est totalement dissocié, d'où $\text{pH} \approx -\log C$

Approximation $I = \frac{K_a}{C} > 1$ on peut considérer que $\alpha_{\text{réel}} = 1$, et par conséquent on a $\text{pH} = -\log C = 3$

Calcul de la fraction des ions H_3O^+ provenant de la dissociation de H_2O

Dissociation de l'eau



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

$$\text{Ainsi on a : } [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{total}} = [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{HClO}_2} + [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eau}} = C + [\text{OH}^-]$$

La fraction, y , des ions H_3O^+ provenant de la dissociation de H_2O est

$$y = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eau}}}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{[\text{OH}^-]}{C} = \frac{10^{-11}}{10^{-3}} = 10^{-8}$$

On constate que y est très faible dans ces conditions. La dissociation de l'eau est alors justifiée.

V-

$$I = \frac{K_b}{C} = \frac{K_b}{0,1} \Rightarrow \alpha = \sqrt{I} = \sqrt{\frac{K_b}{0,1}} \Rightarrow [\text{OH}^-] = C\alpha = 10^{-4,18} \Leftrightarrow \alpha = \frac{10^{-4,18}}{10^{-1}} = 10^{-3,18}$$

$$\alpha^2 = \frac{K_b}{0,1} = 4,365 \times 10^{-7} \Rightarrow K_b = 4,365 \times 10^{-8} \Leftrightarrow pK_b = 7,36$$

CHAPITRE 4. pH des acides et des bases

4.1. pH et acidité des solutions

Nous allons dans ce paragraphe établir le lien entre le pH et l'acidité ou la basicité d'une solution.

4.1.1 Qu'est ce que le pH

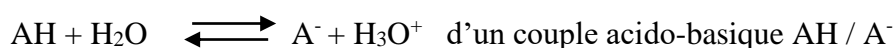
Le pH mesure l'acidité d'un liquide. Sa valeur s'exprime sur une échelle graduée de 0 à 14 ou 1 désigne une substance fortement acide, 7 une substance neutre, et 14 une substance

fortement basique. Ainsi, les substances ayant un pH inférieur à 7 sont acides tandis que les substances ayant un pH supérieur à 7 sont basiques.

On peut conclure que :

- Une solution aqueuse est dite « **neutre** » si elle contient autant d'ions hydroniums H_3O^+ que d'ions hydroxyde OH^- .
- Une solution est dite « **acide** » si elle contient plus d'ions H_3O^+ que d'ions OH^- .
- Une solution est dite « **basique** » si elle contient plus d'ions OH^- que d'ions H_3O^+ .
- A 25 °C, une solution aqueuse est acide si $\text{pH} < 7$, neutre si $\text{pH} = 7$, basique si $\text{pH} > 7$:

Soit l'équilibre d'hydrolyse :



D'après l'expression de K_a , $[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a [\text{AH}] / [\text{A}^-]$ sachant que $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$

A savoir : $\text{pH} = \text{p}K_a + \log [\text{A}^-] / [\text{AH}]$ (1)

Important :

Pour les raisonnements utilisés dans les réactions acido-basiques, il est important de poser un certain nombre d'équations et de faire des approximations de façon à pouvoir résoudre les exercices. Ces équations portent des noms particuliers. Il s'agit :

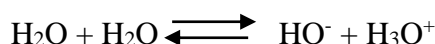
- de la loi d'action de masse, correspondant à l'expression de K , constante d'équilibre
- du produit ionique de l'eau ou autoprotolyse de l'eau : K_e
- de l'électroneutralité : dans cette équation, on écrit l'égalité suivante : la somme des concentrations des espèces chargées positivement est égale à la somme des concentrations des espèces chargées négativement.
- de la conservation de la matière : dans cette équation, on écrit que la concentration initiale d'un composé est égale à la somme des concentrations de ce composé et de son conjugué, formé au cours de la réaction considérée.

4.2. Calcul du pH pour les solutions acides

Soit la réaction acido-basique : $\text{AH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{A}^- + \text{H}_3\text{O}^+$

Les deux couples acido-basiques mis en jeu sont AH / A^- et $\text{H}_3\text{O}^+ / \text{H}_2\text{O}$. Il s'agit en fait d'une réaction d'hydrolyse.

La réaction acido-basique se produisant en solution aqueuse coexiste à tout instant avec l'équilibre de dissociation de l'eau :



Un inventaire rapide nous indique que 5 espèces sont présentes en solution : A , H_2O , B , OH^- et H_3O^+ . Les concentrations de ces espèces sont reliées entre elles par quatre relations :

- La loi d'action de masse : $K_a = [\text{A}^-] [\text{H}_3\text{O}^+] / [\text{AH}]$
- Le produit ionique de l'eau : $K_e = [\text{H}_3\text{O}^+] [\text{OH}^-]$
- L'équation d'électroneutralité, appliquée à la solution : $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{A}^-]$
- La conservation de la matière : $C_a = [\text{A}^-] + [\text{AH}]$ avec C_a , la concentration initiale en acide.

On cherche à exprimer la concentration en ion hydronium, H_3O^+ en fonction de paramètres connus tels que K_a , K_e et C_a .

D'après l'expression du produit ionique : $[\text{OH}^-] = K_e / [\text{H}_3\text{O}^+]$

En remplaçant $[\text{OH}^-]$ dans l'expression d'électroneutralité, il vient :

$$[\text{A}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] - (K_e / [\text{H}_3\text{O}^+])$$

En remplaçant $[\text{A}^-]$ par son expression dans la relation de conservation de la matière, on a :

$$[\text{AH}] = C_a - [[\text{H}_3\text{O}^+] - (K_e / [\text{H}_3\text{O}^+])] = C_a - [\text{H}_3\text{O}^+] + (K_e / [\text{H}_3\text{O}^+])$$

On a ainsi obtenu une expression pour $[\text{A}^-]$ et $[\text{AH}]$ qu'on utilise dans l'expression de la loi d'action de masse:

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

$$K_a = [\text{H}_3\text{O}^+] - (K_e / [\text{H}_3\text{O}^+]) \times [\text{H}_3\text{O}^+] / C_a - [\text{H}_3\text{O}^+] + K_e / [\text{H}_3\text{O}^+]$$

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

$$K_a = [\text{H}_3\text{O}^+]^3 - K_e [\text{H}_3\text{O}^+] / [C_a [\text{H}_3\text{O}^+] - [\text{H}_3\text{O}^+]^2 + K_e]$$

$$K_a C_a [H_3O^+] - K_a [H_3O^+]^2 + K_a K_e = [H_3O^+]^3 - K_e [H_3O^+]$$

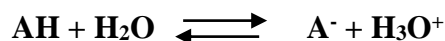
$$[H_3O^+]^3 - K_e [H_3O^+] - K_a C_a [H_3O^+] + K_a [H_3O^+]^2 - K_a K_e = 0$$

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

Ainsi le calcul du pH, c'est-à-dire la détermination de la concentration en ion H_3O^+ , consiste donc à résoudre une équation du 3^{ème} degré. Nous pouvons généralement obtenir beaucoup plus simplement des solutions approchées très satisfaisantes en faisant un certain nombre d'approximations, conduisant à des simplifications qui doivent être justifiées. Ainsi, nous distinguerons plusieurs cas.

4.2.1 Cas des acides faibles :

Soit l'équilibre acido-basique suivant :



On peut calculer facilement le pH d'une telle solution, si deux approximations sont faites.

1^{ère} approximation : Les ions hydroniums produits par la dissociation de l'eau peuvent être négligés devant ceux venant de la dissociation de l'acide. Cette hypothèse est vérifiée si on peut mesurer la valeur du pH de la solution d'acide et que $pH \leq 6,5$.

2^{ème} approximation : L'acide est suffisamment peu dissocié (suffisamment faible) pour pouvoir négliger $[A^-]$ devant $[AH]$. On peut considérer que cette 2^{ème} approximation est vérifiée si

$[AH] / [A^-] \geq 10$. Ainsi, en utilisant la loi d'action de masse, il vient :

$$K_a / [H_3O^+] \leq 10^{-1} ; \text{ Ce qui correspond à } \log (K_a / [H_3O^+]) \leq -1$$

$$\text{Il vient alors : } \log K_a - \log [H_3O^+] \leq -1$$

$$\text{Donc } -\log [H_3O^+] \leq -\log K_a -1$$

La 2^{ème} approximation est donc vérifiée si $pH \leq pK_a -1$

Si ces deux approximations sont vérifiées, en négligeant $[A^-]$ devant $[AH]$ (car acide très peu dissocié), l'équation de conservation de la matière devient :

$$C_a = [AH], \text{ avec } C_a \text{ concentration initiale en acide}$$

En négligeant $[OH^-]$ devant $[H_3O^+]$, l'équation d'électroneutralité devient : $[H_3O^+] = [A^-]$

En remplaçant dans la loi d'action de masse :

$$K_a = [A^-] [H_3O^+] / [AH] \text{ On a } K_a = [H_3O^+]^2 / [AH] \text{ D'où } [H_3O^+]^2 = K_a [AH] = K_a C_a$$

On obtient alors :

$$\mathbf{pH = \frac{1}{2} pK_a - \frac{1}{2} \log C_a} \quad \mathbf{Si \text{ } pH \leq 6,5 \text{ et } pH \leq (pK_a - 1)}$$

On ne peut donc plus négliger les ions hydronium H_3O^+ venant de la dissociation de l'eau. Cependant, l'acide peut toujours être considéré comme très peu dissocié. Nous avons ainsi les équations suivantes :

$$C_a = [AH] \text{ avec } C_a, \text{ concentration initiale en acide}$$

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

$$K_a = [A^-] [H_3O^+] / [AH]$$

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

$$\text{Nous avons ainsi : } K_a = ([H_3O^+] - [OH^-]) [H_3O^+] / C_a$$

$$K_a = ([H_3O^+]^2 - [OH^-][H_3O^+]) / C_a = ([H_3O^+]^2 - K_e) / C_a$$

$$\text{On obtient donc l'équation suivante : } [H_3O^+]^2 = C_a K_a + K_e$$

La concentration en ions hydronium H_3O^+ venant de la dissociation de l'eau est négligeable devant celle venant de la dissociation de l'acide. Par contre, l'acide est suffisamment dissocié dans ce cas et sa base conjuguée doit être considérée dans la relation de conservation de la matière.

