

SCIENCES DE LA MATIÈRE CHIMIE ET PHYSIQUE (SMPC) SEMÈSTRE 2 AU: 2022/2023

Module: Chimie des solutions



Sommaire

Chapitre I	: Notions fondamentales
Chapitre II	: Réactions acides-bases
Chapitre III	: Réactions précipitation-dissolution
Chapitre IV	: Réactions d'oxydo-réduction
Chapitre V	: Réactions de complexation

2022/2023

Prof. ABDELMAJID REGTI

Notions fondamentales

Généralités :

I. Quelques définitions

Un solvant :

Milieu liquide, qui a la propriété de dissoudre, de diluer ou d'extraire d'autres substances sans les modifier chimiquement et sans lui-même se modifier.

Un soluté :

Il s'agit d'une espèce chimique qui est mélangée à une autre (le solvant).
Le soluté est dissout dans le solvant.

- Le soluté peut être un liquide (HNO_3), un solide (sucre) ou encore un gaz (H_2 , O_2).
- Le solvant est majoritaire devant le soluté.

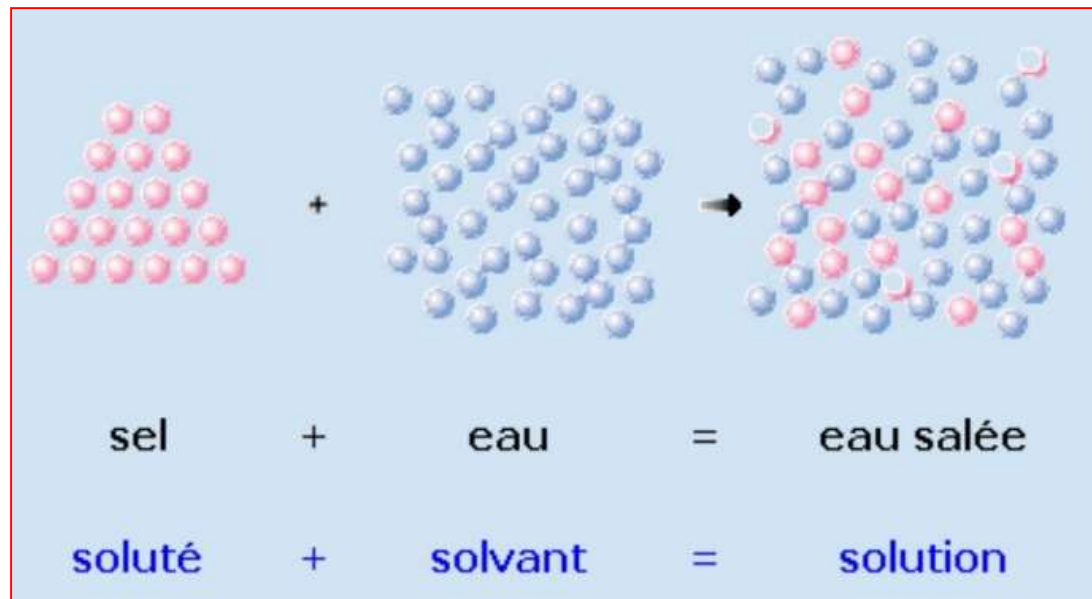
Notions fondamentales

Une solution :

C'est un mélange homogène (une seule phase) obtenu par la dissolution d'un ou plusieurs **soluté(s)** dans un solvant. Les molécules (ou les ions) de **soluté** sont alors solvatées et dispersées dans le solvant.

Exemple :

Le sel NaCl se dissout dans l'eau en formant une solution homogène. Mais, si l'on continue à rajouter du sel, le mélange devient hétérogène (solution homogène + un précipité de NaCl)



Notions fondamentales

II. Expressions des concentrations

La concentration exprime la quantité de substance par unité de volume:

- Concentration molaire (la molarité) : C'est le nombre de mole de soluté (n) par unité de volume de solution. La molarité s'exprime en [mol/l] ou [M].

$$C_M = \frac{n}{\text{volume de la solution}} \quad [M]$$

- La Molalité : C'est le nombre de moles d'un soluté contenu dans un kilogramme de solvant.

$$\text{Molalité} = \frac{n \text{ (mole)}}{\text{masse de solvant (kg)}} \quad (\text{mole/Kg})$$

Exemple:

On dissous 15 g de NaCl de masse molaire $M(\text{NaCl})=58,44 \text{ g/mole}$ dans deux solvant différents :

- Eau de masse volumique 1kg/L
- Ethanol de masse volumique 0,797 Kg/L

Calculer la molarité et la molalité de chaque solution.

Notions fondamentales

- Concentration massique C_m : C'est le nombre de gramme de soluté (m) par litre de solution:

$$C_m = \frac{m}{V} \text{ [g / l]}$$

- La relation entre C_m et C_M : $C_M = \frac{C_m}{M}$; M : masse molaire du soluté

- Concentration normale C_N (**La Normalité**): C'est le nombre d'équivalent-gramme d'un acide, d'une base, d'un réducteur ou d'un oxydant contenu dans 1L de solution.

La relation entre la normalité **N** et la molarité **M** est :

$$N = p.M$$

ou bien

$$C_N = p.C_M$$

Ou **N** : la normalité, **M** : la molarité et **p** : le nombre d'équivalent gramme

Notions fondamentales

Dans le cas d'un acide: p est le nombre de protons H^+ mis en jeu.

HCl:	$HCl + H_2O \rightarrow H_3O^+ + Cl^-$
$p=1$	$N=C_N=1.C_M$
H_2SO_4 :	$H_2SO_4 + 2H_2O \rightarrow 2H_3O^+ + SO_4^{2-}$
$p=2$	$N=C_N=2.C_M$
	Avec $(H_3O^+ = H^+ + H_2O)$

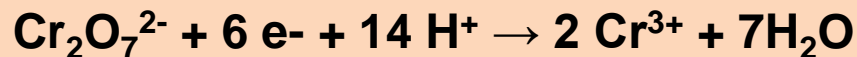
Dans le cas des réactions d'oxydo-réduction: p est le nombre d'électrons cédés ou captés.

