

UNIVERSITE CHOUAIB DOUKKALI
FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE CHIMIE

MODULE
CHIMIE GENERALE - 2
Elément
Chimie en solution

COURS

CHIMIE DES SOLUTIONS AQUEUSES

FILIERE : SMPC2

Pr. W. QAFSAOUI
Pr. I.T. LANÇAR

2012 - 2013

SOMMAIRE

CHAPITRE I : Réactions acido- basiques

CHAPITRE II : Réactions de précipitation

CHAPITRE III : Réactions d'oxydo-réduction

CHAPITRE I

REACTIONS ACIDO - BASIQUES

I - RAPPELS ET DEFINITIONS

I-1- Dissociation des électrolytes

La dissolution de certaines substances (solutés) telles que les acides et les bases dans l'eau donne lieu à des ions positifs (cations) et des ions négatifs (anions). Ces substances sont appelées des électrolytes et leur solution conduit mieux l'électricité que le solvant pur qui est l'eau en chimie des solutions.



I-2- Coefficient de dissociation

Suivant l'électrolyte considéré, la dissociation ionique est plus ou moins marquée. Le coefficient de dissociation représente le degré d'ionisation de l'électrolyte. On le note α et il est désigné par :

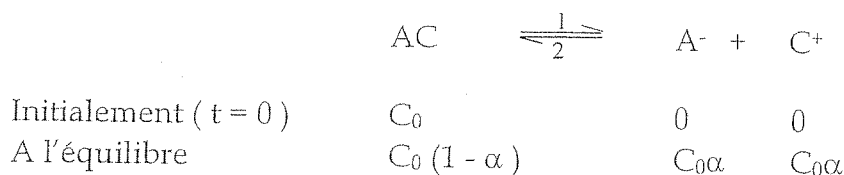
$$\alpha = \frac{\text{nombre de moles dissociées}}{\text{nombre de moles initiales}}$$

- Si $\alpha = 1$, la dissociation est totale. L'électrolyte est fort.
- Si $\alpha < 1$, la dissociation est partielle. L'électrolyte est faible.

Remarque : si α est voisin de 1, l'électrolyte est considéré comme fort.

I-3- Application de la loi d'action de masse

On se limite aux solutions diluées. Les activités sont assimilées aux concentrations molaires. Soit un électrolyte AC qui se dissocie partiellement selon l'équation bilan :



$$K_c = \frac{[\text{A}^-]_{\text{éq}} [\text{C}^+]_{\text{éq}}}{[\text{AC}]_{\text{éq}}} = \frac{(C_0\alpha)^2}{C_0(1 - \alpha)}$$

On obtient:

$$K_c = \frac{C_0\alpha^2}{(1 - \alpha)}$$

Loi de dilution d'Ostwald

Cette relation montre que lorsque C_0 diminue α augmente. A la limite, pour une très grande dilution, c'est-à-dire lorsque C_0 tend vers zéro, α tend vers 1, impliquant une dissociation forte de l'électrolyte.

I-4- Couple acide - base

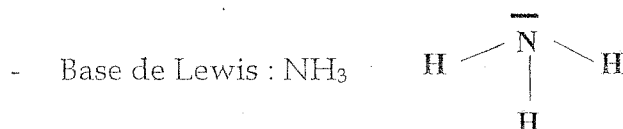
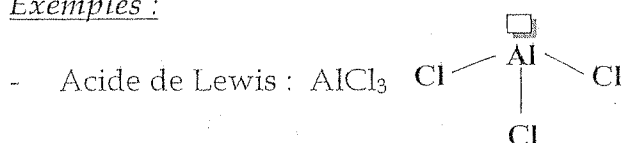
I-4-1- Le concept acide - base

Il existe trois théories pour définir un couple acide- base : la théorie d'Arrhenius (1887), la théorie de Brönsted et Lowry (1923) et la théorie de Lewis complétée par Pearson (1963).

Selon la théorie d'Arrhenius, un acide est un électrolyte libérant des protons H^+ en solution aqueuse, une base libère des ions hydroxydes OH^- .

Pour la théorie de Lewis, un acide est un corps susceptible de capter des électrons (souvent un doublet) alors qu'une base est susceptible de céder des électrons (doublet).

Exemples :

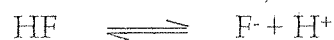


La théorie de Brönsted, que nous adoptons dans ce cours, définit un acide comme une espèce capable de libérer un proton alors que la base peut capter un proton H^+ . Cette théorie permet de concevoir la notion de couple acide- base.

A tout acide, il correspond, par conséquent, une base conjuguée et réciproquement. On définit un couple acide base par la relation : $\text{Acide} \rightleftharpoons \text{base} + H^+$

Exemples :

- L'ion fluorure F^- , est une base. C'est la forme conjuguée de l'acide HF/F^- :



- L'acide nitrique HNO_3 a pour base conjuguée l'ion nitrate NO_3^- :



- Le cation ammonium NH_4^+ est un acide dont la base conjuguée est l'ammoniac NH_3 dans le couple NH_4^+/NH_3 :



I-4-2- Notion d'échange protonique

Pour un acide AH dans l'eau :



Cette réaction met en jeu les couples : AH/A^- et $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$

- couple AH/A^- : AH l'acide et A^- sa base conjuguée
- couple $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$: H_3O^+ acide et H_2O sa base conjuguée.

De même, l'eau joue le rôle d'acide vis-à-vis des bases.



Cette réaction met en jeu les couples : BH^+/B et $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$

L'eau peut à la fois jouer le rôle d'un acide et d'une base.



Cet équilibre correspond à la dissociation ionique de l'eau.



La loi d'action de masse s'écrit :

$$K_T = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]^2}$$

$[\text{H}_2\text{O}] = \text{cte.}$ car l'équilibre est fortement déplacé dans le sens gauche (2).

On définit $K_T = K_e = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$

K_e : constante d'ionisation ou produit ionique ne dépend que de T.

A $T = 25^\circ\text{C}$ et $P = 1 \text{ atm}$, $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7} \text{ mol/l}$. $K_e = 10^{-14}$.

II - FORCES RELATIVES DES ACIDES ET DES BASES

Un électrolyte (acide, base) faible est une substance dont la dissociation en solution aqueuse n'est pas totale.

II-1- acide faible

La présence d'un acide faible AH dans l'eau libère des ions A^- et H_3O^+ selon l'équilibre suivant :



La loi d'action de masse peut s'écrire (solution diluée)

$$K_T = \frac{[\text{A}^-]_{\text{eq}} [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}}{[\text{AH}]_{\text{eq}} [\text{H}_2\text{O}]_{\text{eq}}}$$

Solution diluée $[\text{H}_2\text{O}] = \text{cte.}$ Ce qui permet d'écrire :

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

La constante d'équilibre K_a est appelée constante d'acidité.

K_a ne dépend que de la température et permet de mesurer la force de l'acide AH.

On définit : $pK_a = -\log K_a$

La force de l'acide est élevée si la valeur de son K_a est grande et celle de son pK_a est faible.

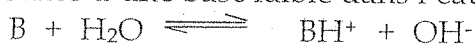
Exemple : En solution aqueuse à 25°C, le couple HF/F⁻ a pour constante d'acidité $K_a = 10^{-3,2}$ ($pK_a = 3,2$) et le couple NH₄⁺/NH₃ a pour constante d'acidité $K_a' = 10^{-9,25}$ ($pK_a' = 9,25$).

HF est donc un acide nettement plus fort que NH₄⁺. Par suite la réaction :

HF + NH₃ ⇌ F⁻ + NH₄⁺ est largement déplacée à droite.

II-2- base faible

La présence d'une base faible dans l'eau conduit à l'équilibre suivant :



La constante de basicité K_b s'écrit :

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

K_b ne dépend que de T. $pK_b = -\log K_b$.

Si K_b est élevée, la force de la base est aussi élevée et le pK_b est faible.

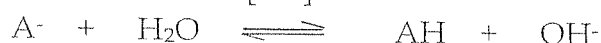
II-3- couple acide - base

A tout acide correspond une base conjuguée et réciproquement.

Soit le couple AH/A⁻ (AH : acide et A⁻ sa base conjuguée).



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



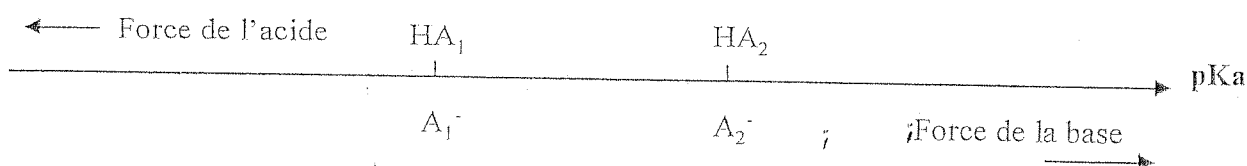
$$K_b = \frac{[AH] [OH^-]}{[A^-]}$$

$K_a K_b = [H_3O^+] [OH^-] = K_e$ d'où $pK_a + pK_b = pK_e$

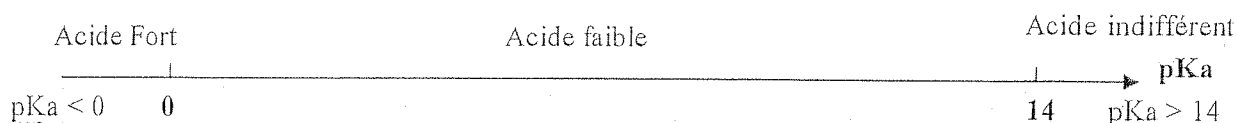
A 25°C et p = 1 atm $K_e = 10^{-14}$ et $pK_e = 14$

Et $pK_a + pK_b = 14$

La connaissance de la constante d'acidité suffit pour caractériser un couple acide/base et permet de différencier ou de comparer la force des acides.

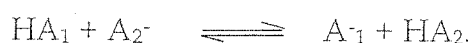


L'acide HA_1 est plus fort que HA_2 alors que la base A_1^- est plus faible que A_2^- .
Ainsi on peut tracer une échelle d'acidité :



III - PREVISION DES REACTIONS ACIDE - BASE

Considérons la réaction entre l'acide d'un couple HA_1/A_1^- et la base d'un couple HA_2/A_2^- :



$$K = \frac{[A_1^-][HA_2]}{[HA_1][A_2^-]}$$

$$\text{Or } K_{a1} = \frac{[A_1^-][H_3O^+]}{[HA_1]}, \quad K_{a2} = \frac{[A_2^-][H_3O^+]}{[HA_2]}$$

$$\frac{K_{a1}}{K_{a2}} = \frac{[A_1^-][HA_2]}{[A_2^-][HA_1]} = K$$

$$\text{d'où } K = \frac{K_{a1}}{K_{a2}}$$

Toute réaction acide base mettant en jeu deux couples, sa constante d'équilibre s'exprime sous la forme d'un rapport de deux K_a .

On montre ainsi que :

$$K = 10^{\Delta pK_a} \text{ avec } \Delta pK_a = pK_{a2} - pK_{a1}$$

Le sens direct est favorisé si K est élevée $K_{a1} > K_{a2}$.

L'équilibre se déplace vers l'acide et la base les plus faibles. (c'est la loi du déplacement de l'équilibre).

IV- CALCUL DU pH D'UNE SOLUTION AQUEUSE

IV-1- Notion de pH

Le pH d'une solution aqueuse est une notion attachée à la concentration des ions H_3O^+ . On définit le pH d'une solution, par le logarithme décimal de l'inverse de la concentration des ions H_3O^+ .

$$pH = \log \frac{1}{[H_3O^+]} = -\log [H_3O^+]$$

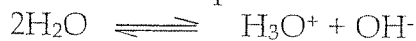
Remarque : On rencontre également l'expression pOH qui se définit par :

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

On rappelle que $K_e = [H_3O^+] [OH^-] = 10^{-14}$

Ce qui donne $pH + pOH = 14$

- Dans le cas de l'eau pure



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

à 25°C $K_e = 10^{-14}$ et $[H_3O^+] = [OH^-] = 10^{-7}$.

Le pH de l'eau pure = 7. pH neutre.

- Dans le cas d'une solution acide



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

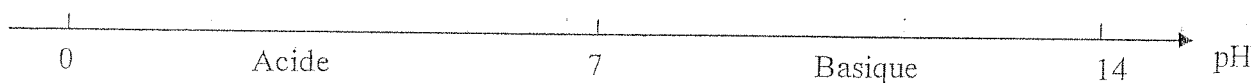
Mais $[H_3O^+] > 10^{-7}$

D'où $pH < 7$ solution acide

- Dans le cas d'une solution basique

$[H_3O^+] < 10^{-7}$

D'où $pH > 7$ solution basique



IV-2- Méthodologie de calcul du pH

Le calcul du pH se ramène à la détermination de la concentration des ions H_3O^+ en solution. Cette dernière est obtenue par la résolution d'un système d'équations mettant en jeu les concentrations des espèces présentes liées par différentes relations telles que la constante d'équilibre, la conservation de la matière, l'électro-neutralité. Cependant, la résolution rigoureuse d'un tel système devient complexe, ce qui nécessite parfois des approximations.