Nous avons ainsi les équations suivantes :

$C_a = [AH] + [A^-]$ avec C_a : concentration initiale en acide

L'électroneutralité: $[H_3O^+] = [A^-]$

$$K_a = [A^-] [H_3O^+] / [AH]$$

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

En remplaçant $[AH]$ et $[A^-]$ dans l'expression de la constante d'acidité K_a , il vient

$$C_a - [A^-] = [AH] \text{ donc } [AH] = C_a - [H_3O^+]$$

$$\text{Nous avons ainsi } K_a = ([H_3O^+][H_3O^+]) / (C_a - [H_3O^+])$$

On obtient ainsi une équation du second degré :

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

Application :

Soit une solution centimolaire de chlorure d'ammonium ($NH_4^+ Cl^-$). Comme les ions chlorures Cl^- sont neutres, du point de vue acido-basique, seuls interviennent les ions NH_4^+ dans la détermination du pH. Le pH est celui d'un acide faible :

$$pK = 9,2, \text{ introduit à la concentration de } 0,01 \text{ M, alors } pH = 9,2 / 2 - \frac{1}{2} \log 10^{-2} = 5,6$$

4.2.2. Acides forts

Un acide fort est totalement dissocié dans l'eau. Si sa concentration initiale est très supérieure à 10^{-7} M, alors les ions hydronium H_3O^+ provenant de la dissociation de l'eau, peuvent être négligés devant ceux venant de la dissociation de l'acide. Par voie de conséquence, on néglige les ions hydroxyde OH^- venant de l'eau devant la base conjuguée.

L'équation d'électroneutralité devient ainsi : $[H_3O^+] = [A^-]$

Comme l'acide est entièrement dissocié, nous avons : $[A^-] \gg [AH]$

Et par l'équation de conservation de la matière, on a : $[H_3O^+] = C_a$

$$pH = -\log C_a$$

Puisqu'au cours de la dissociation de l'eau, la production des ions hydronium H_3O^+ est la même que celle des ions hydroxyde OH^- , on peut considérer que les ions hydronium venant de la dissociation de l'eau sont négligeables devant ceux venant de la dissociation de l'acide, si et seulement si :

$[\text{H}_3\text{O}^+] / [\text{OH}^-] \geq 10$ soit encore en multipliant le rapport par $[\text{H}_3\text{O}^+]$, il vient

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 / [\text{H}_3\text{O}^+] [\text{OH}^-] \geq 10 \text{ donc } [\text{H}_3\text{O}^+]^2 / K_e \geq 10$$

C'est-à-dire $\text{pH} \leq 6,5$ car $K_e = 10^{-14}$ et $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$

Autre raisonnement :

Les acides forts sont totalement dissociés dans l'eau, le seul couple acido-basique existant est en fait $\text{H}_3\text{O}^+ / \text{H}_2\text{O}$ avec $\text{pK}_a = -1,75$. C_a est la concentration initiale de la solution d'acide.

D'après l'équation $\text{pH} = \text{pK}_a + \log [\text{A}^-] / [\text{AH}]$, on a $[\text{AH}] = [\text{H}_3\text{O}^+] = C_a$ et $[\text{A}^-] = [\text{H}_2\text{O}]$

$[\text{H}_2\text{O}]$ correspond pratiquement au nombre de molécules d'eau par litre de solution diluée, soit $1000 / 18 = 55,5$ (masse d'un litre d'eau / masse molaire d'une molécule d'eau = nombre de mole.L⁻¹)

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log [\text{A}^-] / [\text{AH}] = \text{pK}_a + \log [\text{A}^-] - \log [\text{AH}]$$

$$\text{pH} = -1,75 + \log [\text{H}_2\text{O}] - \log C_a = -1,75 + \log (1000/18) - \log C_a = -1,75 + 1,75 - \log C_a$$

Dès lors, on retrouve : $\text{pH} = -\log C_a$

4.2.3. Polyacides, mélanges d'acides

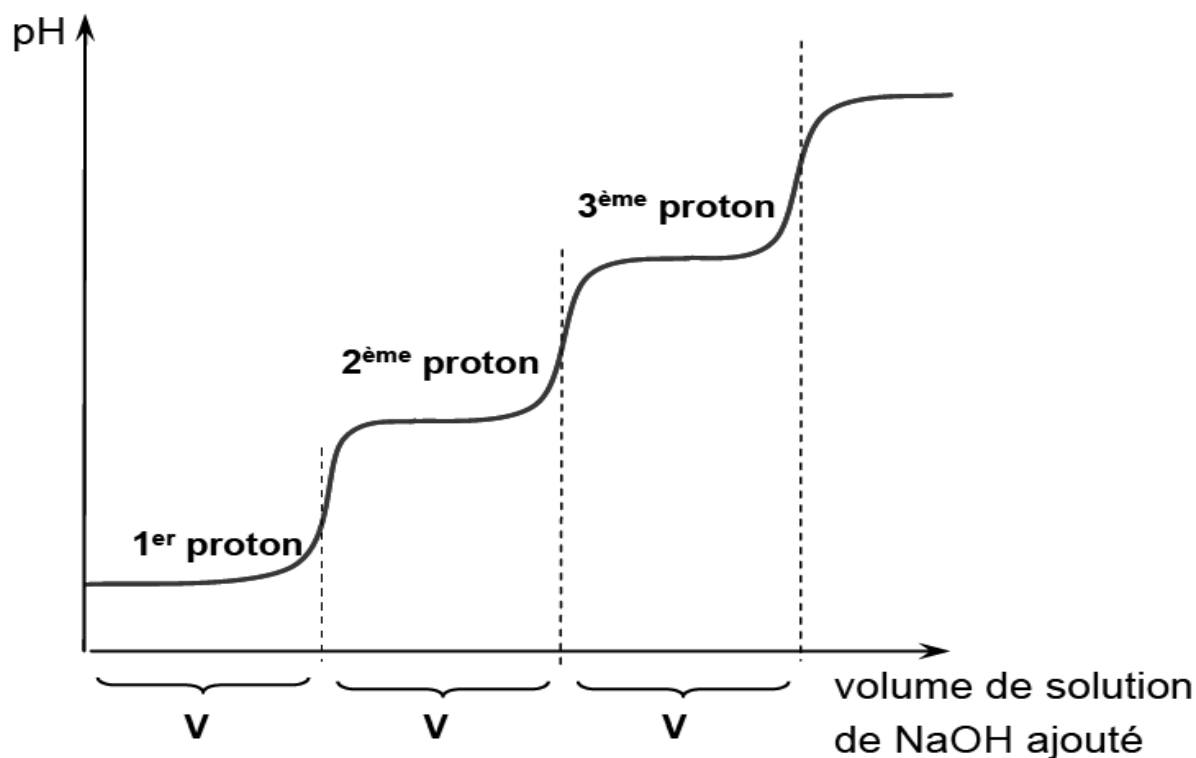
a. Généralités

Un polyacide (diacide, triacide, ..) telle que H_2SO_4 , H_2S , H_3PO_4 ,.....participe successivement à plusieurs couples acido-basiques de pK différents, en libérant ses protons. Il se comporte ainsi comme un mélange d'acides, pour lequel l'acide le plus fort impose la concentration en ion hydronium et donc le pH du milieu.

Exemple :

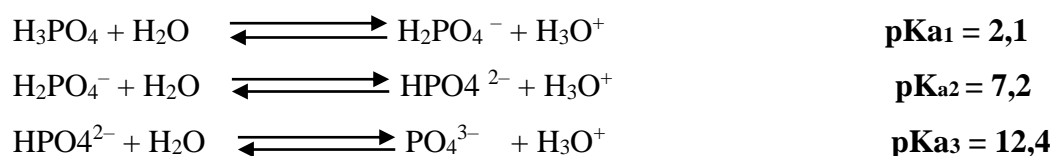
Les différents protons sont libérés l'un après l'autre, par exemple lors d'une neutralisation par une base.

Neutralisation de H_3PO_4 par NaOH .



➤ En solution aqueuse, à chaque couple acide/base correspond une constante d'acidité.

Exemple : H_3PO_4

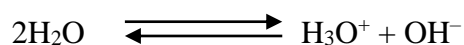
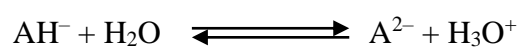
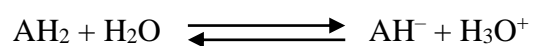


\Rightarrow La 1ère acidité > 2ème acidité > 3ème acidité

b. pH d'un polyacide

Dans le cas d'un diacide AH_2 .

Equations:



Espèces présentes :

$\text{AH}_2, \text{AH}, \text{A}^{2-}, \text{H}_3\text{O}^+, \text{OH}^-$

Bilan matière :

$$C_0 = [\text{AH}_2] + [\text{AH}^-] + [\text{A}^{2-}]$$

Electroneutralité :

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

Relations:

$$K_{a1} = [\text{AH}^-][\text{H}_3\text{O}^+] / [\text{AH}_2] ; K_{a2} = [\text{A}^{2-}][\text{H}_3\text{O}^+] / [\text{AH}^-] ; K_e = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$$

1^{ère} approximation : le milieu est acide, donc on peut négliger $[\text{OH}^-]$ devant $[\text{H}_3\text{O}^+]$ (dans le cas ou on peut négliger OH^- (10^{-7} mol/l) du à l'équilibre de dissociation de l'eau, c'est-à-dire quand $C_0 \geq 10^{-6} \text{ mol/l}$).

Le bilan de charge devient : $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{AH}^-] + 2[\text{A}^{2-}]$, puis la combinaison avec les relations $K_{a1} = [\text{AH}^-][\text{H}_3\text{O}^+] / [\text{AH}_2] ; K_{a2} = [\text{A}^{2-}][\text{H}_3\text{O}^+] / [\text{AH}^-] ; K_e = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$, permet d'obtenir une équation de 3^{ème} degré en $[\text{H}_3\text{O}^+]$:

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^3 + K_{a1}[\text{H}_3\text{O}^+]^2 - (K_{a1}K_{a2} - K_{a1}C_0)[\text{H}_3\text{O}^+] - 2 C_0 K_{a1} K_{a2} = 0 .$$

Comme cette équation est très complexe pour déterminer le pH, on fait appel à la deuxième approximation « le diacide n'est pas infiniment fort et que, en particulier, la deuxième acidité est beaucoup plus faible que la première. Ceci veut dire qu'il y a peu de deuxième dissociation, donc que $[\text{AH}^-] \gg [\text{A}^{2-}]$. Le bilan des charges se simplifie : $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{AH}^-]$ »

On est donc dans un cas où la première ionisation est majoritairement responsable du pH du milieu, donc ce cas se traite comme celui d'un monoacide faible

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_a - \frac{1}{2} \log C_0$$

Attention

Cette hypothèse n'est valable que quand $K_{a1} \gg K_{a2}$, en pratique quand $\Delta \text{p}K_a \geq 2$.