MnO_4^-/Mn^{2+} :

MnO_4^-/Mn^{2+}	$MnO_4^- + 5e^- + 8H^+ \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$
Pour MnO_4^- :	$p=5 \quad N=C_N=5.C_M$
Pour Mn^{2+} :	$p=5 \quad N=C_N=5.C_M$

Notions fondamentales

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



$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$: $p=6$

$N=C_N=6.C_M$

- **Pourcentage massique :**

$$\% \text{massique} = \frac{\text{masse de soluté (g)}}{\text{masse de solution (g)}} \times 100$$

- **Pourcentage volumique:**

$$\% \text{volumique} = \frac{\text{volume de soluté (ml)}}{\text{volume de solution (ml)}} \times 100$$

Notions fondamentales

- **La densité** : La **densité d'un corps** est le rapport de sa masse volumique à la masse volumique du solvant pris comme référence. Dans le cas des liquides, **le corps de référence est l'eau pure**.

$$d = \rho_{\text{solution}} / \rho_{\text{solvant}}$$

Exercice d'application 1:

On désire préparer une solution d'ammoniaque diluée à partir d'une solution commerciale concentrée **de densité $d = 0.92$** et son **pourcentage massique est 20%** en ammoniaque. **$M(\text{NH}_3) = 17 \text{ g/mole}$**

- 1-** Calculer la masse de 1L de cette solution.
- 2-** Calculer la masse de l'ammoniaque pur contenu dans une bouteille de 1L.
- 3-** Calculer la concentration molaire en ammoniaque de cette solution.

Notions fondamentales

Exercice d'application 2:

Une solution commerciale d'acide sulfurique H_2SO_4 a une densité $d=1,84$ et contient 95% en masse d'acide pur. $M(\text{H}_2\text{SO}_4)=98 \text{ g/mole}$

- 1- Calculer la masse de 1L de cette solution.
- 2- Calculer la masse d'acide sulfurique pur contenu dans une bouteille de 1L.
- 3- Calculer la concentration molaire en acide de cette solution.

III. Dilution et dosage

1) La dilution

La dilution consiste à obtenir une solution finale de concentration inférieure à celle de départ. Cette opération est réalisée par l'ajout d'un solvant.

Relation de dilution :

$$C_{\text{mère}} \times V_{\text{mère}} = C_{\text{fille}} \times V_{\text{fille}}$$

Facteur de dilution :

$$f = C_i / C_f = V_f / V_i$$

Une solution diluée 10 fois :

$$f = 10$$

Notions fondamentales

III. Principe de dosage

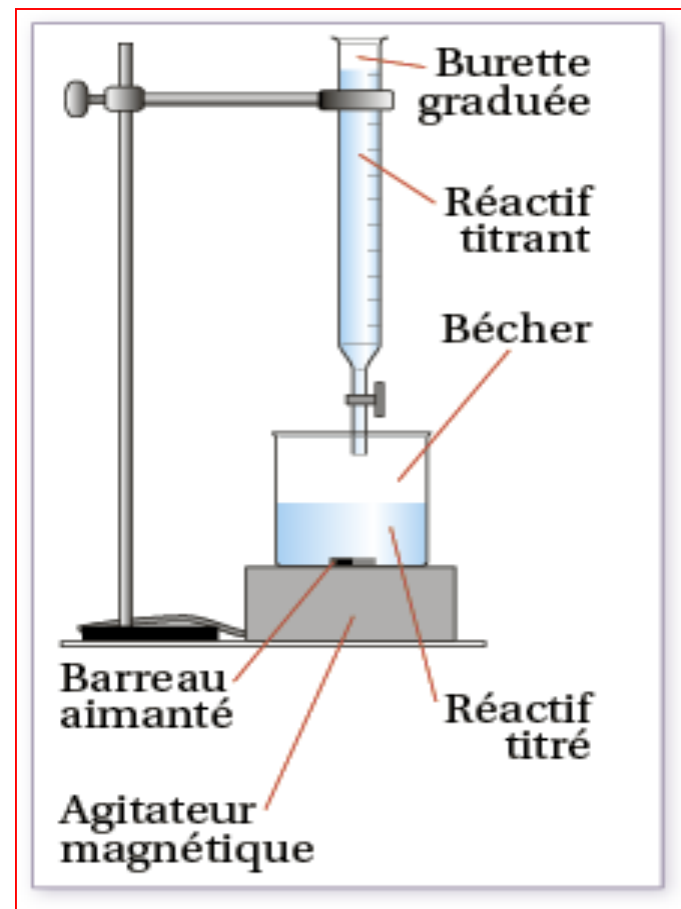
Doser (ou titrer) une espèce chimique M en solution c'est déterminer sa quantité de matière ou sa concentration au moyen d'une réaction chimique.

La réaction du dosage est une réaction:

- Rapide
- Totale
- Unique

La relation à l'équivalence est

$$N_1 V_e = N_2 V_2$$



Notions fondamentales

EXERCICE:

1- On dissout 1,71 g de sulfate d'aluminium $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ dans de l'eau déminéralisée de façon à obtenir 500 ml de solution. $M(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3) = 342 \text{ g/mole}$

a - Calculer la concentration de la solution préparée

b- En déduire la concentration en ion Al^{3+} et SO_4^{2-} .

2- On mélange 200 ml de solution d'acide chlorhydrique de $C_1 = 0,2 \text{ mol.l}^{-1}$ et 500 ml de solution d'acide chlorhydrique de concentration $C_2 = 0,05 \text{ mol.l}^{-1}$.

Quelle est la concentration de la solution obtenue ?