Il est généralement admis, en solution aqueuse, qu'une espèce est négligeable devant une autre espèce lorsque sa concentration est inférieure, ou au plus égale, au dixième de la concentration de cette autre espèce.

Pour tout couple acide base AH/A^- :

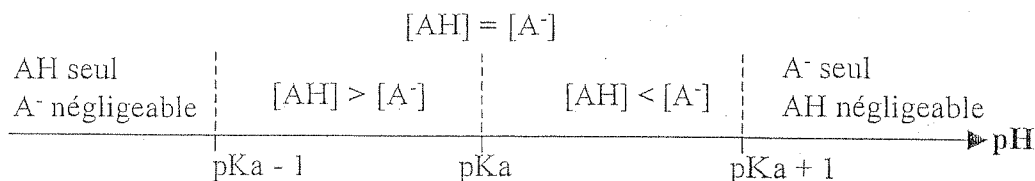
$$pH = pK_a + \log \frac{[A^-]}{[AH]}$$

Si $[AH] = [A^-]$: $pH = pK_a$

Si $[AH] \leq 1/10 [A^-]$: $pH \geq pK_a + 1$

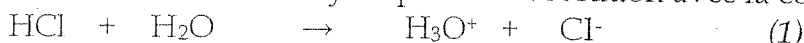
Si $[AH] \geq 10 [A^-]$: $pH \leq pK_a - 1$

Ce qui se résume par le diagramme dit de prédominance :

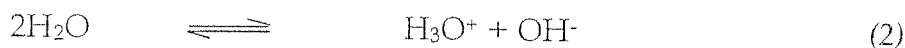


IV-2-1- pH d'une solution d'acide fort

Considérons le cas de l'acide chlorhydrique mis en solution avec la concentration C_a .



HCl est un acide fort, le seul équilibre qu'il convient de considérer est celui de la dissociation ionique de l'eau.



La solution contient les espèces H_3O^+ , Cl^- et OH^- . Le système d'équation contient 3 équations à trois inconnues.

1- Conservation de la matière (C M) :

$$C_a = [\text{HCl}] = [\text{Cl}^-]$$

2- Electroneutralité (E N) :

La solution est électriquement neutre.

$$[\text{Cl}^-] + [\text{OH}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+]$$

3-Produit ionique de l'eau (P.I) :

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

D'après la relation (3) (PI) : $[\text{OH}^-] = \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$

D'après la relation (1) (CM) : $[\text{Cl}^-] = C_a$

On remplace dans la relation (2) :

$$C_a + \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = [\text{H}_3\text{O}^+]$$

ou $[\text{H}_3\text{O}^+]^2 - C_a [\text{H}_3\text{O}^+] - K_e = 0$

La racine positive de cette équation donne :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{C_a + \sqrt{C_a^2 + 4K_e}}{2}$$

Le recours à des approximations permet de simplifier les calculs et d'obtenir des résultats valables expérimentalement. Ainsi, nous voyons apparaître trois cas possibles :

a) La dissociation de l'acide est prépondérante (réaction (1))

Dans ce cas la réaction de dissociation de l'eau (2) est négligeable et $[\text{H}_3\text{O}^+] = C_a$.

D'où : $\text{pH} = -\log C_a$

Validité : On néglige les ions $[\text{H}_3\text{O}^+]_2 = [\text{OH}^-]$ provenant de la réaction (2) devant $[\text{H}_3\text{O}^+]_1 = C_a$, provenant de la réaction (1) ; c'est à dire qu'on néglige $[\text{OH}^-]$ devant

$$Ca = [H_3O^+].$$

La limite correspond à $[OH^-] = \frac{[H_3O^+]}{10}$ Soit $\frac{Ke}{[H_3O^+]} = \frac{[H_3O^+]}{10}$

$$[H_3O^+]^2 = 10 Ke = 10^{-13}$$

$$[H_3O^+] = 10^{-6.5} \approx 3.10^{-7} \text{ mol/l}$$

La relation $pH = -\log Ca$ est valable pour $Ca \geq 10^{-6.5}$

b) La dissociation de l'eau est prépondérante (réaction (2))

Dans le cas où la concentration Ca de l'acide fort est négligeable devant $[H_3O^+]_2$ on a :

$$[H_3O^+] = [H_3O^+]_2 = [OH^-]$$

$$pH = 7$$

Validité : On néglige $[H_3O^+]_1 = Ca$ devant $[H_3O^+]_2 = 10^{-7}$

La limite correspond à $Ca = 10^{-7}/10 = 10^{-8} \text{ mol/l}$

L'approximation est valable pour $Ca \leq 10^{-8} \text{ mol/l}$

c) Les deux réactions rentrent en compétition

Dans ce cas $10^{-8} < Ca < 10^{-6.5}$

La résolution de l'équation du second degré s'impose.

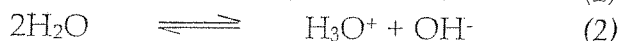
La racine positive de cette équation donne :

$$[H_3O^+] = \frac{Ca + \sqrt{Ca^2 + 4Ke}}{2}$$

IV-2-2- pH d'une solution de base forte

Considérons le cas de la soude NaOH de concentration Cb .

Les réactions mises en jeu :



1- Conservation de la matière (C M) :

$$Cb = [NaOH] = [Na^+]$$

2- Electroneutralité (E N) :

La solution est électriquement neutre.

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

3- Produit ionique de l'eau (P.I) :

$$Ke = [H_3O^+] [OH^-].$$

D'après la relation (3) (PI) : $[H_3O^+] = \frac{Ke}{[OH^-]}$

D'après (1) (CM) : $[Na^+] = Cb$

D'après (2) (EN) : $[OH^-] = Cb + \frac{Ke}{[OH^-]}$

On obtient une équation du second degré :

$$[\text{OH}^-]^2 - C_b [\text{OH}^-] - K_e = 0$$

La résolution de cette équation permet d'obtenir $[\text{OH}^-]$. Cependant, l'utilisation d'approximations judicieuses simplifie les calculs.

Trois cas peuvent se présenter (le raisonnement est identique à celui du cas de l'acide) :

a) la dissociation de la base est prépondérante

$$C_b \geq 10^{-6.5} \quad \text{et} \quad \text{pH} = 14 + \log C_b$$

b) la dissociation de l'eau est prépondérante

$$C_b \leq 10^{-8} \quad \text{et} \quad \text{pH} = 7$$

c) les deux réactions rentrent en compétition

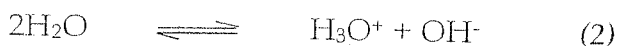
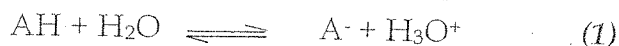
$10^{-8} < C_b < 10^{-6.5}$ pour un tel domaine de concentration, la résolution de l'équation du second degré est nécessaire.

$$\text{On obtient : } [\text{OH}^-] = \frac{C_b + \sqrt{C_b^2 + 4K_e}}{2}$$

Et par la suite, on détermine $[\text{H}_3\text{O}^+]$ et le pH.

IV-2-3- pH d'une solution d'acide faible

Deux équilibres s'établissent simultanément. Celui relatif à l'acide faiblement dissocié et celui relatif à l'eau :



1- Conservation de la matière (C M) :

Si la concentration de l'acide mis dans l'eau est C_a , après dissociation, la concentration de l'acide $[\text{AH}]$ non dissocié et celle des ions A^- sont liées par :

$$C_a = [\text{AH}]_{\text{nd}} + [\text{A}^-]$$

2- Electroneutralité (E N) :

La solution est électriquement neutre.

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

3- La loi d'action de masse relative à la dissociation de l'acide :

$$\text{A l'équilibre : } K_a = \frac{[\text{A}^-] [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{AH}]}$$

4- Produit ionique de l'eau (P.I) :

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

$$\text{D'après (2)} \quad [\text{A}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] - [\text{OH}^-]$$

$$\text{D'après (4)} \quad [\text{A}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] - \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

$$\text{D'après (1)} \quad [\text{AH}]_{\text{nd}} = C_a - [\text{A}^-]$$

$$[AH]_{ind} = Ca - \left([H_3O^+] - \frac{Ke}{[H_3O^+]} \right)$$

On remplace dans (3)

$$K_a = \frac{[H_3O^+] \left([H_3O^+] - [OH^-] \right)}{Ca - \left([H_3O^+] - [OH^-] \right)} \quad (I)$$

Le calcul rigoureux n'est pas simple mais l'utilisation d'approximations convenables conduit aussi bien à des valeurs proches des valeurs expérimentales. Différents cas peuvent être considérés :

a) la dissociation ionique de l'eau est négligeable

La réaction (1), qui est la réaction prépondérante, peut se traduire en fonction du coefficient de dissociation α comme suit :



Ei Ca

Ef Ca(1- α) Ca α Ca α

On note dans ce cas que $[A^-] = [H_3O^+]$

Ka en fonction de α s'écrit:

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

En fonction de $[H_3O^+]$

$$K_a = \frac{[H_3O^+]^2}{Ca - [H_3O^+]} \quad (II)$$

Cette équation peut être obtenue à partir de l'équation (I) en négligeant $[OH^-]$ devant $[H_3O^+]$: $[OH^-] \ll [H_3O^+]$.

On peut distinguer trois cas :

l'acide est très faiblement dissocié : $\alpha \leq 1$

Soit $[H_3O^+] \ll Ca$ et $K_a = \frac{[H_3O^+]^2}{Ca}$ d'où $pH = \frac{1}{2}pK_a - \frac{1}{2}\log Ca$

Validité :

Cette approximation est valable si :

- milieu acide $[H_3O^+] \gg [OH^-]$ Soit $pH \leq 6.5$
- Domaine de AH prédominant. Solution pas trop diluée ($\alpha \leq 0,1$)
 $[AH] \geq 10 [A^-]$

Ce qui donne : $pH \leq pK_a - 1$

Mais comme $pH = \frac{1}{2}pK_a - \frac{1}{2}\log Ca$

En posant $pCa = -\log Ca$, On obtient: $pK_a - pCa \geq 2$

l'acide est fortement dissocié : $\alpha \geq 0,9$

L'acide se comporte comme un acide fort.

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \text{Ca}, \quad \text{pH} = \text{pCa} \quad \text{d'où} \quad \text{pH} = -\log \text{Ca}$$

Validité:

- milieu acide $[\text{H}_3\text{O}^+] \gg [\text{OH}^-]$ Soit $\text{pH} \leq 6.5$
- domaine de A^- prédominant. La solution est assez diluée ($\alpha \geq 0.9$)
 $[\text{A}^-] \geq 10 [\text{AH}]$

Ce qui donne $\text{pH} \geq \text{pKa} + 1$

$$\text{d'où} \quad \text{pKa} - \text{pCa} \leq -1$$

l'acide est partiellement dissocié : $0.1 < \alpha < 0.9$

Validité:

- $\text{pH} \leq 6.5$
- Domaine de coexistence de AH et A^-
 $\text{pKa}-1 < \text{pH} < \text{pKa}+1$

Dans ce cas on doit résoudre l'équation (II).

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

La résolution de cette équation donne:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{-K_a + \sqrt{K_a^2 + 4K_a \text{Ca}}}{2}$$

b) la dissociation ionique de l'eau n'est pas négligeable

Les deux réactions rentrent en jeu.

Notons dans ce cas que le pH est compris entre 6.5 et 7.

Le cas le plus lourd à résoudre correspond à la zone de coexistence de AH et A^- .

Dans ce cas, il est nécessaire de résoudre l'équation (I).

Remarque: Dans le cas des solutions assez diluées, lorsque $\alpha \rightarrow 1$, le problème se ramène à une équation du second degré.

$$\text{En effet: } K_e = [\text{H}_3\text{O}^+] [\text{OH}^-]$$

$$\text{Et} \quad [\text{OH}^-] = ([\text{H}_3\text{O}^+] - \text{Ca} \alpha)$$

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

$$\text{Si } \alpha \rightarrow 1 \quad K_e = [\text{H}_3\text{O}^+] ([\text{H}_3\text{O}^+] - \text{Ca})$$

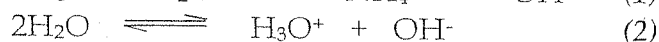
La résolution de cette équation du second degré permet de déterminer le pH et Le coefficient α d'après l'expression de K_a .