Deux cas sont possibles pour le traitement de ce problème :

- Si $C_0 = [\text{AH}^-]$ n'est pas négligeable devant $[\text{AH}_2]$ (cas où la première acidité est relativement forte), le problème se traite comme dans le cas de la 1^{ère} approximation pour un acide faible. Le bilan matière se simplifie en $C_0 = [\text{AH}_2] + [\text{AH}^-]$ et en introduisant cette relation et le bilan des charges simplifié $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{AH}^-]$ dans avec

K_{a1} , on obtient l'équation du 2ème degré $[H_3O^+]^2 + K_{a1}[H_3O^+] - K_{a1}C_0 = 0$, dont la solution est :

$$[H_3O^+] = (-K_{a1} \pm (K_{a1}^2 + 4K_{a1}C_0)^{1/2}) / 2$$

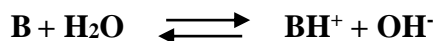
- Dans le cadre de la 1ère approximation, on peut faire une 2ème approximation (qui permet de simplifier encore plus le calcul) : si K_{a1} est petit (faible ionisation) on peut considérer que $[AH_2] \gg [AH^-]$ et le problème se traite comme dans le cas de la 2ème approximation pour un acide faible. \rightleftharpoons le bilan matière se simplifie encore : $C_0 = [AH_2]$. Donc en introduisant les deux valeurs approximées de $[AH_2]$ et $[AH^-]$ dans K_{a1} , on obtient :

$$K_{a1} = [AH^-][H_3O^+] / [AH_2] = [H_3O^+]^2 / C_0 \rightleftharpoons [H_3O^+] = (K_{a1} C_0)^{1/2}$$

$$\rightleftharpoons pH = 1/2 pK_{a1} - 1/2 \log C_0$$

4.2.4. Calcul du pH pour Les solutions de bases

Soit la réaction acido-basique suivante :



Les couples acido-basiques mis en jeu sont BH^+ / B et H_2O / OH^- .

Un inventaire des espèces en solution nous donne les espèces suivantes : B , H_2O , BH^+ et OH^- .

Ecrivons tout d'abord les différentes équations, appliquées à une solution basique. En appliquant les lois d'action de masse (constante d'acidité) (1), de l'autoprotolyse de l'eau (2), de l'électroneutralité (3) et celle de la conservation de la matière (4), nous avons les équations suivantes :

$$K_a = [B] [H_3O^+] / [BH^+] \quad (1)$$

$$K_e = [OH^-] [H_3O^+] \quad (2)$$

$$[OH^-] = [H_3O^+] + [BH^+] \quad (3)$$

$$C_b = [B] + [BH^+], \text{ avec } C_b \text{ concentration initiale en base} \quad (4)$$

$$\text{Si d'après (3) } [OH^-] = [H_3O^+] + [BH^+] \text{ alors } [BH^+] = [OH^-] - [H_3O^+]$$

Et d'après (2) $[\text{OH}^-] = K_e / [\text{H}_3\text{O}^+]$

Alors $[\text{BH}^+] = (K_e / [\text{H}_3\text{O}^+]) - [\text{H}_3\text{O}^+]$ (5)

De plus, si d'après (4) $C_b = [\text{B}] + [\text{BH}^+]$ alors $[\text{B}] = C_b - [\text{BH}^+]$

Et d'après (5) $[\text{B}] = C_b - [(K_e / [\text{H}_3\text{O}^+]) - [\text{H}_3\text{O}^+]]$ (6)

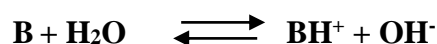
Ainsi : En remplaçant $[\text{B}]$ (6) et $[\text{BH}^+]$ (5) dans (1) $K_a = [\text{B}] [\text{H}_3\text{O}^+] / [\text{BH}^+]$

On obtient: $[\text{H}_3\text{O}^+]^3 + (K_a + C_b) [\text{H}_3\text{O}^+]^2 - K_e [\text{H}_3\text{O}^+] - K_e K_a = 0$

Nous avons une équation du 3^{ème} degré. Les mêmes approximations que celles faites précédemment, permettent de simplifier l'obtention d'une solution approchée.

4.2.4.1. Bases faibles

Soit la réaction acido-basique suivante :



Le calcul du pH est facilement résolu si les deux approximations sont vérifiées :

1^{ère} approximation : La solution est suffisamment basique. Alors, les ions hydronium H_3O^+ peuvent être négligés devant les ions hydroxyde OH^- . Par définition, cette hypothèse est vérifiée si le $\text{pH} \geq 7$.

2^{ème} approximation : La base est suffisamment faible. Alors, La concentration $[\text{BH}^+]$ est négligeable devant celle de $[\text{B}]$. Cette 2^{ème} approximation est vérifiée si $[\text{B}] / [\text{BH}^+] \geq 10$. En utilisant la loi d'action de masse : $K_a / [\text{H}_3\text{O}^+] \leq 10$.

La 2^{ème} loi est valable si $\text{pH} \geq (\text{p}K_a + 1)$

Si les deux approximations sont vérifiées alors :

- l'équation d'électroneutralité (1) $[\text{OH}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{BH}^+]$ devient : $[\text{OH}^-] = [\text{BH}^+]$
- L'équation de conservation de la matière (2) $C_b = [\text{B}] + [\text{BH}^+]$ devient $C_b = [\text{B}]$
- La loi d'action de masse (3) $K_a = [\text{B}] [\text{H}_3\text{O}^+] / [\text{BH}^+]$ devient $K_a = C_b [\text{H}_3\text{O}^+] / [\text{BH}^+]$

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

$$\text{Et } [\text{H}_3\text{O}^+]^2 = K_a K_e / C_b$$

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] , \text{ il vient } [\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{(K_a K_e / C_b)}$$

$$\text{pH} = -\log (K_a K_e / C_b)^{1/2} = -\frac{1}{2} \log (K_a K_e / C_b) = -\frac{1}{2} \log K_a - \frac{1}{2} \log K_e + \frac{1}{2} \log C_b$$

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (pK_a + 14 + \log C_b) \text{ avec } K_e = 10^{-14}$$

Nous avons donc : $\text{pH} = \frac{1}{2} (14 + pK_a + \log C_b)$

Si $\text{pH} \geq 7$ et $\text{pH} \geq (pK_a + 1)$

La concentration des ions hydronium H_3O^+ ne peut plus être négligée devant celle des ions hydroxyde OH^- . Cependant, on peut considérer la base comme suffisamment peu dissociée.

Repartons des équations:

Equation d'électroneutralité (1) $[\text{OH}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{BH}^+]$

L'équation de conservation de la matière (2) devient $C_b = [\text{B}]$

La loi d'action de masse (3) $K_a = [\text{B}] [\text{H}_3\text{O}^+] / [\text{BH}^+]$

L'autoprotolyse de l'eau (4) $K_e = [\text{OH}^-] [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-14}$

Nous obtenons alors :

$K_a = [\text{B}] [\text{H}_3\text{O}^+] / [\text{BH}^+]$ avec $[\text{B}] = C_b$, il vient :

$K_a = C_b [\text{H}_3\text{O}^+] / [\text{BH}^+]$ avec $[\text{BH}^+] = [\text{OH}^-] - [\text{H}_3\text{O}^+]$, on obtient

$K_a = C_b [\text{H}_3\text{O}^+] / [\text{OH}^-] - [\text{H}_3\text{O}^+]$ avec $[\text{OH}^-] = K_e / [\text{H}_3\text{O}^+]$, Alors

$$K_a = C_b [\text{H}_3\text{O}^+] / [(K_e / [\text{H}_3\text{O}^+]) - [\text{H}_3\text{O}^+]]$$

Nous avons donc l'expression suivante :

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

Cette expression nous permettra de calculer la valeur du pH, puisque $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$

Même si la solution est suffisamment basique, on peut toujours négliger les ions hydronium H_3O^+ devant les ions hydroxyde OH^- , mais la base est suffisamment dissociée dans ce cas et son acide conjugué doit être considéré dans l'expression de la conservation de la matière.

Nous avons ainsi les équations suivantes :

$$\text{D'après (2) } C_b = [B] + [BH^+]$$

$$\text{D'après (1) } [BH^+] = [OH^-]$$

$$\text{D'après (3) } K_a = [B] [H_3O^+] / [BH^+]$$

$$\text{D'après (4) } K_e = [OH^-] [H_3O^+]$$

Nous obtenons ainsi :

$$\text{D'après (3) } K_a = (C_b - [BH^+]) \times [H_3O^+] / [BH^+] \text{ avec (1) } [BH^+] = [OH^-],$$

il vient

$$K_a = (C_b - [OH^-]) \times [H_3O^+] / [OH^-] \text{ avec (4) } [OH^-] = K_e / [H_3O^+]$$

$$K_a = (C_b - K_e / [H_3O^+]) [H_3O^+] / K_e / [H_3O^+]$$

Nous avons ainsi une équation du second degré :

$$C_b [H_3O^+]^2 - K_e [H_3O^+] - K_a K_e = 0$$

La résolution de cette équation du second degré permettra d'obtenir tout d'abord la valeur de $[H_3O^+]$ et ensuite celle du pH puisque $pH = -\log [H_3O^+]$

Autre raisonnement pour le calcul du pH:

La base faible est très peu dissociée dans l'eau et le nombre d'ions hydronium H_3O^+ captés est très faible.

Ainsi : $[BH^+] = \varepsilon$ (négligeable), comme il existe des quantités équivalentes d'ion hydroxyde OH^- et d'acide conjugué : alors $[BH^+] = [OH^-]$ (car la fraction hydrolysée de B est faible)

La conservation de la matière : $[B] + [BH^+] = C_b$

$$[B] = C_b \text{ car } [BH^+] = \varepsilon \text{ (} C_b \text{ est la concentration initiale de la solution de base).}$$

$$\text{Comme } pH = pK_a + \log [B] / [BH^+]$$

$pH = pK_a + \log C_b / [OH^-]$ et comme $K_e = [H_3O^+].[OH^-] = 10^{-14}$, $[OH^-] = 10^{-14} / [H_3O^+]$ soit $\log [OH^-] = pH - 14$,

$$pH = pK_a + \log (C_b / [OH^-]) = pK_a + \log C_b - \log [OH^-] = pK_a + \log C_b - pH - 14$$

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (14 + \text{pK}_a + \log C_b)$$

4.2.4.2. Bases fortes

La réaction $A + H_2O \longrightarrow B + H_3O^+$ est quantitative et le seul couple qui intervient est H_2O / OH^- de $\text{pK} = 15,75$.

$\text{pH} = \text{pK}_a + \log [B] / [A]$ avec ce couple acido-basique, l'expression devient

$$\text{pH} = 15,75 + \log [OH^-] / [H_2O]$$

$\text{pH} = 15,75 - 1,75 + \log C_b$ avec $\log [H_2O] = 1,75$ et C_b : concentration initiale de base forte

$$\text{pH} = 14 + \log C_b$$

Si la concentration totale de $[OH^-]$ est C_b , alors

$$\text{pOH} = -\log C_b$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 + \log C_b$$

Remarque : En présence d'un mélange de bases, c'est la base la plus forte qui impose la concentration en OH^- et donc son pH.