IV. Notion d'électrolyte

Un **électrolyte** est une substance qui, par dissociation dans un solvant polaire tel que l'eau, se dissocie en ions positifs (ou cations) et en ions négatifs (anions). La solution obtenue par dissociation d'un électrolyte –appelée solution électrolytique (conduit le courant électrique).

- **Électrolytes forts** : des solutés qui se dissocient complètement dans le solvant donnant des solutions de forte conductivité électrique
- **Électrolytes faibles** : des solutés qui se dissocient partiellement dans le solvant donnant des solutions de faible conductivité électrique.

Notions fondamentales

1. Activité (a_i) d'un ion en solution:

Lorsqu'une espèce chimique (ion ou molécule) est en solution, des interactions soluté-solvant et soluté-soluté ont lieu.

La disponibilité de l'espèce chimique vis-à-vis d'une réaction peut alors apparaître très différente de la concentration dans la solution. Pour traduire cet écart, on introduit la notion **d'activité d'une solution** qui correspond à **la concentration active** de la solution.

$$a_i = \gamma_i C_i$$

a_i : l'activité de l'espèce i ;

γ_i : le coefficient d'activité ou $0 < \gamma_i \leq 1$; $\gamma_i=1$ pour les solutions idéales (diluée));

C_i : la concentration de l'espèce i

Notions fondamentales

Remarques:

- L'activité est sans dimension (sans unité).
- Pour les solutions diluées ($C < 10^{-3} \text{ M}$), a_i est proche à C_i .
- L'activité est toujours **inférieure** à la concentration molaire ($a_i < C$), sauf à dilution infinie ou $a_i = C$.

Notions fondamentales

2. Coefficient d'activité :

L'expression théorique du coefficient d'activité ionique γ_i est :

$$\text{Log } \gamma_i = - \frac{1}{2} Z_i^2 (I)^{1/2}$$

Z : charge de l'ion

I : force ionique

3. La force ionique : La force ionique I d'une solution représente l'interaction entre les ions :

$$I = \frac{1}{2} \sum Z_i^2 C_i$$

Z_i : Charge de l'ion i

C_i : Concentration molaire de i.

Exemple :

Calculer la force ionique d'une solution de sulfate de Nickel (NiSO_4) de concentration $C = 10^{-2} \text{ M}$

Notions fondamentales

V. Facteur de dissociation

Le facteur de dissociation ou degré d'ionisation d'un électrolyte (acide, base ou sel) est donné par:

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

$$0 < \alpha < 1$$

$\alpha = 0$ signifie qu'il n'y a pas de dissociation

$\alpha = 1$ signifie que la dissociation est complète

Notions fondamentales

Influence de la concentration de la solution sur le facteur de dissociation
(Loi de dilution d'Ostwald)

Soit un électrolyte **faible AH**, nous avons l'équilibre suivant:

$$\alpha = \frac{n_{A^-}}{(n_{AH})_i} = \frac{n_{H^+}}{(n_{AH})_i} \longrightarrow \alpha = \frac{[A^-]}{C}$$

$$[AH]_{eq} = C - [A^-]_{eq} = C(1-\alpha)$$

	AH	↔	A ⁻	+ H ⁺
t _i	C		0	0
t _{eq}	C(1-α)		α C	α C

Notions fondamentales

➤ Loi d'action de masse:

$$K_{eq} = \frac{[A^-][H^+]}{[AH]} = \frac{(\alpha.C)^2}{C(1-\alpha)} = C \frac{\alpha^2}{1-\alpha}$$

$$\frac{K_{eq}}{C} = \frac{\alpha^2}{1-\alpha}$$

Si $C \downarrow$ Alors $\frac{K_{eq}}{C} \uparrow \Rightarrow \frac{\alpha^2}{1-\alpha} \uparrow \Rightarrow \alpha \uparrow$

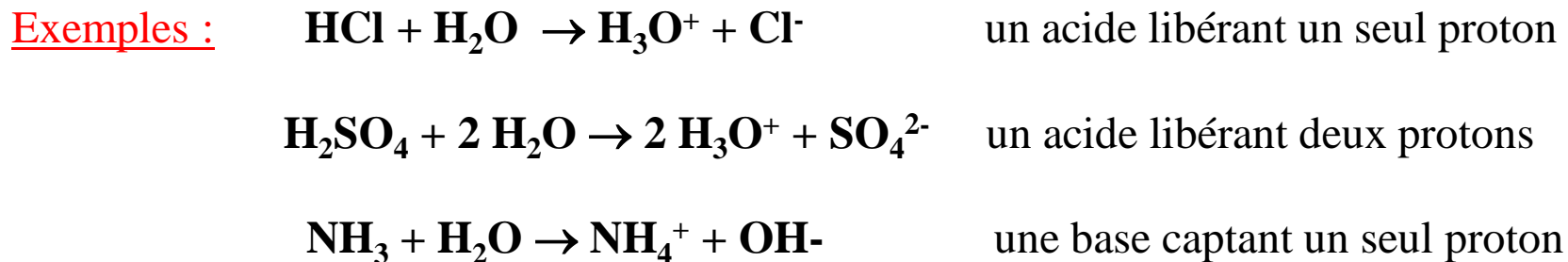
Donc, à faible concentration, un électrolyte faible se comporte pratiquement comme un électrolyte fort.