Lorsque la concentration de l'acide est très faible, par analogie avec le cas de l'acide fort, la réaction prépondérante est celle correspondant à la réaction de dissociation ionique de l'eau.

$$\text{Dans ce cas } \text{Ca} \leq 10^{-8} \quad \text{et} \quad \text{pH} = 7$$

IV-2-4- pH d'une solution de base faible

Considérons le cas de l'ammoniac de concentration C_b dans l'eau. Les deux équilibres suivants coexistent :



1- Conservation de la matière (C M) :

$$C_b = [\text{NH}_3] + [\text{NH}_4^+].$$

2- Electroneutralité (E N) :

$$[\text{OH}^-] = [\text{NH}_4^+] + [\text{H}_3\text{O}^+].$$

3- La loi d'action de masse relative à la dissociation de la base :

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]}$$

4- Produit ionique de l'eau (P.I) :

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

$$\text{D'après (2)} : [\text{NH}_4^+] = [\text{OH}^-] - [\text{H}_3\text{O}^+].$$

$$\text{D'après (1)} : [\text{NH}_3]_{\text{nd}} = C_b - [\text{NH}_4^+]$$

$$[\text{NH}_3]_{\text{nd}} = C_b + [\text{H}_3\text{O}^+] - [\text{OH}^-]$$

En remplaçant dans (3), il vient :

$$K_b = \frac{[\text{OH}^-]([\text{OH}^-] - [\text{H}_3\text{O}^+])}{C_b - ([\text{OH}^-] - [\text{H}_3\text{O}^+])} \quad (III)$$

Pour simplifier les calculs, on fait appel à des approximations bien appropriées. Le problème est équivalent à celui rencontré dans le cas de l'acide faible en faisant l'analogie entre pH et pOH, H_3O^+ et OH^- de même entre pK_a et pK_b .

Dans la suite de ce paragraphe on remplace la base NH_3 par B alors que NH_4^+ on le notera BH^+ .

a) la dissociation ionique de l'eau est négligeable

La réaction prépondérante étant la réaction (1)

$$[\text{OH}^-] \gg [\text{H}_3\text{O}^+]$$

Par analogie on retrouve : $p\text{OH} \leq 6.5$ et $p\text{H} \geq 7.5$

L'expression de K_b devient :

$$K_b = \frac{[\text{OH}^-]^2}{C_b - [\text{OH}^-]} \quad (IV)$$

la base est très faiblement dissociée : $\alpha \leq 1$

$$\text{Soit } [\text{OH}^-] \ll C_b \quad \text{d'où} \quad K_b = \frac{[\text{OH}^-]^2}{C_b}$$

$$p\text{OH} = \frac{1}{2} pK_b - \frac{1}{2} \log C_b \quad p\text{H} = 7 + \frac{1}{2} pK_a + \frac{1}{2} \log C_b$$

Validité :

Domaine de prédominance de la base B

En fonction du pOH et pKb on montre que : $pOH \leq pKb - 1$

On obtient :

$$pKb - pCb \geq 2$$

la base est fortement dissociée : $\alpha \geq 0,9$

Dans ces conditions la base se comporte comme une base forte :

$$pOH = -\text{Log } Cb$$

$$pH = 14 + \log Cb$$

Validité : Prédominance de BH^+

$$pOH \geq pKb + 1$$

avec $pOH = -\log Cb$

On obtient :

$$pKb - pCb \leq -1$$

la base est partiellement dissociée : $0,1 < \alpha < 0,9$

B et BH^+ coexistent :

$$pKb - 1 < pOH < pKb + 1$$

On doit, dans ces conditions, résoudre l'équation du second degré (IV). On en déduit la concentration des ions OH^- , $[H_3O^+]$ et le pH.

b) la dissociation ionique de l'eau n'est pas négligeable

Il est important de noter, dans ces conditions, que le pOH est compris entre 6.5 et 7 ; c'est à dire que le pH est compris entre 7.5 et 7.

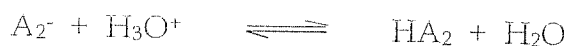
- les deux réaction interviennent.

Sauf cas particulier, on doit résoudre l'équation du 3^{ème} degré III

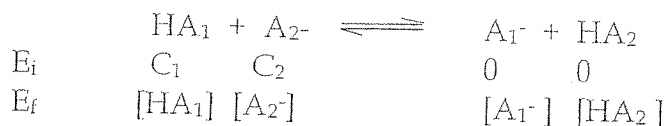
- Si la concentration de la base est faible, $Cb \leq 10^{-8}$, l'eau impose le pH, $pH = 7$.

IV-2-5- pH d'un mélange acide faible - base faible

Considérons deux couples acido-basiques simultanément présents dans une solution aqueuse :



Les deux couples interagissent entre eux en conduisant à l'équilibre suivant :



A tout instant on a : $[A_1^-] = [HA_2]$

$$Ka1 = \frac{[A_1^-][H_3O^+]}{[HA_1]} ; \quad Ka2 = \frac{[A_2^-][H_3O^+]}{[HA_2]}$$

En remplaçant :

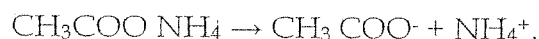
$$\frac{Ka1 [HA_1]}{[H_3O^+]} = \frac{[A_2^-][H_3O^+]}{Ka2}$$

Si en plus $C_1 = C_2$ on a aussi $[HA_1] = [A_2^-]$

Et $Ka1 Ka2 = [H_3O^+]^2$

D'où $pH = \frac{1}{2}(pKa1 + pKa2)$

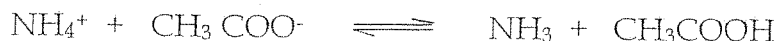
Exemple : mise en solution d'un sel d'acide faible dans l'eau : cas de CH_3COONH_4 .



La présence de NH_4^+ et CH_3COO^- en solution conduit aux équilibres suivants :



Réaction globale :



Initialement: $[CH_3COO^-] = [NH_4^+]$, $C_1 = C_2 = C$

A tout instant $[NH_4^+] = [CH_3COO^-]$ et $[NH_3] = [CH_3COOH]$.

$$pH = \frac{1}{2}(pKa1 + pKa2)$$

IV-2-6- pH d'un mélange d'acides

a) Un des deux acides impose le pH

On rencontre deux cas :

Mélange acide fort -acide faible

Exemple : HCl 0.1 M et CH_3COOH 0.1M ; $pKa = 4.8$

Le pH est imposé par l'acide le plus fort : $pH = -\log C_a = 1$

Ce $pH \ll pKa - 1$. L'acide faible est très faiblement dissocié. La dissociation de CH_3COOH est négligeable.

Deux acides faibles dont l'un est plus fort que l'autre

Lorsque les acides ont des pKa suffisamment différents et que les concentrations sont du même ordre de grandeur on admet que le pH est fixé par l'acide le plus fort.

Exemple : une solution renfermant $\text{HCOOH } 10^{-1} \text{ M}$, $pK_a = 3,7$ et $\text{NH}_4\text{Cl } 10^{-1} \text{ M}$, $pK_a = 9,2$. L'acide Formique HCOOH impose le pH.

En supposant le milieu acide avec une faible dissociation de l'acide on a :

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

$$\text{pH} = 2,35.$$

Pour ce pH l'approximation est vérifiée ($\text{pH} \ll pK_a - 1$). On montre ainsi que NH_4^+ est très faiblement dissocié.

En effet : $2,35 = 9,2 + \log[\text{NH}_3]/[\text{NH}_4^+]$ soit $[\text{NH}_3]/[\text{NH}_4^+] = 10^{-6,8}$. L'acide est très faiblement dissocié.

b) Les deux acides ont des forces voisines

soit un mélange d'acide HA_1 et HA_2 de concentration respective C_1 et C_2 .

On considère que le milieu est acide et qu'on se trouve dans le domaine de pH de prédominance de HA_1 et HA_2 . Les deux acides sont faiblement dissociés.

$$K_{a1} = \frac{[A_1^-][H_3O^+]}{C_1} ; \quad K_{a2} = \frac{[A_2^-][H_3O^+]}{C_2}$$

$$[H_3O^+] = [A_1^-] + [A_2^-]$$

$$K_{a1} C_1 + K_{a2} C_2 = [H_3O^+] ([A_1^-] + [A_2^-])$$

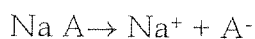
$$\text{D'où } [H_3O^+]^2 = K_{a1} C_1 + K_{a2} C_2$$

On transposera aisément les raisonnements au cas des mélanges de bases.

IV-2-7- pH d'un mélange tampon

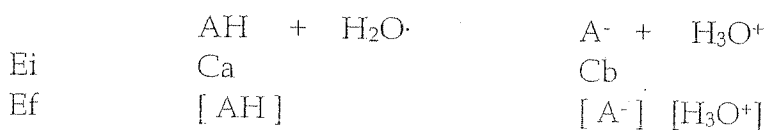
Une solution tampon est un mélange d'acide faible et du sel d'acide (base conjuguée). Son utilisation pratique réside dans sa faible variation de pH par addition d'acide ou de base en faible quantité ou par dilution.

Soit une solution aqueuse contenant initialement l'acide AH de concentration C_a , et sa base conjuguée obtenue par la dissolution d'un sel NaA de concentration C_b .



$$[\text{Na}^+] = C_b$$

Le couple acide - base se trouve en équilibre.



Calculons le pH de la solution:

1- Conservation de la matière (CM) : $[\text{AH}] + [\text{A}^-] = C_a + C_b$

2- Electroneutralité (EN) : $[\text{Na}^+] + [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{A}^-] + [\text{OH}^-]$

3- Equilibre :

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

4- Produit ionique de l'eau : $K_e = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$

$$\text{D'après (2)} : [\text{A}^-] = C_b + [\text{H}_3\text{O}^+] - [\text{OH}^-]$$

D'après (1) : $[AH] = Ca + [OH^-] - [H_3O^+]$

On obtient en remplaçant dans Ka

$$Ka = \frac{[H_3O^+](Cb + [H_3O^+] - [OH^-])}{Ca - ([H_3O^+] - [OH^-])}$$

Approximation :

En général, les solutions tampon ne sont ni trop acides ni trop basiques, ce qui permet de négliger la différence entre les concentrations des ions $[H_3O^+]$ et $[OH^-]$ devant Ca et Cb .

$$Ka = [H_3O^+] \frac{Cb}{Ca} \quad \text{d'où} \quad pH = pKa + \log \frac{Cb}{Ca}$$

On définit le pouvoir tampon par $\tau = \Delta n / \Delta pH$

Δn : nombre de mole d'ions H_3O^+ ou OH^- ajouté.

ΔpH : variation du pH correspondant.

V - TITRAGE ACIDE - BASE

Lorsqu'on mélange une solution acide avec une solution basique, les ions H_3O^+ provenant de l'acide et les ions OH^- provenant de la base interagissent entre eux.



La réaction qui se produit est un déplacement de l'équilibre de dissociation ionique de l'eau, ce qui entraîne une variation du pH.

Lors de l'addition d'un volume donné de l'acide à une solution basique ou inversement, l'enregistrement de la variation du pH de la solution en fonction de la quantité de réactif versé, constitue le tracé de la courbe de neutralisation (ou dosage). Différents cas peuvent se présenter selon la force de l'acide et de la base :

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

Exemple du dosage de HCl par NaOH

Imaginons que l'on verse la base de concentration Cb sur l'acide de concentration Ca . La variation du pH serait en fonction du volume de NaOH versé, $pH = f(v)$. Les ions Na^+ et Cl^- sont indifférents.

$$Ca = Na ; Cb = Nb$$

La réaction globale : $H_3O^+ + OH^- \rightarrow 2H_2O.$

Soient na et nb le nombre de mole, respectivement, des ions H_3O^+ et OH^- contenus dans les volumes Va de l'acide et V de la base ajoutée.

$$na = Na.Va.10^{-3}$$

$$nb = Nb.V.10^{-3}$$

On cherche à déterminer le pH de la solution en fonction de V .

- $V = 0$. Avant l'addition de NaOH

Solution d'acide fort : $pH = -\log Ca = -\log Na$

- $V < V_e$. Avant le point d'équivalence ($nb < na$)

L'acide n'est pas encore totalement neutralisé.

$$[H_3O^+] = \frac{na - nb}{V_T} = \frac{na - nb}{(V_a + V) 10^{-3}}$$

$$[H_3O^+] = \frac{NaVa - NbV}{Va + V}$$

$$pH = -\log \frac{NaVa - NbV}{Va + V}$$

- $V = V_e$. Point d'équivalence. $na = nb$

Le point d'équivalence s'appelle aussi la neutralité. Au point d'équivalence tous les ions H_3O^+ libérés par l'acide sont captés par la base.

$$na = nb$$

$$Na Va = NbV$$

Puisque $V = V_e$ on a $Na Va = NbV_e$

Toutefois, l'équilibre de dissociation ionique de l'eau répond à la loi d'action de masse.

$$K_e = [H_3O^+] [OH^-] = 10^{-14}$$

$$\text{Or } [H_3O^+] = [OH^-] = 10^{-7}$$

$$\text{D'où } pH = 7$$

- $V > V_e$. La base est en excès. $nb > na$

$$[OH^-] = \frac{nb - na}{(Va + V) 10^{-3}} = \frac{NbV - NaVa}{Va + V}$$

La solution contient la base forte

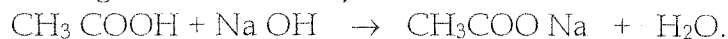
$$pH = 14 + \log \frac{NbV - NaVa}{Va + V}$$

On peut ainsi représenter le pH en fonction du volume de la base ajoutée.

Un raisonnement identique s'applique aussi au dosage d'une base forte par un acide fort.