4.2.5 Calcul du pH pour Les solutions « Tampon »

Un tampon est un mélange d'un acide faible et de sa base conjuguée. Ce mélange résiste aux variations imposées à la solution. Chaque fois qu'un acide faible est titré par une base, il se forme une solution tampon. Les tampons sont utiles dans tous les types de réaction où l'on désire maintenir le pH à une valeur constante prédéterminée.

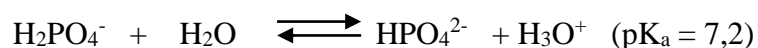
Le pH d'une solution tampon «acido-basique» est peu sensible à l'addition de petites quantités d'acide ou de base. Ce type de solution est obtenu en mélangeant un acide avec sa base conjuguée.

Le pH est donné par : $\text{pH} = \text{pK}_a + \log [B] / [A]$ (1)

Le pH d'une solution est déterminé par le pK_a de l'acide présent ainsi que par le rapport des concentrations de l'acide et de sa base conjuguée. Il est indépendant de la dilution. Le rapport des concentrations est le seul à déterminer le pH.

D'après l'équation (1), il est très facile de suivre l'évolution du pH d'une solution tampon en fonction du rapport $[B] / [A]$.

Le pH varie peu avec les fluctuations du rapport $[B] / [A]$ comme le montre l'exemple du mélange tampon phosphate monosodique - phosphate disodique :



Si à un tel mélange équimolaire de $pH = 7,2$, on ajoute de l'acide chlorhydrique jusqu'à la concentration de 0,1 M, le pH devient :

$$pH = 7,2 + \log [HPO_4^{2-}] / [H_2PO_4^-] = 7,2 + \log (1 - 0,1) / (1 + 0,1) = 7,1$$

Si on dissout 0,1 mole d'acide fort (acide HCl) dans un litre d'eau pure, alors le pH passe de 7 à 1. En réalisant la même opération non plus dans un litre d'eau, mais dans un litre de solution aqueuse d'acide acétique (CH_3COOH) à 1 mole. L^{-1} et d'acétate de sodium ($CH_3COO^- Na^+$) à 1 mole. L^{-1} , le pH passe de 4,75 à 4,66. La dilution de cette solution d'acide faible et de sa base conjuguée dans un litre d'eau pure, n'entraîne pas de variation de pH.

Cette limitation des variations de pH s'appelle « l'effet Tampon ». La loi de Le Châtelier (vue au paragraphe I-4) explique un tel phénomène. L'ajout d'un acide fort perturbe l'équilibre acido-basique de l'acide faible et de sa base conjuguée. Il y a donc évolution du système vers un nouvel état d'équilibre, s'opposant à la perturbation. Dans le cas présent, la base conjuguée de l'acide faible va consommer les ions hydroniums H_3O^+ , qui ont été ajoutés. Ainsi, l'ajout d'ions hydronium est minimisé.

Pour réaliser une solution tampon de pH donné, il est conseillé de choisir un couple acido-basique de pK voisin du pH recherché.

Le mélange acide-base : acide acétique - acétate, convient par exemple dans le cas d'un milieu tamponné à $pH = 5$. A $pH = 9$, on utilise plutôt le couple NH_4^+ / NH_3 .

Applications

- Calculons le pH d'une solution contenant 0,4 M d'acide formique HCO_2H et 0,1 M de sa base conjuguée HCO_2Na avec $\text{pK}_a = 3,75$.

Réponse: $\text{pH} = \text{pK} + \log [\text{B}] / [\text{A}] = 3,75 + \log (0,1 / 0,4) = 3,14$

- Déterminons le pH:
 - a) d'une solution d'acide chlorhydrique HCl à 0,01 M
 - b) d'un mélange d'une solution d'acide chlorhydrique HCl à 0,01 M à une solution d'acide acétique $[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}] = [\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}] = 0,1 \text{ M}$. ($\text{pK}_a = 4,8$)

Réponses :

- a) $[\text{H}^+] = 0,01 \text{ M}$ alors $\text{pH} = -\log [\text{H}^+] = 2$
- b) $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$, $\text{pH} = 4,8 + \log [(0,1 - 0,01) / (0,1 + 0,01)] = 4,71$

- Déterminons le pH:
 - a) d'une solution de NaOH à 0,01 M
 - b) d'un mélange d'une solution de NaOH à 0,01 M à une solution d'acide acétique $[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}] = [\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}] = 0,1 \text{ M}$. ($\text{pK}_a = 4,8$)

Réponses :

- a) solution de soude dans l'eau (H_2O), $[\text{OH}^-] = 0,01 \text{ M}$ comme $\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] = 2$
et $\text{pH} = \text{pK}_e - \text{pOH} = 14 - 2 = 12$
 - b) pour $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$, $\text{pH} = 4,8 + \log [(0,1 + 0,01) / (0,1 - 0,01)] = 4,88$
- Comment préparer une solution tampon de 1 L avec un $\text{pH} = 4,50$ à l'aide d'acide acétique pur et une solution de soude NaOH à 1 M?

Données : densité de la solution d'acide acétique pur $d = 1,049 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ et masse molaire de l'acide acétique $= 60,05 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Réponse :

Par définition: $\text{pH} = 4,50 = 4,8 + \log ([\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}] / [\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}])$.

Alors $\log [\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}] / [\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}] = 4,5 - 4,8 = -0,30$

et donc $[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}] / [\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}] = 10^{-0,30} = 0,50$.

Prenons un mélange d'une mole d'acide acétique $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ et de 0,50 mole de sa base conjuguée $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}$, de façon à avoir le rapport égal à 0,50. Il faudra au total 1,50 mole de

$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ (1 + 0,50). Pour obtenir le $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}$ à partir de la solution d'acide pur, il faudra neutraliser l'acide acétique avec la soude NaOH à 1 M.

Calculons le volume de solution d'acide acétique pur correspondant à 1,63 mole :

$$1,50 \text{ mol} \times 60,05 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} / 1,049 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1} = 85,86 \text{ mL}$$

Pour obtenir 0,50 mole de $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}$, il faut autant de mole de NaOH :

0,50 mole de NaOH , soit 500 ml de la solution NaOH 1 M.

Ainsi, il faudra ajouter 500 mL de la solution de NaOH à 1M à 85,86 mL de solution d'acide acétique pur. Cette solution sera ensuite diluée à 1 L avec de l'eau.

4.2.6. Mesure du pH. Neutralisation d'un acide par une base

1. *Comment mesure-t-on le pH ?*

Plusieurs méthodes existent pour mesurer le pH :

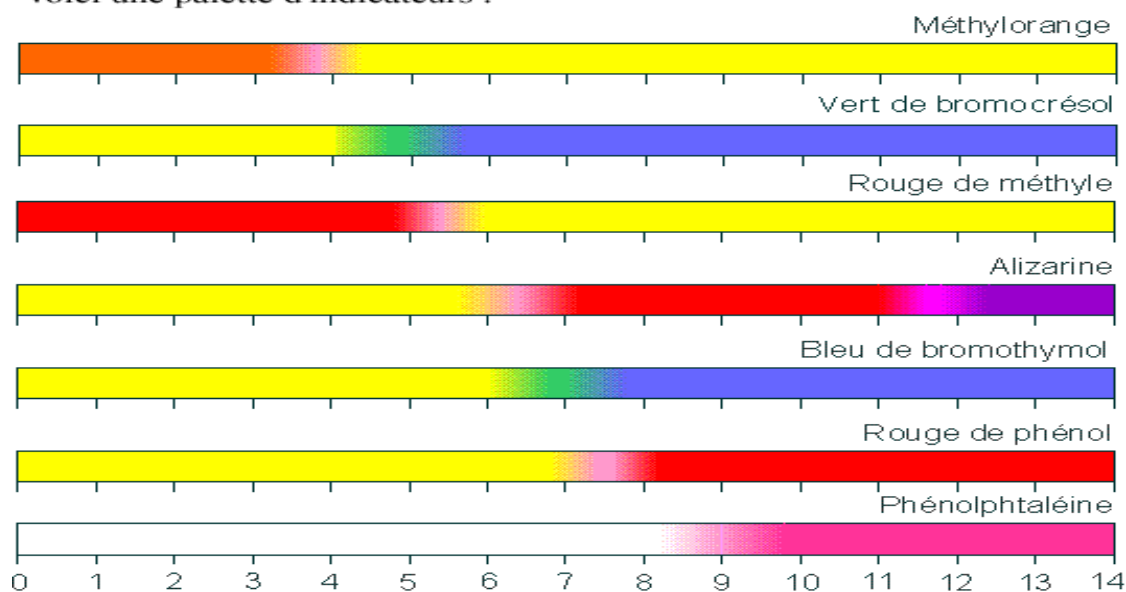
1. **Le papier pH** : le papier pH est une méthode fréquemment employée en raison de sa simplicité d'utilisation et de son coût abordable. Il se présente sous la forme de bandelettes de papiers imprégnées de réactifs qui changent de couleur selon le pH de la solution. Ses inconvénients majeurs sont son inexactitude de mesure due à l'étendue de la zone de virage, et la subjectivité d'appréciation des couleurs par l'utilisateur. De plus, les couleurs diffèrent suivant la marque du papier et ses constituants.



2. **Les indicateurs colorés ;**

Les indicateurs colorés, appelés aussi indicateurs acido-basiques, sont des substances qui présentent une coloration différente selon le pH de la solution à laquelle ils sont ajoutés.

Voici une palette d'indicateurs :



Les indicateurs colorés sont généralement utilisés dans le dosage des solutions pour signaler la fin de la réaction de neutralisation (voir chapitre "La relation entre le pH et l'acidité").3.

3. Le pH-mètre :

Le pH-mètre est un appareil de mesure qui permet de déterminer avec précision le pH d'une solution.

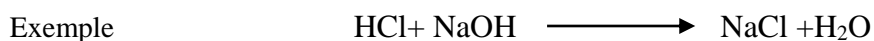
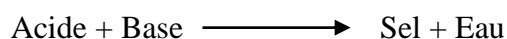
Il est constitué généralement d'une électrode en verre reliée à un convertisseur numérique.