Les réactions acido-basiques

I- les Acides et les bases : Modèles et définitions

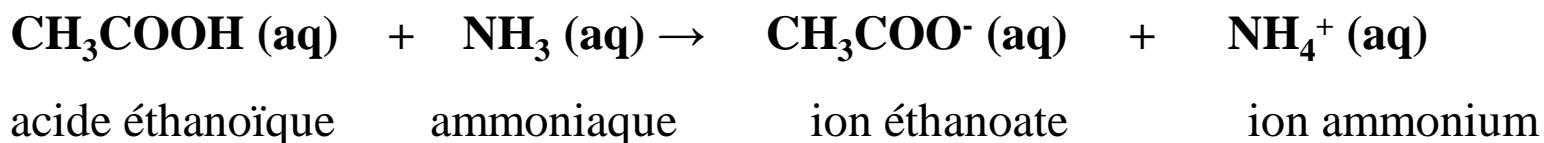
1- Définition de Bronsted-Lowry (1923)

- **Un acide de Brønsted** est une espèce chimique capable de **céder un proton H^+** :
⇒ C'est un donneur de proton.
- **Une base de Brønsted** est une espèce chimique capable de **capter un proton H^+** :
⇒ C'est un accepteur de proton.



Les réactions acido-basiques

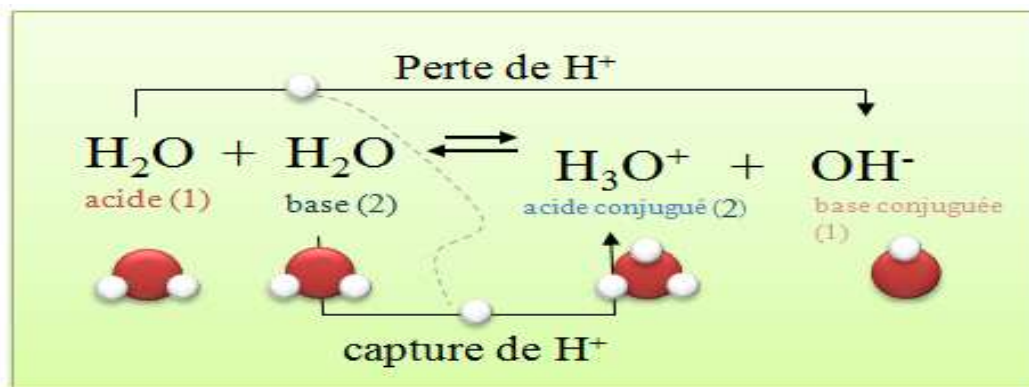
-Une **réaction acide-base** est une réaction de **transfert de proton** du donneur (acide) à l'accepteur (base). Par exemple :



AUTOPROTOLYSE DE L'EAU

Équilibre d'autoprotolyse

L'auto-ionisation de l'eau liquide, est le transfert de **H⁺** d'une molécule d'eau qui joue le rôle d'un **acide** à une autre molécule d'eau qui joue le rôle d'une **base** (sens 1).



Les réactions acido-basiques

Produit ionique de l'eau

-Les concentrations de H_3O^+ (ion hydronium) et OH^- (ion hydroxyde) dans l'eau pure à 25 °C :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7} \text{ mol/L}$$

$$\mathbf{K_e = [\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{OH}^-] = 10^{-14} \text{ à } 25 \text{ °C}}$$

Les réactions acido-basiques

2- Définition de la théorie de Lewis (1923)

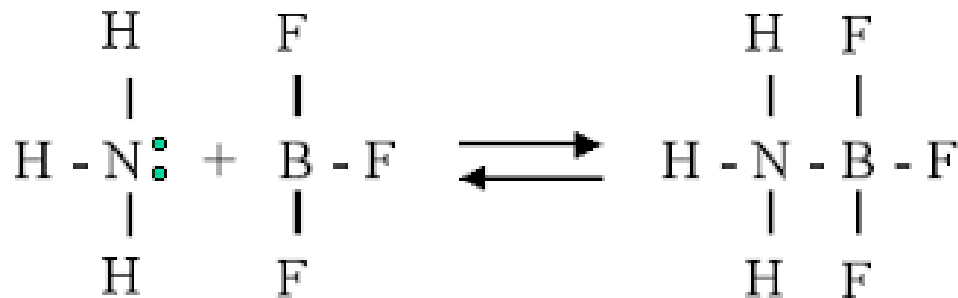
Un acide de Lewis est une entité chimique dont un des atomes la constituant possède une lacune électronique, ou case quantique vide (accepter un doublet d'électrons).

Exemple : $\square\text{AlCl}_3$, $\square\text{BH}_3$,.....

Une base de Lewis est une substance donatrice de doublet électronique provenant d'un doublet non liant.

Exemple : NH_3 (1 paire non-liant),

Exemple : Réaction acide-base de Lewis



Les réactions acido-basiques

II- Couples acido-basiques selon Brønsted

La définition de Brønsted permet de définir **la notion de couple acide-base**.

Soit l'acide HA : $\text{HA} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{A}^- + \text{H}_3\text{O}^+$

A^- : est la base conjuguée de HA.

cette réaction acido-basique fait intervenir **2 couples acide/base**.

les couples sont : **HA/ A⁻** et **H₃O⁺/H₂O**

Exemple :

L'acide nitreux (HNO₂):

Les réactions acido-basiques

Remarque:

Un acide peut être:

- Une molécule (HCl, CH₃COOH) et sa base conjuguée est un anion (Cl⁻, CH₃COO⁻)
- Un cation (NH₄⁺) et sa base conjuguée est une molécule (NH₃)
- Un anion (HCO₃⁻) et sa base conjuguée est un autre anion de charge plus grande (CO₃²⁻).

La forme d'un couple: BH⁺/B ou bien HA/A⁻,

Les réactions acido-basiques

Soit la réaction de dissociation dans l'eau de l'acide phosphorique H_3PO_4 :

Reaction 1: $\text{H}_3\text{PO}_4 / \text{H}_2\text{PO}_4^-$

Reaction 2: $\text{H}_2\text{PO}_4^- / \text{HPO}_4^{2-}$

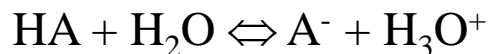
Reaction 3: $\text{HPO}_4^{2-} / \text{PO}_4^{3-}$

Une espèce qui joue le rôle d'acide dans une réaction et le rôle de base dans l'autre réaction est une espèce **amphotère** ou un **ampholyte**.