V-2- Neutralisation d'un acide faible par une base forte

Exemple du dosage de CH_3COOH par $NaOH$



Soient :

na : nombre de mole de CH_3COOH contenu dans la Solution à doser : $na = NaVa 10^{-3}$

nb : nombre de mole de $NaOH$ contenu dans le volume V Versé : $nb = NbV 10^{-3}$

On détermine le $pH = f(V)_{NaOH}$.

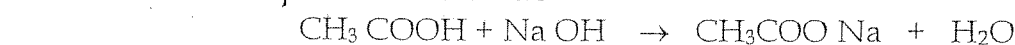
- $V = 0$. Avant l'ajout de $NaOH$

La solution contient l'acide faible CH_3COOH

Le pH est donné par :

$$pH = \frac{1}{2}(pK_a - \log C_a) \quad \text{Avec } C_a = N_a$$

- $V < V_e$. Avant l'équivalence. $n_a > n_b$



Avant réaction n_a n_b

Après Réaction $n_a - n_b$ 0 n_b

La solution contient l'acide faible et sa base conjuguée (mélange tampon)

$$pH = pK_a + \log \frac{C_b}{C_a} \quad \text{d'où} \quad pH = pK_a + \log \frac{NbV}{NaVa - NbV}$$

- $V = V_e$. Le point d'équivalence

$$NaVa = NbVe$$

Tous les ions H_3O^+ libérés par l'acide sont captés par la base. C'est donc la base faible CH_3COO^- qui donne le pH.

$$pH = 7 + \frac{1}{2}pK_a + \frac{1}{2}\log C_b$$

$$pH = 7 + \frac{1}{2}pK_a + \frac{1}{2}\log \frac{NaVa}{Va + V}$$

Remarque : A la demi-équivalence $V = V_e/2$

$$pH = pK_a + \log \frac{NbV}{NaVa - NbV}$$

Sachant que $NaVa = NbVe$

On peut aussi écrire en fonction de V_e :

$$pH = pK_a + \log \frac{NbVe/2}{NbVe - NbVe/2} \quad \text{d'où} \quad pH = pK_a$$

- $V > V_e$. La base est en excès

Après l'équivalence, tout l'acide a donc réagi. L'excès de la base reste en solution.

On est donc en présence de la base forte NaOH en excès et la base faible CH_3COO^- . C'est la base forte qui impose le pH.

$$pH = 14 + \log \frac{NbV - NaVa}{Va + V}$$

Représentation du $pH = f(V)$

Le même raisonnement s'applique au cas du dosage d'une base faible par un acide fort.

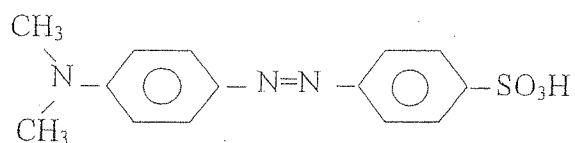
VI - LES INDICATEURS COLORES

Lors du titrage acide-base, il est important de connaître le point d'équivalence le plus exactement possible. Le tracé de la courbe de neutralisation, $pH = f(v)$, peut conduire à la détermination du point d'équivalence. Cependant, la détection du saut de pH peut aussi être faite en ajoutant à la solution un indicateur coloré. Ce composé

présente deux colorations suivant qu'il se trouve sous sa forme acide ou basique. Ces formes dépendent du pH du milieu où il se trouve selon l'équilibre suivant :



Exemple : l'hélianthine (acide diméthylamino-azobenzène sulfonique)



Forme acide : rose pour pH < 3,1

Forme basique : Jaune pour pH > 4,4

A cet équilibre s'applique la relation : $\text{pH} = \text{pKa} + \log \frac{[\text{Ind}^-]}{[\text{HInd}]}$

La coloration de la solution dépend du rapport $[\text{Ind}^-]/[\text{HInd}]$ et donc du pH de la solution du fait que chacune des deux formes a sa propre couleur.

Lors d'un dosage, pour mieux distinguer le changement de couleur, il faut que la concentration de l'espèce prédominante HInd ou Ind⁻ présente une concentration dix fois plus élevée que celle de la forme conjuguée. On ne peut donc que localiser la zone de pH dans laquelle se produit le virage de l'indicateur coloré.

Ainsi pour mieux distinguer C₁ il faut que :

$$\frac{[\text{HInd}]}{[\text{Ind}^-]} > 10 \quad \text{soit} \quad \text{pH} < \text{pKa} - 1$$

De même pour distinguer nettement la couleur C₂, il faut que :

$$\frac{[\text{Ind}^-]}{[\text{HInd}]} > 10 \quad \text{soit} \quad \text{pH} > \text{pKa} + 1$$

La zone de pH dans laquelle se produit le virage de l'indicateur coloré se situe dans l'intervalle pKa-1 et pKa+1.

Exemples d'indicateurs colorés et de leurs zones de virage

Indicateur	pKa	Zone de virage	Changement de couleur	
			HInd	Ind ⁻
Hélianthine	3,6	3,1- 4,4	Rouge	jaune
Rouge de méthyle	5,2	4,4- 6,2	Rouge	jaune
Bleu de bromothymol	7,1	6,2 - 7,6	Jaune	bleu
Phénolphtaléine	9,4	8 - 10	Incolore	rose

Il est donc nécessaire de choisir l'indicateur convenable pour un dosage acide-base. Sa zone de virage doit recouvrir le mieux possible le saut de pH accompagnant le point d'équivalence.

CHAPITRE II

REACTIONS DE PRECIPITATION

I- RELATION ENTRE PRODUIT DE SOLUBILITE ET SOLUBILITE

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

I-1- Définitions

- La solubilité d'une substance est la quantité maximale de cette substance que l'on peut dissoudre dans un volume donné de solvant.
- Une solution dans laquelle la solubilité maximale d'une substance est atteinte est dite : solution saturée. Le système est alors composé de deux phases en équilibre :
 - une phase solide (le soluté non dissout).
 - Une phase liquide contenant du soluté dissout.

De ce fait, l'étude des équilibres dissolution - précipitation est une application directe des lois générales des équilibres

I-2- Produit de solubilité et solubilité

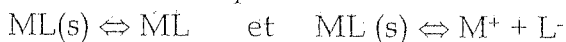
Parmi les complexes se formant entre cations métalliques et ligands anioniques, certains ne portent aucune charge.

Exemples : AgCl ($1\text{Ag}^+ + 1\text{Cl}^-$), BaSO_4 ($1\text{Ba}^{2+} + 1\text{SO}_4^{2-}$), Ag_2CrO_4 ($2\text{Ag}^+ + 1\text{CrO}_4^{2-}$)

L'eau solvatant mal les espèces électriquement neutres, il arrive que ces complexes soient peu solubles. On observe alors la formation de précipités.

Considérons la réaction de formation de complexe : $\text{M}^+ + \text{L}^- \rightleftharpoons \text{ML}$ et supposons ML peu soluble en solution aqueuse. Deux cas peuvent se présenter en pratique :

- la solution est saturée de ML et il y a du ML en excès sous forme de précipité. On a alors les deux équilibres simultanés :



Exemple : $\text{AgCl(s)} \rightleftharpoons \text{AgCl}$ et $\text{AgCl(s)} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{Cl}^-$

L'activité de ML(s) étant égale à 1, l'application de la loi d'action de masse à ces deux équilibres donne :

- Pour le premier : $[\text{ML}] = S_0 = \text{cste}$ (à température donnée). S_0 étant alors la solubilité intrinsèque de ML.

- Pour le second : K_d étant la constante de dissociation du complexe.

$$K_d = \frac{[\text{M}^+][\text{L}^-]}{[\text{ML}]}$$

Des relations précédentes on tire : $[\text{M}^+][\text{L}^-] = K_d S_0 = K_s$.

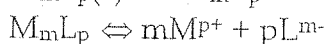
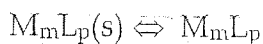
K_s est par définition le produit de solubilité de ML. K_d et S_0 étant généralement petits, K_s l'est a fortiori et on utilise plus commodément $\text{p}K_s = -\log K_s$.

Dans le cas de AgCl on a, ainsi, $\text{p}K_s = 9,72$.

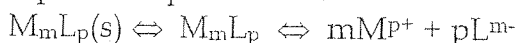
- la solution n'est pas saturée de ML. Dans ce cas $[ML] < S_0$ et par conséquent : $[M^+][L^-] = K_d[ML] < K_s$
Dans ce cas on a nécessairement $[M^+][L^-] \leq K_s$.

Généralisation :

On considère les équilibres :



Equilibres qu'on écrira désormais sous la forme :



La relation du produit de solubilité s'écrit :

$$K_s = [M^{p+}]^m [L^{m-}]^p. \text{ On définit } pK_s = -\log K_s.$$

Exemples :

- pour Ag_2CrO_4 , $K_s = [Ag^+]^2 [CrO_4^{2-}] = 10^{-11,8}$.
- Pour HgI_2 , $K_s = [Hg^{2+}] [I^-]^2 = 10^{-28,3}$.

Quelques ordres de grandeurs à 25°C :

Solide	$AgI_{(s)}$	$AgCl_{(s)}$	$CaCO_{3(s)}$
pK_s	16,1	9,8	8,5
K_s	$7,94 \cdot 10^{-17}$	$1,58 \cdot 10^{-10}$	$5,01 \cdot 10^{-9}$

→ Solubilité croissante

I-3- Conditions de précipitation

Considérons une solution de concentration C_i en ions M^{p+} , on ajoute progressivement dans cette solution l'anion L^{m-} . On distingue alors deux situations :

- la solution reste limpide (pas de précipité), elle n'est donc pas saturée.

Condition de non précipitation : $[M^{p+}]^m [L^{m-}]^p < K_s$

- La solution est saturée, il y a donc formation de précipité.

Condition de précipitation : $[M^{p+}]^m [L^{m-}]^p = K_s$

Domaine d'existence du précipité :

Si l'on se place à la limite de précipitation (le précipité apparaît) on a $[M^{p+}] \approx C_i$.

On a donc $C_i^m [L^{m-}]^p \approx K_s$. On en tire : $[L^{m-}]_{p_{lim}} = K_s / C_i^m$.

Avec $[L^{m-}]_{p_{lim}}$ = concentration limite de L.

Passons aux logarithmes : $-p \log [L^{m-}]_{p_{lim}} = -\log K_s + m \log C_i$.

Si on pose $pL_{lim} = -\log [L^{m-}]_{lim}$, il vient :

$$pL_{lim} = \frac{1}{p} (pK_s + m \log C_i)$$

Le domaine d'existence du précipité s'obtient alors le long d'un axe croissant en $pL = -\log [L^{m-}]$

Domaine d'existence
du précipité

PAS de précipité
 M^{p+} et L^{m-} coexistent



II- ETUDE DE LA SOLUBILITE

Deux cas sont à envisager :

- ML ou M_mL_p est le seul complexe formé et il est peu soluble
- Il existe d'autres complexes, mais porteurs d'une charge électrique, ils sont solubles.

II-1- Cas d'un complexe unique peu soluble

On ne considère que les équilibres de type : $M_mL_p(s) \rightleftharpoons M_mL_p \rightleftharpoons mMP^+ + pL^{m-}$

II-1-1- Apparition du précipité et solubilité

Supposons qu'on ajoute, soit des ions M^{p+} à une solution de L^{m-} jusqu'à apparition du précipité, soit du solide ML dans une solution de L^{m-} jusqu'à saturation. La solubilité totale de M (ou de ML) exprimée en moles de M dissoutes est :

$$S_M = [M^{p+}] + [L^{m-}]$$

La solution étant saturée on a :

$$[ML] = S_0 \text{ et } [M^{p+}] = K_s/[L^{m-}] \text{ Soit :}$$

$$S_M = S_0 + \frac{K_s}{[L^{m-}]}$$

Elle dépend donc de la quantité de L présente initialement en solution.

La solubilité dans l'eau pure est un cas particulier : si on dissout ML dans l'eau pure

$$\text{on a } [M^{p+}] = [L^{m-}] = \sqrt{K_s}$$

S_0 est souvent négligeable devant $[M^{p+}]$. C'est ce que nous admettrons dans la suite.

$$\text{Dans ce cas : } S_M \approx \sqrt{K_s}$$

II-1-2- Précipitation par excès de réactif

Considérons une solution contenant des ions SO_4^{2-} telle que $C_0 = [SO_4^{2-}] = 10^{-3}M$. A cette solution on ajoute progressivement des ions Ba^{2+} .