Lorsque l'électrode en verre est immergée dans une solution de pH inconnu, il s'établit entre les parois externe et interne du verre une différence de potentiel. Celle-ci est fonction de la différence de pH entre la solution de remplissage de l'électrode et la solution de pH inconnu. Cette différence de potentiel provient des échanges de cations à travers la membrane de verre. Ces échanges, très limités, n'affectent pas la composition des solutions. Le pH-mètre transforme ensuite cette tension en unité pH et indique des valeurs à une décimale. Néanmoins, la mesure du pH devient délicate dans les solutions concentrées et manque d'exactitude. Les électrodes utilisées dans les établissements scolaires ne peuvent, en général, lire que des pH compris entre 1 et 11.

a/ Neutralisation d'un acide par une base

Une **neutralisation** est une réaction entre un acide et une base au cours de laquelle se forment un sel et de l'eau. Les cations H^+ provenant de l'acide et les anions OH^- provenant de la base réagissent pour former de l'eau. L'anion de l'acide et le cation de la base, quant à eux, réagissent ensemble pour produire un sel, l'équation générale de la neutralisation est la suivante :

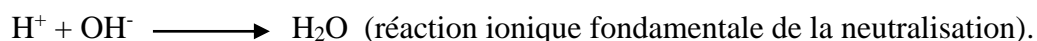


En somme, lorsqu'on neutralise une substance, on veut ramener son pH le plus près possible de 7. Les ions H^+ et les ions OH^- doivent être en même quantité pour que la solution soit dite neutre. Nous savons que dans l'eau :

- ☐ HCl est dissocié en ions H^+ et Cl^-
- ☐ $NaOH$ est une substance ionique dissociée en ions Na^+ et OH^-
- ☐ H_2O est une substance moléculaire non dissociée en ion
- ☐ $NaCl$ est une substance ionique dissociée en ions Na^+ et Cl^-

Pendant la neutralisation en milieu aqueux, rien ne se passe donc avec les ions Na^+ et Cl^- : Ce sont des ions spectateurs

Par contre les ions H^+ et OH^- réagissent suivant :



Exercices

Exercice 1

Parmi les ions ci-dessous, indiquez :

- a) Ceux qui sont des acides selon Brønsted.
- b) Ceux qui sont des bases selon Brønsted.
- c) Ceux qui, selon les conditions, peuvent être des acides ou des bases selon Brønsted.

F^- ; NH_4^+ ; O_2^- ; HSO_4^- ; $CH_3NH_3^+$; $H_2PO_4^-$; H^- et HS^-

d) Indiquez les équations des réactions des acides ci-dessous avec la base H_2O :

- 1) HI 2) HNO_3 3) HF

e) Indiquez les équations des réactions des bases ci-dessous avec l'acide H_2O :

- a) HS^- b) PH_2^- c) F^- d) CH_3NH_2 e) H^-

Réponses :

a) Acides selon Brønsted : NH_4^+ ; HSO_4^- ; CH_3NH_3^+ .

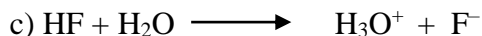
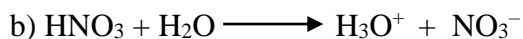
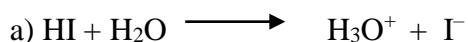
b) Bases selon Brønsted : F^- ; O_2^- ; H^- .

c) Amphotères : H_2PO_4^- ; HS^- .

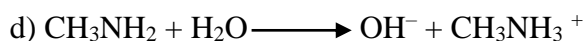
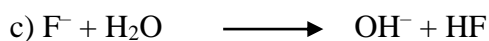
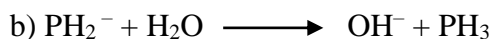
Remarque : du point de vue strict de l'échange du proton, HSO_4^- est amphotère.

Mais, en pratique, H_2SO_4 est un acide tellement fort qu'on doit considérer sa base conjuguée HSO_4^- comme suffisamment négligeable pour ne pas être vraiment amphotère.

d)



e)



Exercice 2. Calculer le pH des solutions suivantes, effectuer le calcul pour chaque concentration :

Composé	C (mol/ l)		pKa
HCl	10^{-4}	$2 \cdot 10^{-7}$	
$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$	$5 \cdot 10^{-2}$		4.2
CHCl_2COOH	10^{-1}	10^{-3}	1.3
NH_4NO_3	10^{-2}		9.2

KOH	10^{-2}	$2 \cdot 10^{-7}$	
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}$	0.2		10.9
$\text{C}_6\text{H}_5\text{ONa}$	$10^{-5,2}$		9.9

Réponses :

HCl

Acide fort

$$\square \quad c = 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1} > 3 \cdot 10^{-7} \text{ mol.l}^{-1}$$

$$\text{pH} = -\log c \quad \text{soit : } \text{pH} = 4$$

$$\square \quad c = 2 \cdot 10^{-7} \text{ mol.l}^{-1} < 3 \cdot 10^{-7} \text{ mol.l}^{-1}$$

résoudre l'équation : $[\text{H}_3\text{O}^+]^2 - c[\text{H}_3\text{O}^+] - K_e = 0$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 - 2 \cdot 10^{-7} [\text{H}_3\text{O}^+] - 10^{-14} = 0$$

$$\text{Soit } [\text{H}_3\text{O}^+] = 2.41 \cdot 10^{-7} \text{ mol.l}^{-1} \quad \text{pH} = 6.6$$

$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ (Acide faible)

$$c = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$$

$$\text{pK}_a + \log c = 4.2 + \log 5 \cdot 10^{-2} = 2.9 > 2 \quad \text{pH} = \frac{1}{2} (\text{pK}_a - \log c) \quad \text{soit } \text{pH} = 2.75$$

CHCl_2COOH

Acide faible

$$c = 10^{-1} \text{ mol.l}^{-1}$$

$$\text{pK}_a + \log c = 0.3 \quad -1 < \text{pK}_a + \log c < 3 \quad \text{résoudre l'équation :}$$

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

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 + 5 \cdot 10^{-2} [\text{H}_3\text{O}^+] - 5 \cdot 10^{-3} = 0$$

$$\text{Soit } [\text{H}_3\text{O}^+] = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1} \quad \text{pH} = 1.3$$

$$c = 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$$

$$pK_a + \log c = -1.7 < -1 \quad \text{soit : } pH = -\log c \quad pH = 3$$

NH₄NO₃

La dissolution de ce composé ionique disperse les ions NH₄⁺ et NO₃⁻

NH₄⁺ est un acide faible

$$c = 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$$

$$pK_a + \log c = 9.2 + \log 10^{-2} = 7.2 > 2 \quad pH = \frac{1}{2} (pK_a - \log c) \quad \text{soit } pH = 5.6$$

KOH

Base forte

$$c = 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1} \quad \text{soit } pH = 12$$

$$c = 2 \cdot 10^{-7} \text{ mol.l}^{-1} < 3 \cdot 10^{-7} \text{ mol. L}^{-1} \quad \text{résoudre l'équation :}$$

$$[H_3O^+]^2 + 2 \cdot 10^{-7} [H_3O^+] - 10^{-14} = 0$$

$$[H_3O^+] = 4.15 \cdot 10^{-8} \text{ mol.l}^{-1} \quad \text{soit : } pH = 7.4$$

(C₆H₅)₂NH Base faible

$$c = 0.2 \text{ mol.l}^{-1}$$

$$pK_a - \log c = 10.9 - \log 0.2 = 11.6 < 12 \quad pH = 7 + \frac{1}{2}(pK_a + \log c) \quad pH = 12.1$$

C₆H₅ONa

La dissolution de ce composé disperse les ions **C₆H₅O⁻** et **Na⁺** en solution

C₆H₅O⁻ base faible

$$c = 10^{-5.2} \text{ mol.l}^{-1} = 6.31 \cdot 10^{-6} \text{ mol.l}^{-1}$$

$$pK_a - \log c = 9.9 - \log 10^{-5.2} = 15.1 > 15 \quad pH = 14 + \log c \quad \text{soit } pH = 8.8$$

Exercice 3

Une solution aqueuse d'un acide HA , de molarité $c = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, possède une valeur mesurée au pH-mètre : $\text{pH} = 4,5$.

1. L'acide est-il fort ou faible ? Justifier
2. Écrire la réaction d'ionisation avec l'eau ?
3. Calculer les concentrations de toutes les espèces présentes en solution.
4. En déduire le degré d'ionisation, c'est à dire le pourcentage de molécules qui se sont ionisées au contact de l'eau en calculant le rapport entre la concentration de la base conjuguée et la concentration c .

Réponses :

1. $\text{pH} = 4,5 \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-2,7} = 3,16 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$

solution d'acide HA : $[\text{HA}] = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$

On constate que $[\text{H}_3\text{O}^+] < [\text{HA}]$ donc l'acide est FAIBLE (partiellement dissocié)



3. Concentrations :

$$\text{pH} = 4,5 \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-2,7} = 3,16 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$\Rightarrow [\text{OH}^-] = \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{10^{-14}}{3,16 \cdot 10^{-5}} \Rightarrow [\text{OH}^-] = 3,16 \cdot 10^{-9} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$\Rightarrow \text{Electroneutralité : } [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{A}^-] + [\text{HO}^-]$$

Comme $[\text{HO}^-]$ est ultra minoritaire : $[\text{A}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] = 3,16 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$

$$\Rightarrow \text{Conservation de la matière :}$$

$$[\text{HA}]_{\text{ini}} = [\text{A}^-] + [\text{HA}]_{\text{fin}} \Rightarrow [\text{HA}]_{\text{fin}} = [\text{HA}]_{\text{ini}} - [\text{A}^-]$$

$$[\text{HA}]_{\text{fin}} = 10^{-3} - 3,16 \cdot 10^{-5} \Rightarrow [\text{HA}]_{\text{fin}} = 0,968 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

Ce qui prouve bien que l'acide est très partiellement dissocié.

4. Degré d'ionisation : $\alpha = [\text{A}^-] / [\text{HA}]_{\text{ini}} = 3,16 \cdot 10^{-5} / 10^{-3} \Rightarrow \alpha = 3,16 \%$

Exercice 3:

On dissout d un volume $v = 2,24$ L de gaz ammoniac NH_3 dans $V = 0,5$ L d'eau.

1. Ecrire l'équation de dissolution sachant que l'ammoniac est une base et calculer la concentration c de la solution d'ammoniaque.

2. On mesure le pH et on trouve : $\text{pH} = 11,25$.

2.1. La base est-elle forte ou faible ?

2.2. Calculer la concentration de toutes les espèces chimiques présentes et en déduire le degré d'ionisation de la solution.