III- Constantes d'acidité et de basicité d'un couple acide-base

1- Constante d'acidité K_a

Soit l'équilibre d'hydrolyse d'un couple acide/base HA/A^-



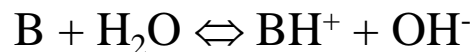
D'après cette réaction:

K_a : est la constante d'acidité de l'acide HA .

Les réactions acido-basiques

2- Constante de basicité K_b

Soit l'équilibre d'hydrolyse d'un couple acide/base BH^+/B



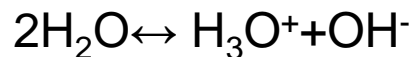
D'après cette réaction:

$$K_b = \frac{[BH^+][OH^-]}{[B]} = \frac{[Acide][OH^-]}{[Base]} \quad pK_b = -\log K_b$$

K_b : est la constante de basicité de la base B.

3- Produit ionique K_e

Considérons l'équilibre d'autoprotolyse de l'eau:



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

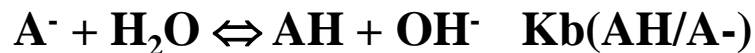
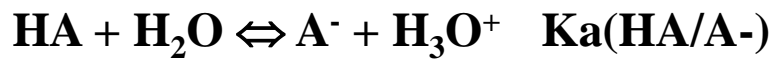
K_e est appelé produit ionique de l'eau

Les réactions acido-basiques

K_a , K_b et K_e sont des constantes thermodynamiques d'équilibre. Elles dépendent uniquement de la température.

Remarque: $K_e = 10^{-14}$ à 25°C

4- Relation entre pKa, pKb et pKe



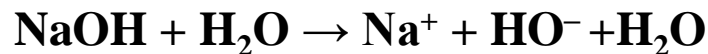
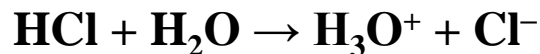
Les réactions acido-basiques

IV- Classement des couples acido-basiques

1. Acides et bases fortes

- **Un acide fort** c'est un acide qui réagit totalement avec l'eau.
- **Une base forte** c'est une base qui réagit totalement avec l'eau
- *La base conjuguée* d'un acide fort est *une base infiniment faible*.
- *L'acide conjugué* d'une base forte est *un acide infiniment faible*.

Exemples:

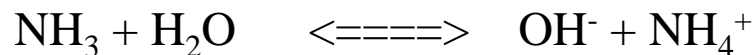


Les réactions acido-basiques

2. Acides et bases faibles

- **Un acide faible:** Acide qui réagit partiellement avec l'eau.
- **Une base faible :** Base qui réagit partiellement dans l'eau.
- *La base conjuguée d'un acide faible* est une **base faible**.
- *L'acide conjugué d'une base faible* est un **acide faible**.

Exemples: $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$ (*Réaction partielle*)



Les réactions acido-basiques

- **Remarque :**
 - La base conjuguée d'un acide fort est une base infiniment faible (**HCl**)
 - L'acide conjugué d'une base forte est un acide infiniment faible (**NaOH**)
 - La base conjuguée d'un acide faible est une base faible (**CH₃COOH**)
 - L'acide conjugué d'une base faible est un acide faible (**NH₃**)

Les réactions acido-basiques

- **Exemple :**

Préciser la nature de la solution (acide, basique ou neutre) pour chaque cas

1) Solution NH_4Cl .

2) Solution NaF .

3) NaCl .

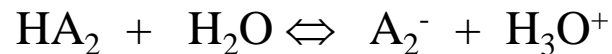
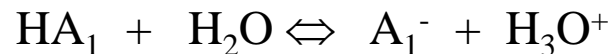
Les réactions acido-basiques

3. Force des acides et des bases

$[\text{H}_3\text{O}^+] \uparrow \Rightarrow \text{Ka} \uparrow \Rightarrow \text{pKa} \downarrow \Rightarrow$ **L'acide est d'autant plus fort**

$[\text{OH}^-] \uparrow \Rightarrow \text{Kb} \uparrow \Rightarrow \text{pKb} \downarrow \Rightarrow$ **La base est d'autant plus forte**

Soient les réactions suivantes:



Constante d'acidité Ka	pKa	Force des acide et des bases
$\text{Ka}_1 > \text{Ka}_2$	$\text{pKa}_1 < \text{pKa}_2$	H A_1 est plus fort que H A_2 A_1^- est plus faible que A_2^-

Les réactions acido-basiques

Exemple :

HCOOH / HCOO ⁻	pKa = 3,8	HClO/ClO ⁻	pKa = 7,46
C ₆ H ₅ COOH/C ₆ H ₅ COO ⁻	pKa = 4,19	HCN/CN ⁻	pKa = 9,21

Classement des acides :

Acides forts > HCOOH > C₆H₅COOH > HClO > HCN

Classement des bases :

Bases fortes > CN⁻ > ClO⁻ > C₆H₅COO⁻ > HCOO⁻

Les réactions acido-basiques

V- Calcul du pH des solutions aqueuses

1- pH des solutions simples

Le pH des solutions simples dépend de la concentration des ions H_3O^+ .

Exemples : Calculer le pH des solutions suivantes :

$$[\text{HCl}] = 10^{-8}\text{M} \quad \text{et} \quad [\text{NaOH}] = 10^{-9}\text{M}$$

$$\text{pH}(\text{HCl}) = 8 \quad \text{domaine basique !!!!!}$$

$$\text{pH}(\text{NaOH}) = 5 \quad \text{domaine acide !!!!!}$$

Pour des concentrations très faibles, on ne peut pas négliger la réaction d'auto-ionisation de l'eau $2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$, car la quantité d'ions H_3O^+ fournie par cette réaction n'est plus négligeable. |

Les réactions acido-basiques

Comment établir le pH d'une solution?