Le sulfate de baryum ($BaSO_4$, $pK_s = 10$) précipite dès que la concentration introduite est telle que la relation du produit de solubilité est vérifiée, soit $[Ba^{2+}] = K_s/C_0 = 10^{-7}$, c'est-à-dire dès la première goutte de réactif ajouté. La précipitation se poursuit avec l'addition d'ions Ba^{2+} et pour une quantité introduite égale au nombre de moles de SO_4^{2-} initial, la composition de la solution équivaut à une solution saturée de $BaSO_4$ dans l'eau pure. On a alors la solubilité intrinsèque de $BaSO_4$ négligeable :

$$[SO_4^{2-}] = [Ba^{2+}] = \sqrt{K_s} = 10^{-5} = 10^{-2}C_0.$$

On a donc 1% du sulfate initial sous forme de $BaSO_4$ précipité. Pour obtenir une précipitation complète à 0,1% près, soit une concentration résiduelle $[SO_4^{2-}] = 10^{-6} \text{ mol/l}$, il faut : $[Ba^{2+}] = [SO_4^{2-}] = 10^{-4} \text{ mol/l}$.

II-1-3- Effet d'ion commun

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



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

$$s = \sqrt{K_s} = \sqrt{10^{-12,3}} = 7.10^{-7} \text{ mol/l}$$

Si l'on ajoute ou si l'eau contient préalablement $0,1 \text{ mol/l}$ de NaBr, la solubilité s' de AgBr devient :

$$K_s = [\text{Ag}^+] [\text{Br}^-]$$

$$[\text{Ag}^+] = s'$$

$$[\text{Br}^-] = 0,1 + s'$$

$$\Rightarrow K_s = (s') (s' + 0,1)$$

s'^2 négligeable d'où $K_s \approx 0,1 s'$; $s' = 10^{-11,3} \approx 5.10^{-12} \text{ mol/l}$; d'où $s' < s$.

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

II-1-4- Effet du pH sur la solubilité

Le pH peut être un facteur important susceptible de modifier la solubilité d'un sel.

Exemple : cas des hydroxydes métalliques : $\text{M}(\text{OH})_n \rightleftharpoons \text{M}^{n+} + n \text{OH}^-$

$$K_s = [\text{M}^{n+}] [\text{OH}^-]^n$$

$$K_s = s \left(\frac{10^{-14}}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \right)^n$$

$$\text{Log } K_s = \text{log } s + n (-14 + \text{pH})$$

$$\text{Log } s = \text{log } K_s + n (14 - \text{pH})$$

Si pH diminue, s augmente.

On peut ainsi tracer la courbe $s = f(\text{pH})$, ce qui permet de déterminer les domaines de précipitation et de solubilité d'un hydroxyde-donné.

II-1-5- Effet de la température sur la solubilité

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

$$\frac{d(\ln K_s)}{dT} = \frac{\Delta_r H^0}{RT^2}$$

ΔH^0 est l'énergie (enthalpie standard) de la réaction de dissolution.

- Si $\Delta H^0 > 0$: lorsque la température augmente, K_s augmente et la solubilité s augmente. Exemples : CuSO_4 , NaCl , PbCl_2 .
- Si $\Delta H^0 < 0$: lorsque la température augmente, K_s diminue et la solubilité s diminue. Exemple : le calcaire (CaCO_3).

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

II-2- Cas de complexes successifs

Dans le cas de complexes successifs, contrairement au cas précédent, l'introduction de réactif en excès peut induire une augmentation de la solubilité, voire la redissolution complète du précipité.

Solubilité de Ag^+ en milieu chlorure

En milieu chlorure, par suite de la formation de AgCl_2^- , la solubilité de AgCl augmente. En effet, les tables de constantes mentionnent outre le complexe AgCl ($\log \beta_1 = 3,1$) très peu soluble ($\text{p}K_s = 9,72$), le complexe AgCl_2^- ($\log \beta_2 = 5,4$). La forme prédominante en solution est fonction de la concentration en chlorure et on conçoit l'existence d'une variation correspondante de solubilité de l'argent, S_{Ag} donnée par : $S_{\text{Ag}} = [\text{Ag}^+] + [\text{AgCl}] + [\text{AgCl}_2^-]$.

Ainsi, dans une solution de HCl molaire, la solubilité de AgCl est supérieure à celle de l'eau pure par suite de la formation du complexe AgCl_2^- .

Redissolution de HgI_2 dans un excès de I^-

L'addition progressive d'iodure I^- à une solution d'un sel mercurique Hg^{2+} conduit à la précipitation d'iodure mercurique rouge HgI_2 selon la réaction :

$\text{Hg}^{2+} + 2\text{I}^- \rightleftharpoons \text{HgI}_{2(s)}$ puis dans un excès de I^- , on observe la redissolution de $\text{HgI}_{2(s)}$ selon la réaction :

$\text{HgI}_{2(s)} + 2\text{I}^- \rightleftharpoons \text{HgI}_4^{2-}$ et la solution devient incolore.

Table des produits de solubilité mesurés à 25°C

Métal	Composé	Formule	K_s
Aluminium	hydroxyde d'aluminium	$\text{Al}(\text{OH})_3$	3.10^{-34}
Argent	chlorure d'argent	AgCl	$1,82.10^{-10}$
Calcium	carbonate de calcium	CaCO_3 , calcite	$4,5.10^{-9}$
	hydroxyde de calcium	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	$6,5.10^{-6}$
Cuivre(II)	hydroxyde de cuivre(II)	$\text{Cu}(\text{OH})_2$	$4,8.10^{-20}$
Fer(II)	hydroxyde de fer(II)	$\text{Fe}(\text{OH})_2$	$4,1.10^{-15}$
Fer(III)	hydroxyde de fer(III)	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	2.10^{-39}
Magnésium	carbonate de magnésium	MgCO_3	$3,5.10^{-8}$
	hydroxyde de magnésium	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	$7,1.10^{-12}$
Manganèse	sulfure de manganèse	MnS , rose	3.10^{-11}
Mercure(I)	chlorure de mercure(I)	Hg_2Cl_2	$1,2.10^{-18}$
Plomb	chlorure de plomb	PbCl_2	$1,7.10^{-15}$
	chromate de plomb	PbCrO_4	3.10^{-13}
	iodure de plomb	PbI_2	$7,9.10^{-9}$
	sulfate de plomb	PbSO_4	$1,6.10^{-8}$
Zinc	sulfure de zinc	ZnS	2.10^{-25}

CHAPITRE III

REACTIONS D'OXYDO-REDUCTION

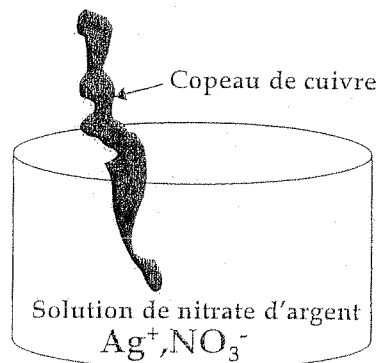
I- LES BASES DE L'OXYDOREDUCTION

I-1- Notion d'oxydoréduction

Les réactions d'oxydoréduction occupent une place importante aussi bien en chimie (corrosion, générateurs électrochimiques...) qu'en biologie (réactions enzymatiques....). Il est donc essentiel de comprendre parfaitement le fonctionnement de telles réactions.

Pour ce faire, raisonnons sur l'expérience suivante :

Plaçons un long copeau de cuivre dans une solution contenant des ions argent.



Très rapidement, la solution devient bleue en raison de la présence en solution d'ions cuivre(II) notés Cu^{2+} et le cuivre se trouve recouvert d'une épaisse couche blanchâtre. Cette expérience montre que deux transformations chimiques se font simultanément :

- le passage en solution d'une partie du cuivre sous forme d'ions Cu^{2+} .
- la transformation des ions argent (I) (Ag^+) en argent métallique (Ag) déposé sur le morceau de cuivre.

Le passage de Cu métallique aux ions Cu^{2+} se fait par perte de deux électrons selon la réaction : $\text{Cu(s)} \rightarrow \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^-$.

Le dépôt d'argent métallique sur le copeau de cuivre se fait selon la réaction : $\text{Ag}^+(\text{aq}) + 1\text{e}^- \rightarrow \text{Ag(s)}$.

Ainsi les transformations observées mettent en jeu un échange d'électrons et la combinaison des deux réactions reflète la réaction chimique observée expérimentalement. Le cuivre métallique perd des électrons qui vont être captés par les ions Ag^+ . La réaction chimique qui a lieu dans le bécher est nommée réaction d'oxydoréduction.

I-2- Etat d'oxydation d'une espèce

L'exemple précédent montre que lors d'une réaction d'oxydoréduction, certaines espèces perdent des électrons tandis que d'autres en gagnent.

I-2-1- Définitions

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

Un réducteur est une espèce susceptible de céder un ou plusieurs électrons.

oxydation et réduction

Une réaction d'oxydoréduction se décompose en deux réactions (ou équilibres) dites électrochimiques dont la forme générale est :

Oxydant + "n" électrons $\Leftrightarrow$ réducteur

De façon condensée : $\text{Ox} + n\bar{e} \Leftrightarrow \text{Red}$

Dans l'exemple précédent : $\text{Ag}^+(\text{aq}) + 1\bar{e} \Leftrightarrow \text{Ag}(\text{s})$

Si l'équation évolue en sens direct (vers la droite), les ions Ag^+ subiront une réduction.

Si l'équation évolue en sens inverse (vers la gauche), l'argent métallique subira une oxydation.

L'oxydant et le réducteur intervenant dans une réaction d'oxydoréduction forment "un couple redox", chacun étant lié à l'autre par un échange d'électrons.

Par convention un couple redox se note de la manière suivante :

forme oxydée / forme réduite

Le couple redox correspondant à la réaction $\text{Ag}^+(\text{aq}) + 1\bar{e} \Leftrightarrow \text{Ag}(\text{s})$ est (Ag^+/Ag).

Celui correspondant à la réaction $\text{Cu}(\text{s}) \Leftrightarrow \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2\bar{e}$ est (Cu^{2+}/Cu).

Cette notation doit être respectée quelque soit le sens d'évolution de la réaction (oxydation ou réduction).

I-2-2- Nombre d'oxydation d'un élément

Dans le but de savoir si une espèce joue le rôle d'oxydant ou de réducteur vis-à-vis d'une autre espèce, il est essentiel de connaître son état d'oxydation. Pour ce faire, il faut déterminer son nombre d'oxydation qui reflète de son état d'oxydation.

Définition : le nombre d'oxydation d'un élément (n.o.) est une grandeur entière positive ou négative et notée en chiffre romains, correspondant à la charge fictive portée par une espèce.

méthode : nombre d'oxydation d'un élément

Déterminons le nombre d'oxydation des éléments qui constituent la molécule d'eau.



L'oxygène, plus électronégatif que l'hydrogène va avoir tendance à attirer à lui les électrons mis en jeu dans chaque liaison. L'oxygène est alors entouré de $8\bar{e}$ tandis que l'hydrogène n'en possède plus. (Les électrons sont toujours mis en commun mais plus proches d'un des éléments).

Oxygène isolé : $6\bar{e}$	}	2 $\bar{e}$ en excès donc : n.o. = -II
Oxygène dans H_2O : $8\bar{e}$		

Hydrogène isolé : $1\bar{e}$
 Hydrogène dans H_2O : $0\bar{e}$ } $1\bar{e}$ en défaut donc : n.o. = +I

a) éléments isolés (atome, ion)

- Le nombre d'oxydation d'un élément isolé sous forme atomique est nul : n.o. = 0.
 En effet, puisqu'il n'est lié à aucun autre atome, le nombre d'électrons qu'il possède reste le même.

Exemples : n.o. (Cu) = 0
 n.o. (Ag) = 0

- Concernant les ions atomiques, leur nombre d'oxydation est égal à la valeur de leur charge.

Exemples : n.o. (Cu^{2+}) = +II
 n.o. (Ag^+) = +I
 n.o. (Cl^-) = -I

b) molécule diatomique homonucléaire

Une molécule diatomique homonucléaire est formée de deux atomes identiques. Ces deux atomes ont donc la même électronégativité et garderont le nombre d'électrons qu'ils possèdent dans leur état isolé. Leur nombre d'oxydation sera nul.

Exemples : molécule de dioxygène O_2 : n.o. (O) = 0
 molécule de dichlore Cl_2 : n.o. (Cl) = 0

c) molécule diatomique hétéronucléaire

Une molécule diatomique hétéronucléaire est constituée de deux atomes de nature différente et donc d'électronégativités différentes. L'un des éléments attirera ainsi à lui les électrons partagés dans la liaison covalente.

méthode : nombre d'oxydation au sein d'un édifice hétéroatomique

Considérons la molécule de chlorure d'hydrogène HCl.



Le chlore est plus électronégatif que l'hydrogène (échelle de Pauling). Il va donc s'entourer de tous les électrons mis en commun dans la liaison.

Ainsi :

Chlore isolé : $7\bar{e}$
 Chlore dans la molécule HCl : $8\bar{e}$ } $1\bar{e}$ en excès : n.o. = -I

Hydrogène isolé : $1\bar{e}$
 Hydrogène dans la molécule HCl : $0\bar{e}$ } $1\bar{e}$ en défaut : n.o. = +I

d) effet polyatomique

Pour connaître l'état d'oxydation d'espèces composant un édifice polyatomique, nous considérons comme fixes les nombres d'oxydation de l'oxygène et de l'hydrogène (-II pour l'oxygène et +I pour l'hydrogène). Les nombre d'oxydation des autres constituants sont alors déterminés par la résolution d'une simple équation.

nombre d'oxydation au sein d'un édifice polyatomique

- Déterminons l'état d'oxydation du chlore dans l'acide perchlorique HClO_4 .