Réponses :

1. Dissolution: $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{HO}^-$

* $n = v / V_m = 2,24 / 22,4 = 0,1$ mol

* $c = [\text{NH}_3]_{\text{ini}} = n / V = 0,1 / 0,5 \quad \Rightarrow \quad c = 0,2 \text{ mol.L}^{-1}$

2. $\text{pH} = 11,25$

2.1. $[\text{HO}^-] = K_e / [\text{H}_3\text{O}^+] = K_e / 10^{-\text{pH}} = 10^{-14} / 10^{-11,25} \Rightarrow [\text{HO}^-] = 1,78 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$

Conclusion: $[\text{HO}^-] < [\text{NH}_3]_{\text{ini}}$ la base est FAIBLE (partiellement dissociée)

2.2. Concentrations:

* $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-11,25} \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 5,6 \cdot 10^{-12} \text{ mol.L}^{-1}$

* $[\text{HO}^-] = K_e / [\text{H}_3\text{O}^+] \Rightarrow [\text{HO}^-] = 1,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$

* Electroneutralité : $[\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{NH}_4^+] = [\text{HO}^-]$

Comme $[\text{H}_3\text{O}^+]$ est ultra minoritaire $\Rightarrow [\text{NH}_4^+] = [\text{HO}^-] = 1,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$

* Conservation de la matière : $[\text{NH}_3]_{\text{ini}} = [\text{NH}_4^+] + [\text{NH}_3]_{\text{fin}}$

$\Rightarrow [\text{NH}_3]_{\text{fin}} = [\text{NH}_3]_{\text{ini}} - [\text{NH}_4^+] = 0,2 - 1,78 \cdot 10^{-3}$

$\Rightarrow [\text{NH}_3]_{\text{fin}} = 0,198 \text{ mol.L}^{-1} = c$

Degré de dissociation : $\alpha = [\text{NH}_4^+] / [\text{NH}_3]_{\text{ini}} = 1,78 \cdot 10^{-3} / 0,2 \Rightarrow \alpha = 0,89 \%$

Exercice 4. Quel volume d'acide commercial (densité = 1,5 et pourcentage = 50 %) faut-il prélever pour préparer 500 mL d'une solution de H_2A N/10? $M(\text{H}_2\text{A}) = 98 \text{ g/mol}$.

Réponses ;

1. **Conversion de la Normalité en Molarité :**

L'acide H_2A étant diprotique (libère 2 H^+), la relation est :

$$\text{Normalité (N)} = 2 \times \text{Molarité (M)}$$

Ainsi :

$$\text{Molarité} = 0.1 \text{ N} / 2 = 0.05 \text{ M}$$

2. **Calcul des moles de H₂A nécessaires :**

Pour 500 mL (soit **0.5 L**) :

$$\text{Nombre de moles} = \text{Molarité} \times \text{Volume} = 0.05 \text{ mol/L} \times 0.5 \text{ L} = 0.025 \text{ mol.}$$

3. **Conversion des moles en masse de H₂A pur :**

$$\text{Masse} = \text{Nombre de moles} \times \text{la masse molaire} = 0.025 \text{ mol} \times 98 \text{ g/mol} = 2.45 \text{ g.}$$

4. **Ajustement pour la pureté de l'acide commercial (50 %) :**

$$\text{Masse d'acide commercial} = 2.45 / 0.5 = 4.9 \text{ g.}$$

5. **Conversion de la masse en volume avec la densité :**

$$\text{Volume} = \text{Masse} / \text{Densité} = 4.9 / 1.5 \approx 3.27 \text{ mL.}$$

Exercice 5

On dose 40 mL d'une solution d'acide faible HA par une solution de soude NaOH de pH = 12,7. Le point d'équivalence est obtenu pour un volume (V_e = 8 mL) de NaOH.

1- Calculer la concentration initiale C_a de l'acide HA.

2- Calculer le pK_a et le pH initial de cet acide, sachant que son facteur de dissociation I = 1,58 10⁻³. Justifier l'expression utilisée pour le calcul du pH.

3- Calculer les valeurs du pH :

a- au point d'équivalence.

b- pour un volume de soude V = 4 mL. Que peut-on conclure ?

Réponses

1. Concentration initiale C_a de l'acide HA

À l'équivalence :

$$n_{\text{acide}} = n_{\text{base}} \Rightarrow C_a \cdot V_a = C_b \cdot V_b.$$

- C_b (NaOH) se calcule à partir du pH = 12,7 :

$$\text{pOH} = 14 - 12.7 = 1.3 \Rightarrow [\text{OH}^-] = 10^{-1.3} \approx 0.05$$

- En remplaçant :

$$Ca \cdot 40 \text{ mL} = 0.05 \text{ M} \cdot 8 \text{ mL} \Rightarrow Ca = 0.05 \times 8 / 40 = 0.01 \text{ M}.$$

2. Calcul du pKa et du pH initial

- Degré de dissociation $\alpha = 1.58 \times 10^{-3}$:

$$\alpha = \sqrt{\frac{Ka}{Ca}}$$

$$Ka = \alpha^2 \cdot Ca = (1.58 \times 10^{-3})^2 \times 0.01 = 2.5 \times 10^{-8}.$$

$$pKa = -\log(Ka) \approx 7.6.$$

$$\text{pH initial : } [H^+] = \sqrt{Ka \times Ca} = \sqrt{2.5 \times 10^{-8} \times 0.01} = 1.58 \times 10^{-5} \text{ M}$$

$$pH = -\log(1.58 \times 10^{-5}) \approx 4.8$$

3. Calcul des valeurs du pH

a. Au point d'équivalence

Tous les HA sont neutralisés en A^- , de concentration :

$$[A^-] = \frac{0.01 \times 40}{40+8} \approx 0.0083 \text{ M}$$

$$\text{Hydrolyse de } A^- \left(K_b = \frac{K_e}{K_a} = \frac{10^{-14}}{2.5 \times 10^{-8}} = 4 \times 10^{-7} \right)$$

$$[OH^-] = \sqrt{K_b \times [A^-]} = \sqrt{4 \times 10^{-7} \times 0.0083} \approx 5.77 \times 10^{-5} \text{ M}$$

$$pOH = -\log(5.77 \times 10^{-5}) \approx 4.24 \Rightarrow pH = 14 - 4.24 = 9.76.$$

b. Pour $V = 4 \text{ mL}$ de NaOH

- A mi-équivalence ($V = \frac{V_e}{2}$), le pH est égale au pKa

$$pH = pKa = 7.6$$

Conclusion A mi-titrage, on est dans la zone tampon, ou $pH = pKa$, confirmant le caractère faible de l'acide

Chapitre 5 : RÉACTIONS DE PRÉCIPITATIONS

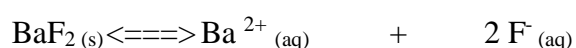
Jusqu'à présent lors de l'étude des réactions complètement réversibles principalement les réactions à l'état gazeux. Or, il existe certaine réaction d'équilibres hétérogènes impliquant des sels très peu solubles. Lorsqu'un sel peu soluble est produit, il y aura apparition d'un équilibre entre le sel précipité solide et les ions dans la solution. Le présent chapitre nous permettra d'étudier plusieurs de ces réactions d'équilibre entre un solide et ses ions constituants en solution aqueuse.

5.1. Constante d'équilibre K_{ps}

Lors de la neutralisation de l'hydroxyde de barium par l'acide fluorhydrique il y a production d'un sel peu soluble, le fluorure de barium :



Le BaF_2 étant un sel peu soluble, il précipitera lors de la réaction mais quelques ions Ba^{2+} et F^- demeureront en solution dans l'eau. Quelques molécules de BaF_2 solide passeront en solution alors que quelques ions Ba^{2+} et F^- recristalliseront pour reformer BaF_2 solide. Lorsque les vitesses de solubilisation et de dissolution de BaF_2 seront égales, alors il y aura équilibre dynamique selon la réaction :



La constante d'équilibre de cette réaction est appelée produit de solubilité (K_{ps}) et est caractéristique du solide étudié et sa valeur ne dépend que de la température. Ici,

$$K_{\text{eq}} = \frac{[\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{F}^-]^2}{[\text{BaF}_{2(\text{s})}]} \quad \text{et} \quad K_{\text{ps}} = [\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{F}^-]^2$$

Comme nous l'avons vu lors de l'étude des réactions d'équilibre, on n'inclura pas la concentration d'un solide dans l'expression mathématique de la constante d'équilibre. Il s'agit donc d'une réaction d'équilibre où seul la concentration des ions en solution permet de calculer la valeur du produit de solubilité (K_{ps}). L'expression du K_{ps} est valide seulement pour des valeurs de concentration très petites, donc pour des solides peu solubles. On ne donne pas de valeur de K_{ps} pour des sels solubles comme NaCl , KCl , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, etc.....

Le tableau suivant montre les valeurs de K_{ps} pour plusieurs solides à 25°C dans l'eau pure :

Composés	K_{ps}	Valeur
AgBr	$[\text{Ag}^+][\text{Br}^-]$	7.70×10^{-13}
AgBrO_3	$[\text{Ag}^+][\text{BrO}_3^-]$	5.77×10^{-5}
AgCl	$[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$	1.56×10^{-10}

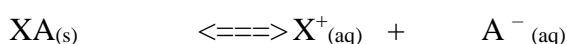
AgI	$[Ag^+][I^-]$	8.31×10^{-17}
Ag ₂ CrO ₄	$[Ag^+]^2[CrO_4^{2-}]$	9.00×10^{-12}
Ag ₂ S	$[Ag^+]^2[S^{2-}]$	7.00×10^{-50}
Al(OH) ₃	$[Al^{+3}][OH^-]^3$	3.70×10^{-15}
BaF ₂	$[Ba^{+2}][F^-]^2$	1.70×10^{-6}
BaSO ₄	$[Ba^{+2}][SO_4^{2-}]$	1.08×10^{-10}
CaF ₂	$[Ca^{+2}][F^-]^2$	3.95×10^{-11}
CaSO ₄	$[Ca^{+2}][SO_4^{2-}]$	1.95×10^{-4}
Ca ₃ (PO ₄) ₂	$[Ca^{+2}]^3[PO_4^{2-}]^2$	2.00×10^{-29}
CdS	$[Cd^{+2}][S^{2-}]$	3.60×10^{-29}
CoS	$[Co^{+2}][S^{2-}]$	3.00×10^{-26}
Fe(OH) ₂	$[Fe^{+2}]^2[OH^-]^2$	8.00×10^{-16}
Fe(OH) ₃	$[Fe^{+2}]^2[OH^-]^3$	6.00×10^{-38}
FeS	$[Fe^{+2}][S^{2-}]$	3.70×10^{-19}
MnS	$[Mn^{+2}]^2[S^{2-}]$	1.40×10^{-15}
NiS	$[Ni^{+2}]^2[S^{2-}]$	1.40×10^{-24}
PbCrO ₄	$[Pb^{2+}][CrO_4^{2-}]$	4.00×10^{-14}
PbF ₂	$[Pb^{+2}][F^-]^2$	3.60×10^{-8}
PbI ₂	$[Pb^{+2}][I^-]^2$	1.39×10^{-8}
PbSO ₄	$[Pb^{2+}][SO_4^{2-}]$	1.06×10^{-8}

Comme dans l'étude des constantes d'équilibre, chaque Kps aura ses propres unités qui dépendent de l'expression mathématique pour calculer Kps. Dans les calculs, on omet souvent

d'indiquer ces unités mais l'étudiant devrait toujours être capable de déterminer les unités de K_{ps} et d'effectuer les calculs avec ces unités.