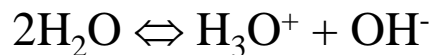
- 1) L'équation de la réaction de dissociation
- 2) Inventaire des espèces présentes dans la solution
- 3) Loi d'action de masse : Constantes d'équilibres
- 4) Equation de conservation de la matière pour l'espèce considérée.
- 5) Equation de conservation de la charge: Electroneutralité.

$$\sum [\text{charges (+)}] = \sum [\text{charges (-)}]$$

Les réactions acido-basiques

1^{er} cas : ACIDE FORT

Soit HA un acide fort de concentration C



- **Inventaire des espèces** présentes en solution: A^- , H_3O^+ , OH^- , H_2O
- **Loi d'action de masse** : $K_e = [\text{H}_3\text{O}^+] [\text{OH}^-]$
- **Electroneutralité** :

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

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

- Conservation de la masse :

$$C = [\text{A}^-] \quad ; \quad \text{HA acide fort est totalement dissocié}$$

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

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

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log \frac{+C + \sqrt{C^2 + 4K_e}}{2}$$

Les réactions acido-basiques

Si la concentration de l'acide HA n'est pas très faible, on peut négliger l'auto ionisation de l'eau. ($C \gg K_e$)



$$\text{pH} = -\log C$$

Les réactions acido-basiques

2ème cas : BASE FORTE

De la même façon : $B + H_2O \rightarrow BH^+ + OH^-$ $2H_2O \Leftrightarrow H_3O^+ + OH^-$

- Inventaire des espèces présentes en solution : **BH^+ , H_3O^+ , OH^- , H_2O**
- Loi d'action de masse : **$Ke = [H_3O^+] [OH^-]$**
- Electroneutralité :

$$[H_3O^+] + [BH^+] = [OH^-] \quad ; \quad [H_3O^+] = \frac{Ke}{[OH^-]}$$

$$\frac{Ke}{[OH^-]} + [BH^+] = [OH^-]$$

- Conservation de la masse : **$C = [BH^+]$** (B base forte totalement dissociée)

$$\frac{Ke}{[OH^-]} = -C + [OH^-] \quad [OH^-]^2 - C[OH^-] - Ke = 0$$

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

Les réactions acido-basiques

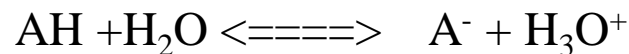
$$\text{pH} = 14 + \log \frac{+C + \sqrt{C^2 + 4Ke}}{2}$$

Si la concentration de la base B n'est pas très faible, on peut négliger l'auto-ionisation de l'eau.

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

Les réactions acido-basiques

3^{ème} cas : ACIDE FAIBLE



Inventaire des espèces présentes en solution:



Loi d'action de masse

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

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

OH^- étant négligeable $\Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] \approx [\text{A}^-]$

Les réactions acido-basiques

- **Conservation de la matière:** $C = [\text{HA}] + [\text{A}^-]$ à l'équilibre

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

Deux cas sont envisagés:

a) H_3O^+ n'est pas négligeable devant la concentration C , dans ce cas on dit que l'acide **n'est pas très peu dissocié**. $\Rightarrow K_a/C > 10^{-2}$.

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log\left(\frac{-K_a + \sqrt{K_a^2 + 4K_aC}}{2}\right)$$

b) H_3O^+ est négligeable devant la concentration C . L'acide **est très peu dissocié**.

$$\frac{K_a}{C} \leq 10^{-2} \quad \text{Donc} \quad [\text{HA}] \approx C$$

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

Les réactions acido-basiques

Remarque:

En pratiques on admet que $[A^-]$ peut être négligée devant $[HA]$ (l'acide **est très peu dissocié**) si:

$$[HA] \geq 10 [A^-]$$

.....

Les réactions acido-basiques

4^{ème} cas: Base faible

Soit l'équilibre acido-basique suivant :



Deux cas sont envisagés:

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

$$\mathbf{b) \Rightarrow K_b/C \leq 10^{-2} \quad \text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \text{p}K_a + \frac{1}{2} \log C}$$

❑ Tableau récapitulatif

Les expressions de pH

Nature du soluté	Approximation	Expression
Acide fort	$C > 10^{-6.5} \text{ M}$	$\text{pH} = -\log C$
	$C < 10^{-6.5} \text{ M}$	$\text{pH} = -\log\left(\frac{C + \sqrt{(C^2 + 4K_e)}}{2}\right)$
Base forte	$C > 10^{-6.5} \text{ M}$	$\text{pH} = 14 + \log C$
	$C < 10^{-6.5} \text{ M}$	$\text{pH} = 14 + \log\left(\frac{C + \sqrt{C^2 + 4K_e}}{2}\right)$
Acide faible	$\frac{k_a}{C} \leq 10^{-2} \text{ M}^{-1}$	$\text{pH} = 1/2(\text{p}K_a - \log C)$
	$\frac{k_a}{C} > 10^{-2} \text{ M}^{-1}$	$\text{pH} = -\log\left(\frac{-K_a + \sqrt{(K_a^2 + 4K_a C)}}{2}\right)$
Base faible	$\frac{k_b}{C} \leq 10^{-2} \text{ M}^{-1}$	$\text{pH} = 7 + 1/2 \text{p}k_a + 1/2 \log C$
	$\frac{k_b}{C} > 10^{-2} \text{ M}^{-1}$	$\text{pH} = 14 + \log\left(\frac{-k_b + \sqrt{(k_b^2 + 4k_b C)}}{2}\right)$

Les réactions acido-basiques

VI- Calcul des pH des mélanges

1. Mélange de deux acides forts

On mélange deux acides forts HA_1 de concentration C_1 et HA_2 de concentration C_2
Les équations des réactions :



Espèces en solution :