L'ensemble n'est pas chargé, le nombre d'oxydation global de l'édifice est nul. Ainsi la somme de tous les nombres d'oxydation est nulle, soit :

$$\text{n.o.}(\text{H}) + \text{n.o.}(\text{Cl}) + 4 \text{n.o.}(\text{O}) = 0$$

$$(+I) + \text{n.o.}(\text{Cl}) + 4(-II) = 0$$

$$\text{n.o.}(\text{Cl}) = -(+I) - 4(-II) \text{ d'où } \text{n.o.}(\text{Cl}) = +VII$$

Dans l'acide perchlorique, le chlore est à l'état d'oxydation +VII.

- Considérons un édifice polyatomique chargé : $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (ion dichromate) et déterminons l'état d'oxydation du chrome :

$$2 \text{n.o.}(\text{Cr}) + 7 \text{n.o.}(\text{O}) = -II$$

$$2 \text{n.o.}(\text{Cr}) + 7(-II) = -II$$

$$2 \text{n.o.}(\text{Cr}) = -7(-II) - II \text{ d'où } \text{n.o.}(\text{Cr}) = +VI$$

Dans l'ion dichromate, le chrome est à l'état d'oxydation +VI.

e) exceptions

- Dans les peroxydes (composés contenant un pont peroxy "o-o", le nombre d'oxydation de l'oxygène vaut -I. Exemple : H_2O_2 : H-O-O-H

- Dans les hydrures métalliques, le nombre d'oxydation de l'hydrogène vaut -I.

Exemples : LiH, LiAlH_4 , NaBH_4 ,

I-3- Couple oxydant / réducteur

L'état d'oxydation d'une espèce permet de savoir quel composé va jouer le rôle d'oxydant ou de réducteur dans une réaction électrochimique. Il sera alors aisé de savoir quelle espèce sera oxydée et quelle autre sera réduite.

Définition :

Dans un couple redox, le composé chimique de plus grand nombre d'oxydation jouera le rôle d'oxydant. Celui de nombre d'oxydation plus faible sera le réducteur du couple.

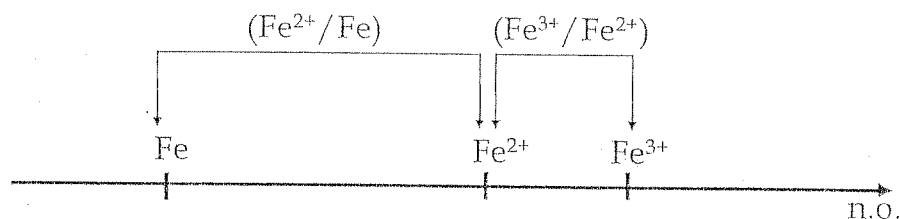
méthode : oxydant et réducteur

Considérons le fer monoatomique. Ce composé existe sous une forme solide (Fe) et sous deux formes ioniques (Fe^{2+} et Fe^{3+}).

On a : $\text{n.o.}(\text{Fe}) = 0$, $\text{n.o.}(\text{Fe}^{2+}) = +II$, $\text{n.o.}(\text{Fe}^{3+}) = +III$

En général, la forme oxydée d'une espèce chimique est toujours associée à sa forme réduite de nombre d'oxydation immédiatement inférieur.

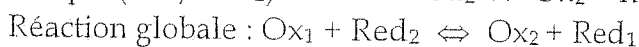
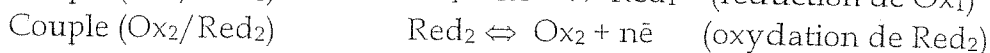
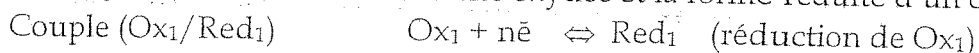
Dans le cas du fer, nous pouvons donc définir deux couples redox (Ox/ Red) :



Cet exemple montre aussi qu'une même espèce peut jouer à la fois le rôle d'oxydant et de réducteur au sein de plusieurs couples redox.

I-4- Comment équilibrer le bilan d'une réaction redox ?

Une réaction d'oxydoréduction peut se décomposer en deux demi-équations, chacune faisant intervenir la forme oxydée et la forme réduite d'un couple redox.

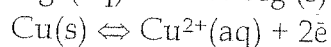


Définition : Une réaction d'oxydoréduction est une réaction chimique qui fait intervenir les formes oxydées (oxydant) et les formes réduites (réducteur) de deux espèces chimiques. Elle est la somme de deux demi-équations (une oxydation, et une réduction). Dans cette réaction, l'échange d'électrons est implicite, c'est-à-dire que les électrons n'apparaissent pas dans le bilan.

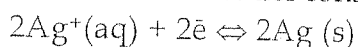
méthode : équilibrer l'équation bilan d'une réaction d'oxydoréduction

Considérons les couples redox mis en jeu dans le premier exemple de ce chapitre : (Ag⁺/ Ag) et (Cu²⁺/ Cu).

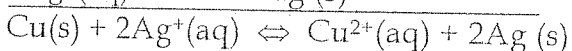
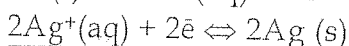
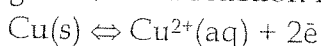
Les demi-équations redox correspondantes, équilibrées en éléments et en charges sont les suivantes : Ag⁺(aq) + 1ē ⇌ Ag (s)



Les électrons libérés par le cuivre (réducteur) vont être captés par les ions Ag⁺ (oxydant). Il est donc nécessaire que le même nombre d'électrons apparaisse dans l'équation correspondant à la réduction des ions Ag⁺ :

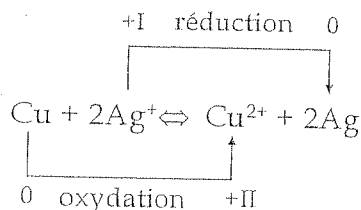


Nous pouvons maintenant sommer les deux réactions afin d'obtenir l'équation globale de la réaction redox :



On peut remarquer que l'échange d'électrons n'apparaît pas dans le bilan global.

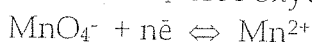
En terme de nombre d'oxydation on peut remarquer que Cu (oxydé) voit son nombre d'oxydation augmenter alors que l'argent (réduit) voit son nombre d'oxydation diminuer.



Cas du couple (MnO₄⁻/Mn²⁺)

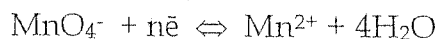
La détermination du nombre d'oxydation du manganèse (Mn) au sein des deux espèces formant le couple permet de distinguer l'oxydant du réducteur.

Ainsi MnO₄⁻ est l'oxydant du couple et susceptible d'être réduit :

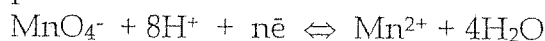


L'élément oxygène n'apparaît pas dans le membre de droite, il nous faut donc faire

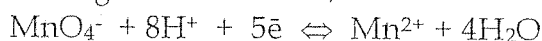
intervenir des molécules d'eau :



L'équation est alors équilibrée en oxygène mais ne l'est plus en hydrogène. Nous allons faire apparaître l'hydrogène dans le membre de gauche sous forme de protons H^+ :



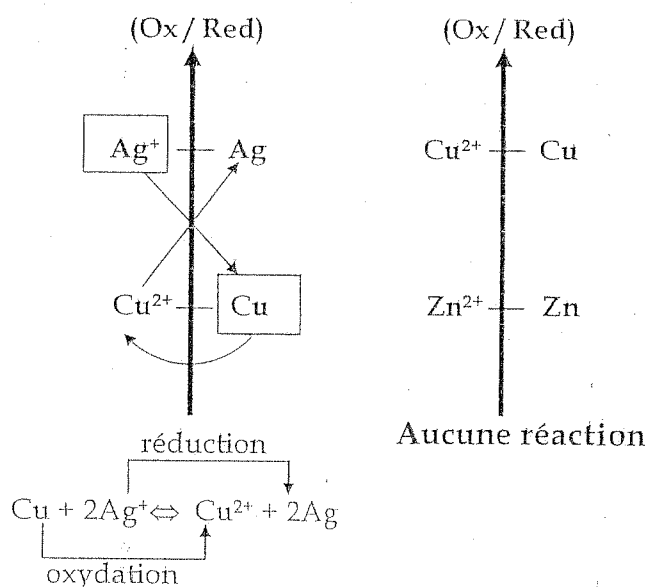
Il ne reste plus qu'à équilibrer en terme de charge en ajustant le nombre d'électrons échangés. Mn passe de l'état d'oxydation +VII à +II, ce qui correspond bien à un échange de 5 électrons, d'où :



II- POTENTIEL D'EQUILIBRE D'UN COUPLE REDOX

II-1- Pourquoi classer les couples redox ?

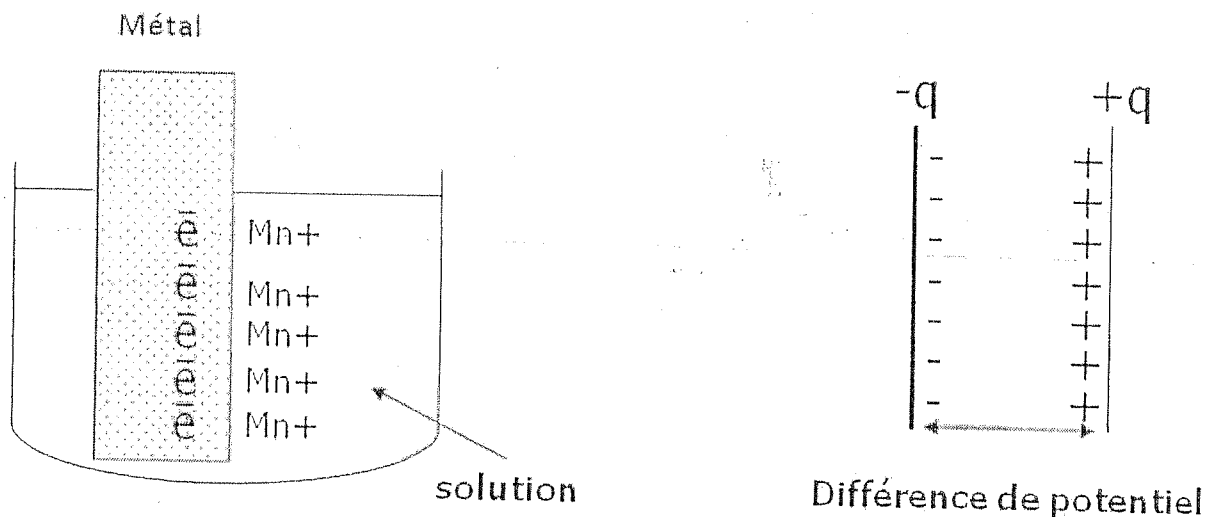
Dans le premier exemple de ce cours nous avons vu que le Cu métallique est capable de réduire les ions Ag^+ en Ag métallique. Si nous réalisons la même expérience en remplaçant la solution contenant les ions Ag^+ par une solution contenant des ions Zn^{2+} , il ne se passe rien : le cuivre n'est pas capable de réduire les ions Zn^{2+} en Zn métallique.



Comment peut-on expliquer le comportement de Cu vis-à-vis des ions Ag^+ et Zn^{2+} ? Plus généralement, comment peut-on prévoir si une réaction entre deux espèces est thermodynamiquement possible ?

II-2- Notion de potentiel relatif à un couple redox

Un métal placé dans une solution se met en équilibre avec cette solution en s'ionisant, c'est-à-dire qu'une infime quantité du métal passe en solution. Cette réaction d'ionisation correspond à un équilibre redox entre le métal et ions métalliques présents en solution : $\text{M(s)} \rightleftharpoons \text{M}^+(\text{aq}) + n\bar{e}$



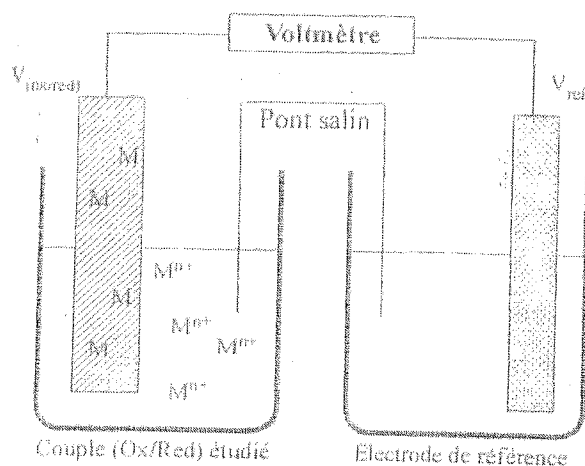
Lorsque l'équilibre d'ionisation est établi, il apparaît une distribution de charge à l'interface métal/solution. Le système obtenu peut alors être assimilé à un condensateur plan, caractérisé par une différence de potentiel ΔV_{eq} (E_{eq}) entre le métal et la solution.

définition

L'association entre un conducteur électrique (le métal) et un conducteur ionique (la solution) réalise une **électrode**.