5.2. Solutions saturées, insaturées, sursaturées et k_{ps}

Soit un solide peu soluble de forme XA , lorsque les concentrations à l'équilibre de chacun des ions vérifient exactement la valeur de K_{ps} , on dira alors que la solution est saturée. En effet, lorsque le solide est en équilibre avec ses ions constituants, on ne peut augmenter la concentration des ions sans déplacer l'équilibre vers la formation du solide (principe de Le Chatelier), donc on ne peut dissoudre davantage de solide dans la solution, elle est saturée.



Si $[X^+] \cdot [A^-] = K_{ps}$, alors la solution est saturée

Lorsque la valeur des concentrations des ions est telle que leur produit est plus petit que K_{ps} , on dira que la solution est insaturée. On pourrait encore augmenter la concentration des ions (donc dissoudre plus de solide) jusqu'à ce que les concentrations vérifient exactement la valeur de K_{ps} .

Si $[X^+] \cdot [A^-] < K_{ps}$, alors la solution est insaturée

Lorsque la valeur des concentrations des ions est telle que leur produit est plus grand que K_{ps} , on dira que la solution est sursaturée. Il s'agit alors d'un équilibre instable qui est obtenu par des procédés de chauffage, de dissolution et de refroidissement très lent et difficiles à réaliser. La précipitation du solide est amorcée spontanément par un choc ou la présence d'une impureté dans la solution sursaturée.

Si $[X^+] \cdot [A^-] > K_{ps}$, alors la solution est sursaturée

Note : À une température donnée, on définit la solubilité d'un sel comme étant le nombre maximum de moles de ce sel qui peut être dissout dans 1.00 litre. On peut exprimer aussi la solubilité en grammes de soluté dans 100 g de solvant. Ce sel sera donc sous forme de ses ions constituants dans la solution.

Exemple d'application

1 : Calculer le Kps de $\text{Pb}(\text{SCN})_2$ sachant que la solubilité de ce sel est de 0.0020 M.

Solution :

Kps de $\text{Pb}(\text{SCN})_2$ sera calculé à partir de la concentration molaire du plomb et de l'ion cyanate dans la solution, soit :

$$K_{ps} = [\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{SCN}^-]^2$$

Sachant que l'on peut dissoudre 0.0020 M de ce sel, et que la réaction de dissociation de ce sel est la suivante :



On peut donc calculer la valeur de Kps :

$$K_{ps} = [\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{SCN}^-]^2$$

$$K_{ps} = 0.002 \cdot (2 \cdot 0.002)^2 = 3.2 \cdot 10^{-8}$$

Suite à un mélange de deux solutions, la concentration en ions Pb^{2+} et en ions SCN^- sont momentanément de 0.0180 M, et de 0.00050 M respectivement. La solution est-elle saturée, insaturée ou sursaturée en $\text{Pb}(\text{SCN})_2$?

On sait que : Si $[\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{SCN}^-]^2 = K_{ps}$, alors la solution est saturée

si $[\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{SCN}^-]^2 < K_{ps}$, alors la solution est insaturée

Si $[\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{SCN}^-]^2 > K_{ps}$, alors la solution est sursaturée

$$\text{Or } [\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{SCN}^-]^2 = (0.0180 \text{ M}) \cdot (0.00050 \text{ M})^2 = 4.5 \times 10^{-9} < K_{ps} (3.20 \times 10^{-8})$$

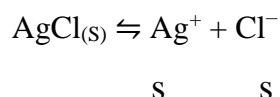
Donc la solution est donc insaturée.

4.3. La solubilité

On appelle solubilité molaire volumique s d'un solide, sa quantité de matière que l'on peut dissoudre dans un litre de solution ($\text{mol} \cdot \ell^{-1}$)

1 : Déterminer la solubilité (s) du chlorure d'argent (AgCl) dans l'eau pure sachant que le pKs de ce sel est de 9.75.

Dans l'eau, le chlorure d'argent se dissocie en ions Ag^+ et Cl^- selon l'équation :



$$K_s = s^2 \Rightarrow s = \sqrt{K_s}: s = 1.33 \cdot 10^{-5} \text{mol} \cdot \ell^{-1}$$

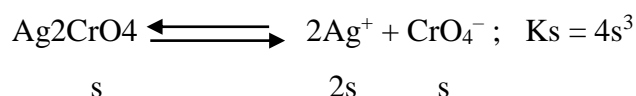
5.4. Application

1. Solubilité et présence d'ions communs

Lorsqu'une solution est saturée en sel peu soluble, les concentrations des ions constitutants seront toujours telles qu'elles vérifieront la valeur de K_{ps} . Si on modifie la concentration d'un des ions, selon Le Chatelier, l'équilibre sera déplacé de telle façon qu'il y aura précipitation du sel jusqu'à ce que les nouvelles concentrations vérifient de nouveau la valeur de K_{ps} (puisque'il s'agit d'une réaction d'équilibre).

Exemple : cas de la solubilité du chromate d'argent.

En solution dans l'eau pure, on a l'équilibre suivant,



Si on rajoute des ions CrO_4^{2-} , par exemple en mettant du K_2CrO_4 dans la solution, cet équilibre sera rompu et le système va réagir de façon à rétablir les conditions d'équilibre, c'est-à-dire en reformant de l' Ag_2CrO_4 . L'addition de CrO_4^{2-} va donc pousser l'équilibre vers la gauche et globalement le résultat sera que **dans ces conditions la solubilité d' Ag_2CrO_4 diminuera**.

Exemple : si on ajoute du K_2CrO_4 à la concentration $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (donc des ions CrO_4^{2-} à la concentration $0,1 \text{ M}$), Ag_2CrO_4 aura une nouvelle solubilité s'

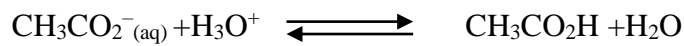
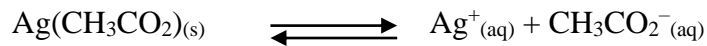
$$[\text{Ag}^+] = 2s' \text{ et } [\text{CrO}_4^{2-}] = s' + 0,1 \quad \rightleftharpoons \quad K_s = (2s')^2 \times (s' + 0,1).$$

2. Influence du pH

Le pH intervient dans la solubilité d'une espèce si les ions OH^- ou H_3O^+ participent directement à l'équilibre, ou influent sur la concentration des espèces qui participent à cet équilibre.

Exemple 1 : cas de l'acétate d'argent

2 équilibres sont à considérer :



Relations:

$$K_s = [\text{Ag}^+][\text{CH}_3\text{CO}_2^-] ; K_a = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{CH}_3\text{CO}_2^-] / [\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]$$

$$s = [\text{Ag}^+] = [\text{CH}_3\text{CO}_2^-] + [\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]$$

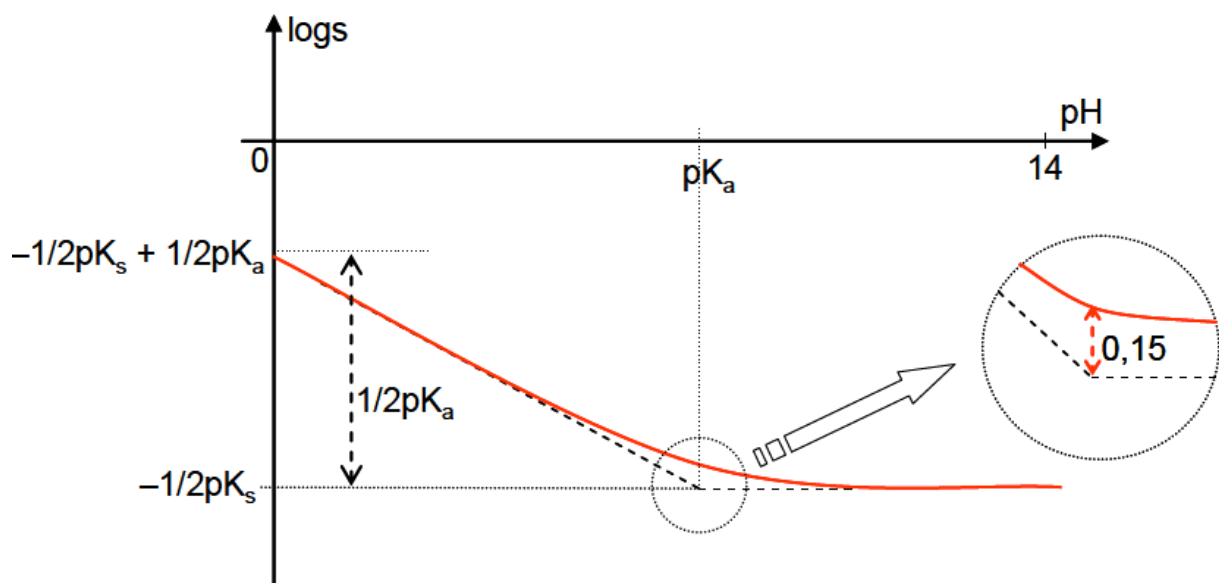
$$\Rightarrow s = [\text{CH}_3\text{CO}_2^-] + ([\text{CH}_3\text{CO}_2^-][\text{H}_3\text{O}^+]/K_a) = [\text{CH}_3\text{CO}_2^-] (1 + [\text{H}_3\text{O}^+]/K_a)$$

$$\Rightarrow [\text{CH}_3\text{CO}_2^-] = s / (1 + [\text{H}_3\text{O}^+]/K_a) \Rightarrow K_s = s \times s / (1 + [\text{H}_3\text{O}^+]/K_a) = s^2 / (1 + [\text{H}_3\text{O}^+]/K_a)$$

$$\Rightarrow s = (K_s \times (1 + [\text{H}_3\text{O}^+] / K_a))^{1/2} ; \text{alors quand pH augmente, } [\text{H}_3\text{O}^+] \text{ diminue ;}$$

$$\Rightarrow s \text{ diminue}$$

Interprétation graphique :



- $\text{pH} > \text{pKa} : [\text{H}_3\text{O}^+]/K_a \ll 1 \Rightarrow s = (K_s)^{1/2} \Rightarrow \log s = -1/2 \text{ pKs}$

- $\text{pH} < \text{pKa} : [\text{H}_3\text{O}^+]/K_a \gg 1 \Rightarrow s = (K_s [\text{H}_3\text{O}^+] / K_a)^{1/2}$

$$\Rightarrow \log s = -1/2 \text{ pKs} - 1/2 \text{ pKa} - 1/2 \text{ pH}$$

- $\text{pH} = \text{pKa} : \text{on est en milieu tampon, donc } [\text{CH}_3\text{CO}_2^-] = [\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]$

$$\Rightarrow K_a = [\text{H}_3\text{O}^+] \quad s = (K_s (1 + ([\text{H}_3\text{O}^+] / K_a))^{1/2} = (K_s (1 + 1))^{1/2} = (2K_s)^{1/2}$$

$$\Rightarrow \log s = -1/2 \text{ pKs} + 1/2 \log 2 \Rightarrow \log s = -1/2 \text{ pKs} + 0.15$$

3. Milieu réactionnel et solubilité

Il est parfois utile d'augmenter la solubilité de certains sels peu solubles et il existe plusieurs façons d'y parvenir. Parmi les façons les plus simples et les plus utilisées, mentionnons :

- augmentation de la température (puisque la solubilité des solides augmente généralement avec une élévation de la température)
- acidification de la solution (l'anion du solide peu soluble est souvent une base qu'on peut neutraliser à l'aide d'un acide)
- neutralisation d'un acide ou d'une base produit par la dissolution du sel peu soluble.