A_1^- , A_2^- ; H_3O^+ et OH^-

Produit ionique de l'eau

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

Bilan de matière

$$[\text{A}_1^-] = \text{C}'_1 ; [\text{A}_2^-] = \text{C}'_2$$

Bilan électrique

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{A}_1^-] + [\text{A}_2^-] = [\text{OH}^-] + \text{C}'_1 + \text{C}'_2$$

Approximation

$$[\text{OH}^-] \ll [\text{H}_3\text{O}^+] \quad (\text{Milieu acide})$$

donc

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \text{C}'_1 + \text{C}'_2$$

$$\text{pH} = -\log(\text{C}'_1 + \text{C}'_2)$$

Les réactions acido-basiques

2. Mélange de deux bases fortes

On mélange deux bases fortes B_1 de concentration C_1 et B_2 de concentration C_2
Les équations des réactions :



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

Bilan de matière:

$$[B_1H^+] = C'_1 \text{ et } [B_2H^+] = C'_2$$

Bilan électrique

$$[OH^-] = [H_3O^+] + [B_1H^+] + [B_2H^+] = [H_3O^+] + C'_1 + C'_2$$

Approximation

$$[OH^-] \gg [H_3O^+] \text{ (Milieu basique)}$$

$$[OH^-] = C'_1 + C'_2$$

$$\text{pH} = 14 + \log(C'_1 + C'_2)$$

3. mélange d'un acide fort et d'un acide faible.

HA₁ est un acide fort de concentration C₁

HA₂ est un acide faible de concentration C₂



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



$$K_a = [\text{A}_2^-][\text{H}_3\text{O}^+] / [\text{HA}_2]$$

Bilan de matière

acide fort

$$[\text{A}_1^-] = C'_1$$

acide faible

$$[\text{HA}_2] + [\text{A}_2^-] = C'_2$$

Bilan électrique

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{A}_1^-] + [\text{A}_2^-]$$

1^{ere} approximation

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

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{A}_1^-] + [\text{A}_2^-] = C'_1 + [\text{A}_2^-]$$

2^{eme} approximation

$$\text{Si } K_a/C'_2 < 10^{-2} \text{ donc } [\text{HA}_2] = C'_2$$

$$K_a = [\text{A}_2^-][\text{H}_3\text{O}^+] / C'_2 \Rightarrow [\text{A}_2^-] = K_a C'_2 / [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = C'_1 + K_a C'_2 / [\text{H}_3\text{O}^+]$$

D'où

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 - C'_1[\text{H}_3\text{O}^+] - K_a C'_2 = 0$$

$$pH = -\log \frac{1}{2} (C_1 + \sqrt{C_1^2 + 4K_a C_2})$$

Les réactions acido-basiques

Remarque:

Le plus souvent, la quantité d'ions H_3O^+ produite par l'ionisation de l'acide faible est négligeable devant celle provenant de l'acide fort. $[\text{H}_3\text{O}^+] \approx C'_1$
concentration de l'acide fort. Dans ce cas:

$$\text{pH} \approx -\log C'_1$$

4. mélange de deux acides faibles.

a) si $\text{pKa}_2 - \text{pKa}_1 > 4$

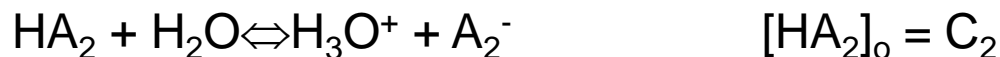
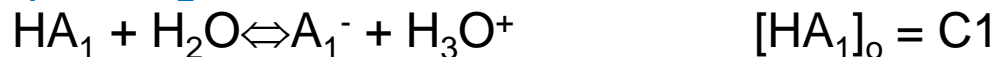
Dans ce cas HA_1 est plus fort que HA_2 ($\text{pKa}_1 \ll \text{pKa}_2$).

C'est HA_1 qui gouverne le pH : $\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{pKa}_1 - \log C'_1)$

Avec $C'_1 = (C_1 \times V_1)/(V_1 + V_2)$

Les réactions acido-basiques

b) si $pK_{a1} - pK_{a2} < 4$



$$\text{L.a.m } K_{a1} = \frac{[H_3O^+][A_1^-]}{[HA_1]} \quad K_{a2} = \frac{[H_3O^+][A_2^-]}{[HA_2]} \quad K_e = [H_3O^+][OH^-]$$

$$\text{E.N.} \quad [H_3O^+] = [A_1^-] + [A_2^-] + [OH^-] \quad ([OH^-] \ll [H_3O^+])$$

Si HA_1 et HA_2 sont très peu dissociés $[HA_1] = C'_1$ et $[HA_2] = C'_2$

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

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

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

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

Les réactions acido-basiques

Solution Mélange	Condition	pH
Acide Fort C_1 +Acide Fort C_2		$\text{pH} = -\log (C'_1+C'_2)$
Base Forte C_1 +Base Fort C_2		$\text{pH} = 14 + \log (C'_1+C'_2)$
Acide Fort C_1 + Acide faible C_2	$C'_1 \approx C'_2$	$\text{pH} = -\log C'_1$
	$C'_1 \lll C'_2$	$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{1}{2} \left(C'_1 + \sqrt{C_1'^2 + 4k_a C_2'} \right)$
Acide Faible C_1 + Acide faible C_2	$\text{pKa}_2 - \text{pKa}_1 \geq 4$	$\frac{1}{2} \text{pKa}_1 - \frac{1}{2} \log C'_1$
	$\text{pKa}_1 - \text{pKa}_2 < 4$	$-\frac{1}{2} \log (K_{a1} C'_1 + K_{a2} C'_2)$
Acide Fort C_a +Base Forte C_b Ou Acide Faible C_a + Base Forte C_b	Le pH dépend de la nature acido-basique du mélange. Il convient de distinguer les cas suivants : - Avant le point équivalent V_e - Au point équivalent V_e - Après le point équivalent V_e	

Les réactions acido-basiques

VII- Solutions tampon

1. Définition.

Une **solution tampon** est une solution dont le pH varie très peu lors de l'addition d'un acide, d'une base ou par dilution. Elle est obtenue par mélange d'un acide faible et d'un sel de sa base conjuguée ou par un mélange d'une base faible et d'un sel de son acide conjugué, de concentrations voisines.