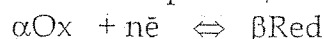
Chaque électrode mettra en jeu un couple redox dont nous pourrions déterminer le potentiel d'équilibre.

Le potentiel d'équilibre de l'électrode formée par l'association d'un métal et d'une solution sera mesuré par rapport à une électrode de référence. Tous les couples redox sont classés par rapport à une électrode de référence. Par définition, le potentiel d'équilibre de l'électrode (métal/solution) est connu et constant.



II-3- Relation de Nernst : potentiel d'équilibre

Soit le couple Ox/Red du même couple caractérisé par l'équilibre électrochimique :



Le potentiel d'équilibre de cette électrode est donné par la formule de Nernst :

$$E_{\text{eq}}(\text{Ox/Red}) = E_0(\text{Ox/Red}) + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Ox}]^\alpha}{[\text{Red}]^\beta}$$

R : constante des gaz parfaits ($R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$)

F : constante de Faraday ($F = 96500 \text{ C.mol}^{-1}$)

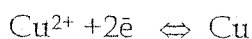
T : température de mesure exprimé en Kelvin ($0^\circ\text{C} = 273\text{K}$)

N : nombre d'électrons mis en jeu dans la demi-équation redox.

E° : potentiel standard du couple (voir II-4)

Application de la relation de Nernst

- Considérons le couple (Cu^{2+}/Cu) dont l'équilibre redox est le suivant :

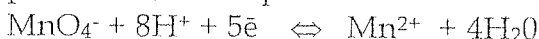


A l'interface métal/solution, il apparaît un potentiel d'équilibre dont l'expression est donnée par la relation de Nernst :

$$E_{\text{eq}}(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = E_0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Cu}]}$$

Deux électrons sont mis en jeu dans cet équilibre. Les ions Cu^{2+} constituent l'espèce oxydante et le métal Cu constitue le réducteur.

- La relation de Nernst se complique lorsque l'équilibre redox fait intervenir des protons H^+ . Exemple :



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

$$E_{\text{eq}}(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = E_0(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) + \frac{RT}{5F} \ln \frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]}$$

II-4- Potentiel standard d'un couple redox

Nous pouvons remarquer que le potentiel standard E° associé à un couple (Ox/Red) dépend de plusieurs facteurs :

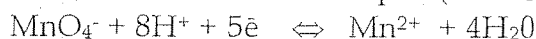
- de la concentration des espèces oxydantes et réductrices.
- du pH de la solution lorsque l'équilibre fait intervenir des protons H^+ .
- de la température du milieu d'étude.

A fin de pouvoir comparer les potentiels de plusieurs couples redox, des conditions dites standard ont été définies. Ces conditions sont les suivantes :

- la solution est supposée idéale : les solutés ne subissent aucune interaction et la concentration des espèces est égale à 1mol.L^{-1} .
- Les pressions des espèces gazeuses sont égales à 1 bar.
- le pH est égal à 0.

méthode : Potentiel standard d'un couple redox

Etudions à nouveau le couple ($\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$) dont l'équilibre redox est le suivant :



La relation de Nernst associée s'exprime comme suit :

$$E_{\text{eq}}(\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}) = E_0(\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}) + \frac{RT}{5F} \ln \frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]}$$

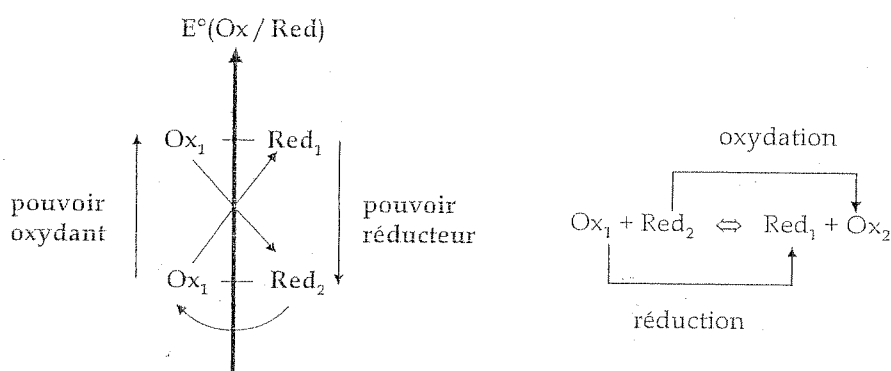
Dans les conditions standard, toutes les concentrations sont prises égales à 1 mol.L⁻¹ et aucune interaction n'existe.

Ainsi : $E_{\text{eq}}(\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}) = E^0(\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+})$

On constate que le potentiel standard est une valeur fictive puisqu'elle correspond du moins pour une solution, à un état où il n'y aurait aucune interaction entre molécules de solutés pour une concentration de 1 mol.L⁻¹.

II-5- Prédiction du sens d'évolution d'une réaction d'oxydoréduction

La connaissance de la valeur du potentiel standard de chaque couple redox va nous permettre de les classer sur un axe gradué en terme de potentiels.



Le pouvoir oxydant des espèces augmente de façon ascendante sur la partie gauche de l'axe tandis que le pouvoir réducteur des espèces augmente de façon descendante sur la partie droite de l'axe.

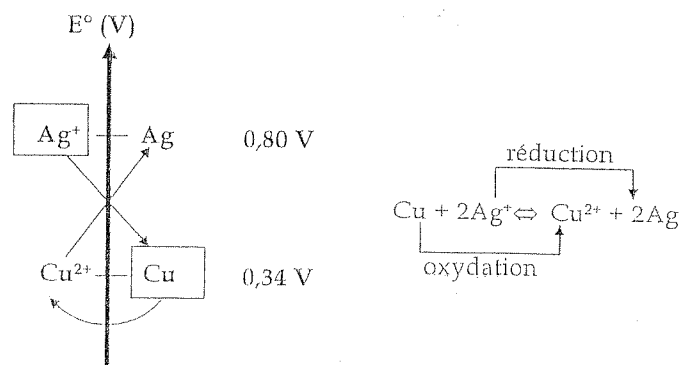
Le réactif Ox_1 subira donc une réduction pour se transformer en Red_1 .

Le réactif Red_2 subira donc une oxydation pour se transformer en Ox_2 .

Exemple :

$E^0(\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}) = 0,34\text{V}$ et $E^0(\text{Ag}^+ / \text{Ag}) = 0,80\text{V}$. Ces potentiels ont été mesurés par rapport à une électrode référence. C'est l'électrode normale à hydrogène (ENH).

En plaçant ces valeurs sur un axe des potentiels, nous pouvons prévoir la réaction :

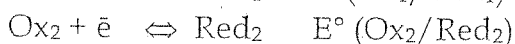
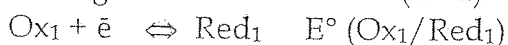


La prévision du sens de réaction par comparaison des potentiels standards fonctionne bien lorsque ces derniers ne sont pas trop proches. Pour être certain que la réaction considérée évoluera bien dans le sens prévu, il sera essentiel de confirmer notre prévision en appliquant la même règle aux potentiels des couples calculés par la relation de Nernst.

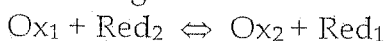
II-6- Constante d'équilibre redox

La constante d'équilibre K d'une transformation chimique est une grandeur capable de fournir une information précise quand au sens d'évolution de cette transformation.

Considérons la réaction entre deux couples redox (Ox_1/Red_1) et (Ox_2/Red_2) qui échangent un seul électron ($n=1$).



Le bilan global de la réaction est le suivant :



La constante d'équilibre associée s'écrit :

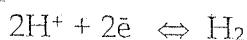
$$K = \frac{[\text{Red}_1][\text{Ox}_2]}{[\text{Ox}_1][\text{Red}_2]}$$

L'objectif est donc d'établir une relation entre la constante d'équilibre du système et le potentiel redox associé à chaque couple.

II-7- Electrode normale à hydrogène (ENH)

L'électrode normale à hydrogène est une électrode de référence composée d'une solution d'ions H_3O^+ en contact avec du dihydrogène gazeux (H_2) et une tige de platine (Pt). Elle est symbolisée par : $\text{Pt} / \text{H}_2(\text{g}) , \text{H}^+(\text{aq})$.

Elle met donc en œuvre la couple $\text{H}^+(\text{aq}) / \text{H}_2(\text{g})$ et fait intervenir la réaction :



Cette électrode est utilisée dans des conditions particulières :

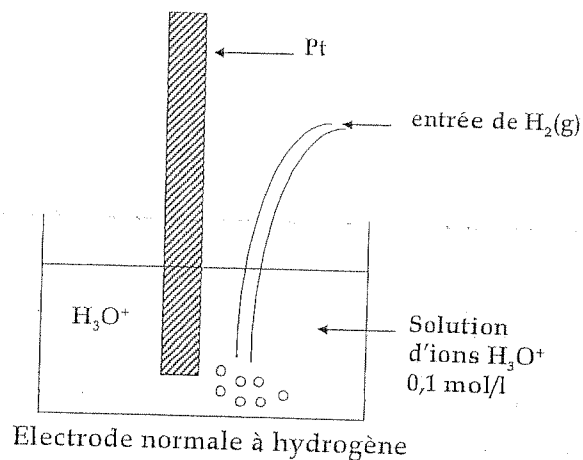
- $P(\text{H}_2) = 1 \text{ bar}$
- $[\text{H}_3\text{O}^+] = 0,1 \text{ mol/l}$

L'équation de Nernst de cette électrode est alors :

$$E = E^\circ(\text{H}^+ / \text{H}_2) + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[\text{H}^+]^2}{P(\text{H}_2)}$$

Dans les conditions précédentes : $E = E^\circ(\text{H}^+ / \text{H}_2)$.

L'intérêt de l'électrode normale à hydrogène réside dans le fait que son potentiel est le potentiel standard du couple redox et ne dépend donc de rien excepté de la température. Ainsi, elle sert d'électrode de référence pour tous les autres potentiels. Par convention, on choisit : $E(\text{H}^+ / \text{H}_2) = 0,00\text{V}$.



IV- LES PILES ELECTROCHIMIQUES

Une pile est le siège d'une réaction d'oxydoréduction. Elle permet de mettre en évidence le transfert d'électrons entre deux couples redox.

IV-1- Pile Daniell

Dans une pile les réactifs ne sont pas directement en contact. Dans chaque compartiment (demi-pile), il se produit la demi-réaction du couple redox correspondant.

La pile Daniell est constituée d'une électrode de zinc (Zn) plongée dans une solution contenant du sulfate de zinc donc des ions Zn^{2+} et d'une électrode de cuivre plongée dans une solution de sulfate de cuivre (présence d'ions Cu^{2+}). Les deux solutions sont reliées par un pont salin (solution de chlorure de potassium KCl).

Il existe une différence de potentiel entre les électrodes de Cu et de Zn. Si on les relie par un fil métallique il y aura passage d'un courant électrique.

Puisque $E^\circ (Cu^{2+}/Cu) = 0,34V/ENH > E^\circ (Zn^{2+}/Zn) = -0,76V/ENH$ le courant va de Cu à Zn et le transfert d'électrons se fait de Zn vers Cu.

Il y a alors :

- oxydation de la lame de Zn : $Zn \rightleftharpoons Zn^{2+} + 2e^-$ la lame de Zn est alors le pôle négatif de la pile : anode.

- réduction des ions Cu^{2+} : $Cu^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cu$ la lame de Cu est alors le pôle positif de la pile : cathode.

La réaction globale de la pile est : $Zn + Cu^{2+} \rightleftharpoons Zn^{2+} + Cu$

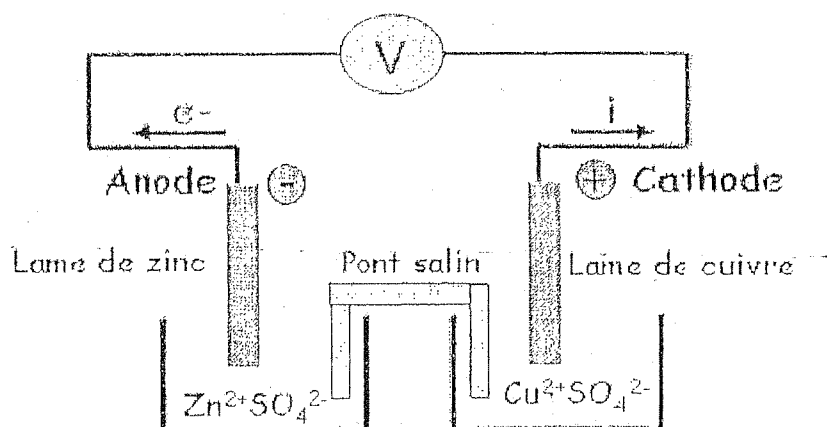


Schéma de la pile Daniell

IV-2- Caractéristiques d'une pile

De façon générale, une pile est constituée de deux électrodes :

- l'une est le siège d'une réaction d'oxydation, c'est l'**anode** qui libère des électrons et qui est le **pôle négatif** : $\text{Red}_1 \rightleftharpoons \text{Ox}_1 + n\text{e}^-$
- l'autre est le siège d'une réaction de réduction, c'est la **cathode** qui capte des électrons, c'est la borne **positive** : $\text{Ox}_2 + n\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Red}_2$

La réaction globale est : $\text{Red}_1 + \text{Ox}_2 \rightleftharpoons \text{Ox}_1 + \text{Red}_2$

Substance	Dans une réaction	Effet subi	Nom de l'électrode et son signe
Oxydant	accepte des électrons	réduction	Cathode (+)
Réducteur	Donne des électrons	oxydation	Anode (-)

IV-3- Force électromotrice (f.e.m) d'une pile

La force électromotrice d'une pile est liée à la variation d'enthalpie libre ΔG au cours d'une réaction.