Exercices

Exercice 1

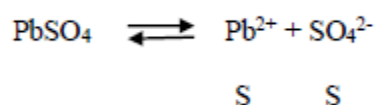
Le produit de solubilité du sulfate de plomb PbSO_4 est de $1,8 \cdot 10^{-8}$. Calculer sa solubilité dans

1. L'eau
2. Une solution de nitrate de plomb $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 0,1 mol/L.
3. une solution de sulfate de sodium Na_2SO_4 10^{-3} mol/L.

Réponse

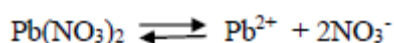
Calcule de produit de solubilité sans tenir compte de la force ionique:

1. La solubilité dans l'eau :



$$K_s = S^2 \text{ donc } S = \sqrt{K_s} = 1,34 \times 10^{-4} \text{ mol/L. } S = 1,34 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L.}$$

2. La solubilité dans $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 10^{-1} M:

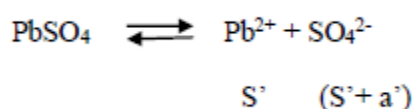


$[\text{Pb}^{2+}] = S + [\text{Pb}(\text{NO}_3)_2]$ donc $K_s = (S+a) \cdot S$ telle que a est la concentration de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$

$$K_s = [\text{Pb}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] \quad S \ll a$$

$$S = 1,8 \times 10^{-8} / 0,1 = 1,8 \times 10^{-7} \text{ M.} \quad \mathbf{S = 1,8 \times 10^{-7} \text{ M.}}$$

3. La solubilité dans Na_2SO_4 10^{-3} M:



$$K_s = [\text{Pb}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = S' \times (S' + a')$$

Telle que (a') est la concentration de Na_2SO_4 et $S' \ll a'$

$$S' = K_s / a' = 1,8 \times 10^{-5} \text{ M.}$$

Exercice 2

Soit une solution de sulfate de sodium 0,1 mol L^{-1} à laquelle on ajoute du sulfate de strontium solide.

- Déterminer la solubilité de SrSO_4 dans cette solution. $\text{p}K_s(\text{SrSO}_4) = 6,55$
- La comparer à la solubilité dans l'eau pure.

Réponses

réactions chimiques: $\text{Na}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2 \text{Na}^+ + \text{SO}_4^{2-}$

SrSO_4 solide en équilibre avec $\text{Sr}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$

$$s = [\text{Sr}^{2+}] \dots K_s = [\text{Sr}^{2+}] [\text{SO}_4^{2-}] = s(s + 0,1) = 2,818 \cdot 10^{-7}$$

La résolution de l'équation du second degré donne $s = 2,8 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$

Dans l'eau pur la solubilité serait : $s^2 = 2,818 \cdot 10^{-7}$

$$s = 5,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}.$$

Exercice 3

On souhaite de mesurer la solubilité du sel dans l'eau. Pour cela, elle a préparé un verre contenant un volume $V = 150 \text{ mL}$ d'eau. Petit à petit, en agitant entre chaque ajout, elle a réussi à y dissoudre une masse $m = 53,7 \text{ g}$ de sel. L'ajout de sel suivant qu'elle a fait ne s'est pas dissout.

4. Détermine par le calcul la solubilité du sel dans l'eau en g/L.

Réponse

1. La solubilité s'exprime en g/L, or ici on a $m = 53,7 \text{ g}$ et $V = 150 \text{ mL}$.

Il faut donc convertir les unités de volume :

$$V = 150 \text{ mL soit } V = 0,150 \text{ L}.$$

2. La solubilité correspond à la masse en grammes de soluté dissoute dans un litre de solution, la masse et le volume sont donc proportionnels.

3. Calcul de la masse m' de soluté dissoute dans 1 L de solution :

$$m' = 53,7 \times 1 / 0,15$$

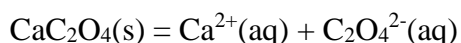
$$m' = 358 \text{ g}.$$

4. La solubilité du sel dans l'eau est donc de 358 g/L .

Exercice 4 : Le produit de solubilité de l'oxalate de calcium CaC_2O_4 est de $3,6 \cdot 10^{-9}$.

1. Quel est le volume minimal d'eau pour dissoudre un calcul rénal (oxalate de calcium presque pur) de masse $0,768 \text{ g}$?

Réponse



$$K_s = [\text{Ca}^{2+}] [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = s^2$$

$$s = \sqrt{K_s} = 6 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$M \text{ CaC}_2\text{O}_4 = 40 + 2 \cdot 12 + 4 \cdot 16 = 128 \text{ g.mol}^{-1}$$

$$s = 7,68 \cdot 10^{-3} \text{ g.L}^{-1}$$

Il faut donc 100 litre d'eau pour dissoudre le calcul.

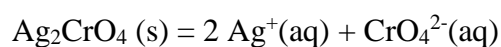
Exercice 5:

La solubilité de Ag_2CrO_4 ($M=332 \text{ g mol}^{-1}$) est de 0,024 g/l.

1. Calculer K_s .
2. Calculer sa solubilité dans AgNO_3 0,01 M.

Réponse

1. Solubilité dans l'eau pure

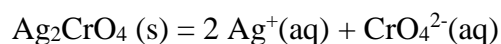


$$K_s = [\text{Ag}^+]^2 [\text{CrO}_4^{2-}] = 4 s^3$$

$$s = 7,229 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$K_s = 1,51 \cdot 10^{-12}$$

2. Solubilité dans AgNO_3 0,01 mol.L⁻¹.



	$\text{Ag}_2\text{CrO}_4 (\text{s})$	$\text{Ag}^+(\text{aq})$	$\text{CrO}_4^{2-}(\text{aq})$
Etat Initial	s	0,01	0
Etat Final	0	0,01 + s	s

$$K_s = [\text{Ag}^+]^2 [\text{CrO}_4^{2-}] = (0,01 + s)^2 s$$

L'équation à résoudre étant du troisième degré, on peut chercher à simplifier un peu le problème. $\text{Ag}_2\text{CrO}_4 (\text{s})$ étant très peu soluble dans l'eau pure il le sera encore moins en présence d' AgNO_3 par effet d'ion commun. On doit donc pouvoir a priori négliger s devant 0,01.

$$K_s = (0,01)^2 s = 10^{-4} s$$

$$S = 10^4 K_s = 1,51 \cdot 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$$

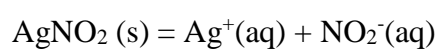
Exercice 6 :

Le produit de solubilité de AgNO_2 est $K_s = 7,23 \cdot 10^{-4}$

1. Quelle est la solubilité de ce sel dans l'eau pure ?
2. Quelle est la solubilité de ce sel dans une solution 0,0118 M de nitrate d'argent (sel totalement soluble) ? Conclusion ?

Réponse

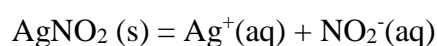
Solubilité dans l'eau pure :



$$K_s = [\text{Ag}^+] [\text{NO}_2^-] = s^2$$

$$S = \sqrt{K_s} = 0,08503 \text{ mol.L}^{-1}$$

Solubilité dans AgNO_3 0,0118 mol.L⁻¹.



	$\text{AgNO}_2 (\text{s})$	$\text{Ag}^+(\text{aq})$	$\text{NO}_2^-(\text{aq})$
Etat Initial	s	0,0118	0
Etat Final	0	0,0118 + s	s

$$K_s = [\text{Ag}^+] [\text{NO}_2^-] = (0,0118 + s) s = s^2 + 0,0118 s$$

$$s^2 + 0,0118 s - 7,23 \cdot 10^{-4} = 0$$

$$s = 0,02163 \text{ mol.L}^{-1}$$

La solubilité est plus faible que dans l'eau pure, c'est l'effet d'ion commun.

Références

<https://books.google.fr/books..>

<http://bv.alloprof.qc.ca/chimie/l'equilibre-chimique>

<http://cpge->

[casablanca.hautetfort.com/files/saidELFILALI/cours/CHIMIE%20DES%20SOLUTIONS%20MPSI. pdf](http://casablanca.hautetfort.com/files/saidELFILALI/cours/CHIMIE%20DES%20SOLUTIONS%20MPSI.pdf)

<http://www.lachimie.fr/solutions/oxydoreduction/equation-nernst.php>

(http://wwwedu.ge.ch/po/claparede/ph7/3_mesurer_pH.html)

<https://www.google.fr/#q=mesure+de+pH>

<http://marsal.univ-tln.fr/pHdos/pHdos4/phsolac4.htm#courbesdosage>

<http://www.sosdevoirs.org/fiches/sciences/niveau-intermediaire-superieur/chimie/les-reactions-chimiques/equilibrage-des-equations-d-oxydoreduction-en>.

<http://snvcours.blogspot.fr/2014/06/les-equilibres-chimiques-equilibres.html> chapitre 01

[http://cpgecasablanca.hautetfort.com/files/saidELFILALI/cours/CHIMIE%20DES%20SOLUTIONS%20MPSI. pdf](http://cpgecasablanca.hautetfort.com/files/saidELFILALI/cours/CHIMIE%20DES%20SOLUTIONS%20MPSI.pdf)

B. Fosset, J. Baudin, F. Lahit  , V. Prévost ; Chimie 2eme édition PC ; Dunod; 2006.

B. Dubois ; Collection de Chimie 1er cycle du concept à l'application; Ellipses; 1997.

http://www.google.fr/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&frm=1&source=web&cd=10&ved=0CFsQFjAJ&url=http%3A%2F%2Fwww.cmontmorency.qc.ca%2F~reneg%2Fsoins%2FChap%25204_KPs.doc&ei=dxVLVYqeLoPXUbSCgYgO&usg=AFQjCNG9six-3G9ctSJDQeUFFQ2S87CQLQ&bvm=bv.92765956,d.d24.

C. Buess-Herman, J. Dauchot et T. Doneux; Chimie Analytique; De Boeck Supérieur; 2012.

A. Durupthy, J. Estienne, M. Giacino, A. Jaubert, C. Mesnil, C. Fournes, T. Zobirt ; Chimie 1er année PC; Hachette ; 2010.