La constante de cet équilibre est :
$$K = \frac{[\text{Ox}_1]^c [\text{Red}_2]^d}{[\text{Ox}_2]^b [\text{Red}_1]^a}$$

Si la réaction dans la pile s'effectue spontanément, le travail transformable en énergie électrique est mesuré par :

$$\Delta G = - nFE$$

n : nombre d'électrons mis en jeu au cours de la réaction

F : constante de Faraday ($F = 96500 \text{ C.mol}^{-1}$)

E : différence de potentiel mesurée aux bornes de la pile ($E = E_{\text{cathode}} - E_{\text{anode}}$), c'est la force électromotrice de la pile.

E_{cathode} = différence de potentiel entre la cathode et sa solution.

E_{anode} = différence de potentiel entre l'anode et sa solution.

La pile débite ou fonctionne lorsque la réaction est spontanée, donc ΔG négatif.

Par ailleurs : $\Delta G = -nFE = \Delta G^0 + RT \ln K$

D'où :
$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln K \quad \text{avec} \quad E^0 = -\frac{\Delta G^0}{nF}$$

On retrouve la relation de Nernst.

A $T = 298\text{K}$ et $P = 1 \text{ atm}$, $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ et en passant aux logarithmes décimaux, il vient :

$$E = E^0 - 0,06 \log K = E^0 + 0,06 \log \frac{1}{K}$$

A l'équilibre, lorsque la pile ne débite plus, $E = 0$.

Connaissant la valeur de E^0 , on peut calculer la constante d'équilibre K .

Exemple : pile $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+} // \text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$

En comparant les potentiels standard :

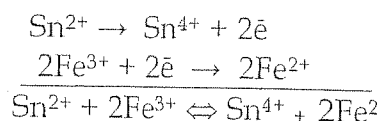
$$E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77\text{V/ENH} > E^0(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}) = 0,15\text{V/ENH}$$

Les réactions qui ont lieu dans chaque demi-pile sont alors :

- oxydation à l'anode, pole (-) : $\text{Sn}^{2+} \rightarrow \text{Sn}^{4+} + 2\bar{e}$

- réduction à la cathode, pole (+) : $\text{Fe}^{3+} + 1\bar{e} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$

La réaction globale de la pile est :



$$E = E_c - E_a = E^0 + 0,06 \log \frac{[\text{Sn}^{2+}][\text{Fe}^{3+}]^2}{[\text{Sn}^{4+}][\text{Fe}^{2+}]^2}$$

IV-4- Exercices

Exercice 1 :

On considère la pile : $\text{Pt}/\text{Ce}^{4+}, \text{Ce}^{3+} // \text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}/\text{Pt}$

- 1- Donner les réactions ayant lieu dans chaque demi-pile ainsi que la réaction globale.
- 2- Faites un schéma de la pile et indiquer la polarité des électrodes.
- 3- Ecrire les équations de Nernst pour les deux couples redox.
- 4- Calculer la f.e.m de la pile si les deux solutions sont à 0,1 mole/l.

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

Correction :

1. $E^0(\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}) > E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})$ donc :

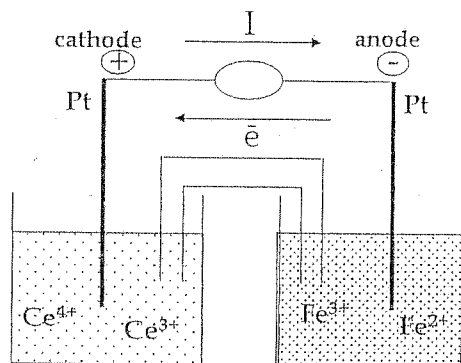
- la demi-pile : Pt/ Ce^{4+} , Ce^{3+} constitue la cathode de la pile, pôle (+). La réaction qui s'y déroule est : $\text{Ce}^{4+} + \bar{e} \rightleftharpoons \text{Ce}^{3+}$

- la demi-pile : Pt / Fe^{3+} , Fe^{2+} constitue l'anode de la pile, pôle (-). La demi-réaction dans cette demi-pile est alors : $\text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + \bar{e}$

La réaction globale est alors : $\text{Ce}^{4+} + \text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons \text{Ce}^{3+} + \text{Fe}^{3+}$

2. Les électrons circulent de l'anode vers la cathode (du pôle (-) vers le pôle (+)). Le courant circule dans le sens inverse.

Le schéma de la pile est le suivant :



3. Equations de Nernst des deux couples redox :

- Couple ($\text{Ce}^{4+} / \text{Ce}^{3+}$) :

$$E_c = E^\circ(\text{Ce}^{4+} / \text{Ce}^{3+}) + 0,06 \log \frac{[\text{Ce}^{4+}]}{[\text{Ce}^{3+}]}$$

- Couple ($\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$) :

$$E_a = E^\circ(\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}) + 0,06 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

3. Force électromotrice de la pile :

$$E = E_c - E_a = E^\circ + 0,06 \log \frac{[\text{Ce}^{4+}][\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Ce}^{3+}][\text{Fe}^{3+}]}$$

Avec $E^\circ = E^\circ(\text{Ce}^{4+} / \text{Ce}^{3+}) - E^\circ(\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+})$

Si les deux solutions sont à 0,1 mole/l : alors $E = E^\circ = 1,44 - 0,77 = 0,67 \text{ V/ENH}$.

Exercice 2 :

On considère les deux piles suivantes :

1. Pt / Fe^{3+} (0,1 mol/l), Fe^{2+} (0,1 mol/l) // Ag^+ (0,01 mol/l) / Ag

2. Li/Li⁺ (0,1 mol/l) // F⁻ (0,01 mol/l), F_2 (10⁵ Pa) / Pt

Déterminer pour chaque pile :

- les équilibres redox qui ont lieu au sein de chaque compartiment
- le pôle positif de la pile

- la f.e.m de la pile
- la transformation chimique qui a lieu lorsque la pile débite (réaction globale)
- la constante d'équilibre de la transformation chimique considérée

Données :

$$E^\circ(\text{Ag}^+ / \text{Ag}) = 0,80 \text{ V/ENH}$$

$$E^\circ(\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V/ENH}$$

$$E^\circ(\text{Li}^+ / \text{Li}) = -3,05 \text{ V/ENH}$$

$$E^\circ(\text{F}_2 / \text{F}^-) = 2,87 \text{ V/ENH}$$

Correction

Pile 1 :

1. Détermination des potentiels des deux demi-piles :

- Demi-pile $\text{Pt} / \text{Fe}^{3+} (0,1 \text{ mol/l}), \text{Fe}^{2+} (0,1 \text{ mol/l}) : \text{Fe}^{3+} + 1\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$

$$E_1 = E^\circ(\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}) + 0,06 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} = 0,77 + 0,06 \log \frac{0,1}{0,1} = 0,77 \text{ V / ENH}$$

- Demi-pile $\text{Ag}^+ (0,01 \text{ mol/l}) / \text{Ag} : \text{Ag}^+ + 1\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag}$

$$E_2 = E^\circ(\text{Ag}^+ / \text{Ag}) + 0,06 \log [\text{Ag}^+] = 0,80 + 0,06 \log 0,01 = 0,68 \text{ V / ENH}$$

2. Pôle positif de la pile :

$E_1 > E_2$ le pôle positif est la demi-pile : $\text{Pt} / \text{Fe}^{3+} (0,1 \text{ mol/l}), \text{Fe}^{2+} (0,1 \text{ mol/l})$

3. Force électromotrice de la pile :

$$\Delta E = E_1 - E_2 = 0,77 - 0,68 = 0,09 \text{ V} = 90 \text{ mV.}$$

4. Réaction globale :

Les réactions ayant lieu dans les deux compartiments sont :



La réaction globale est alors : $\text{Fe}^{3+} + \text{Ag} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + \text{Ag}^+$

5. Calcul de la constante d'équilibre :

A l'équilibre : $\Delta E = E_1 - E_2 = 0$.

D'où :

$$E^\circ(\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}) + 0,06 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} - E^\circ(\text{Ag}^+ / \text{Ag}) - 0,06 \log [\text{Ag}^+] = 0$$

$$E^\circ(\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}) + 0,06 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} = E^\circ(\text{Ag}^+ / \text{Ag}) + 0,06 \log [\text{Ag}^+]$$

$$E^\circ(Fe^{3+}/Fe^{2+}) - E^\circ(Ag^+/Ag) = -0,06 \log \frac{1}{K}$$

On trouve $K = 0,316$

Pile 2 :

1. Détermination des potentiels des deux demi-piles :

- Demi-pile $Li / Li^+ (0,1 \text{ mol/l})$: $Li^+ + 1e^- \rightleftharpoons Li$

$$E_1 = E^\circ(Li^+/Li) + 0,06 \log [Li^+] = -3,05 + 0,06 \log 0,1 = -3,11 \text{ V / ENH}$$

- Demi-pile : $Pt / F^- (0,01 \text{ mol/l}), F_2 (10^5 \text{ Pa})$: $F_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2F^-$

$$E_2 = E^\circ(F_2/F^-) + \frac{0,06}{2} \log \frac{P_{F_2}}{[F^-]^2} = 2,87 + 0,03 \log \frac{1}{(0,01)^2} = 2,99 \text{ V / ENH}$$

2. Pôle positif de la pile :

$E_2 > E_1$ le pôle positif est la demi-pile : $Pt / F^- (0,01 \text{ mol/l}), F_2 (10^5 \text{ Pa})$

3. Force électromotrice de la pile :

$$\Delta E = E_2 - E_1 = 2,99 + 3,11 = 6,10 \text{ V}$$

4. Réaction globale :

Les réactions ayant lieu dans les deux compartiments sont :



La réaction globale est alors : $2Li + F_2 \rightleftharpoons 2Li^+ + 2F^-$

5. Calcul de la constante d'équilibre :

A l'équilibre $E_1 = E_2$

$$E^\circ(F_2/F^-) + \frac{0,06}{2} \log \frac{P_{F_2}}{[F^-]^2} = E^\circ(Li^+/Li) + 0,06 \log [Li^+]$$

$$E^\circ(F_2/F^-) - E^\circ(Li^+/Li) = \frac{0,06}{2} \log \frac{[F^-]^2 [Li^+]^2}{P_{F_2}}$$

D'où $K = 10^{197}$

Table des potentiels standards

Ag^+/Ag	$\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag}$	0,7996
Au^+/Au	$\text{Au}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Au}$	1,692
Br_2/Br^-	$\text{Br}_2 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Br}^-$	1,087
$\text{BrO}_3^-/\text{Br}_2$	$\text{BrO}_3^- + 6\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightleftharpoons 1/2\text{Br}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$	1,482
$\text{BrO}_3^-/\text{Br}^-$	$\text{BrO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Br}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	1,423
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	1,23
ClO^-/Cl^-	$\text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cl}^- + 2\text{OH}^-$	0,81
Cu^{2+}/Cu	$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}$	0,342
Fe^{2+}/Fe	$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}$	-0,447
Fe^{3+}/Fe	$\text{Fe}^{3+} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}$	-0,037
$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$	$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$	0,771
H^+/H_2	$\text{H}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2$	-0,00
$\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$	$2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$	-0,828
$\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}_2^{2+}$	$2\text{Hg}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Hg}_2^{2+}$	-0,92
I_2/I^-	$\text{I}_2 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{I}^-$	0,536
Mg^{2+}/Mg	$\text{Mg}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mg}$	-2,37
$\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$	$\text{Mn}^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+}$	1,542
$\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1,507
Na^+/Na	$\text{Na}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Na}$	-2,71
Ni^{2+}/Ni	$\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ni}$	-0,257
$\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$	1,229
Pb^{2+}/Pb	$\text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Pb}$	-0,126
$\text{PbO}_2/\text{Pb}^{2+}$	$\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	1,455
Pt^{2+}/Pt	$\text{Pt}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Pt}$	1,18
$\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	$\text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	0,08
Sn^{2+}/Sn	$\text{Sn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Sn}$	-0,1375
$\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$	$\text{Sn}^{4+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+}$	0,151
Ti^{2+}/Ti	$\text{Ti}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ti}$	-1,63
Zn^{2+}/Zn	$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Zn}$	0,76