Exemple:

1) mélange de $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$



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

si $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = [\text{CH}_3\text{COOH}]$

$$\text{pH} = \text{pKa} = 4,7.$$

2) $\text{NH}_3, \text{H}_2\text{O}/\text{NH}_4\text{Cl}$

si $[\text{NH}_3] = [\text{NH}_4\text{Cl}]$

$$\text{pH} = \text{pKa} = 9,2$$

Les réactions acido-basiques

2. Propriétés des solutions tampons.

Les solutions tampons ont la propriété de minimiser les variations de pH provoquées par :

- une addition d'acide ou de base.
- une addition de solvant (eau) : dilution.

Préparation d'une solution tampon :

- ❑ acide faible HA + sel NaA (base faible A⁻)
- ❑ acide faible HA + base forte (OH⁻), car OH⁻ «consomme» HA → A⁻
- ❑ base faible A⁻ (sel NaA) + acide fort (H₃O⁺), car H₃O⁺ «consomme» A⁻ → HA

Les réactions acido-basiques

Exemple :

Mélange de CH_3COOH (C_1) et de $\text{CH}_3\text{COO}^- \text{Na}$ (C_2),

Avec : $C_1 = C_2 = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ $\text{pKa} = 4,8$

1. Calculer le pH du mélange tampon :



$\text{pH} = \text{pKa} + \log[\text{CH}_3\text{COO}^-]/[\text{CH}_3\text{COOH}] = \text{pKa} + \log C_2/C_1 = \text{pKa} = 4,8$

2. On rajoute dans 1 L de ce tampon, n_1 moles de HCl (acide fort) (avec : $n_1 = 10^{-2}$ mol).

Quel est le nouveau pH ? (on suppose que le volume reste égal à 1 L après ajout de HCl).

L'ajout de HCl provoque la réaction : $\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH}$

n_1 moles de CH_3COO^- sont «consommées» et n_1 moles de CH_3COOH sont formées :

$$\begin{aligned}\text{pH} &= \text{pKa} + \log(10^{-1} - 10^{-2})/(10^{-1} + 10^{-2}) \\ &= \text{pKa} + \log(0,09)/(0,11) = 4,7\end{aligned}$$

6. Titrages acide-base

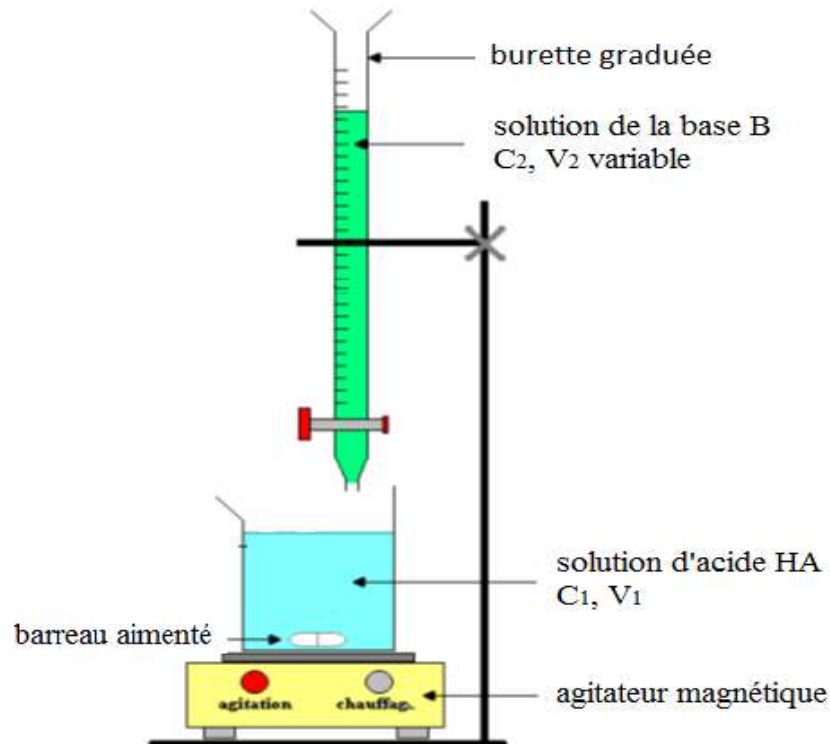
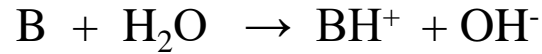
6.1 Titration d'un acide fort par une base forte

HA acide fort (C_1, V_1)

$$n(\text{HA}) = C_1 \times V_1 = n(\text{H}_3\text{O}^+)$$

B base forte (C_2, V_2)

$$n(\text{B}) = C_2 \times V_2 = n(\text{OH}^-)$$



1. Avant l'ajout de la base :

le pH de la solution est celui de l'acide fort : $\text{pH} = -\log C_1$

2. Avant P.E :

Une partie des ions H_3O^+ est neutralisée par les ions OH^- , le $n(\text{H}_3\text{O}^+)_{\text{restant}}$ est :

$$n(\text{H}_3\text{O}^+) = C_1 \times V_1 - C_2 \times V_2 = n(\text{H}_3\text{O}^+)_i - n(\text{OH}^-) \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{C_1 \times V_1 - C_2 \times V_2}{V_1 + V_2}$$
$$\Rightarrow \text{pH} = -\log \frac{C_1 \times V_1 - C_2 \times V_2}{V_1 + V_2}$$

3. Au P.E :

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

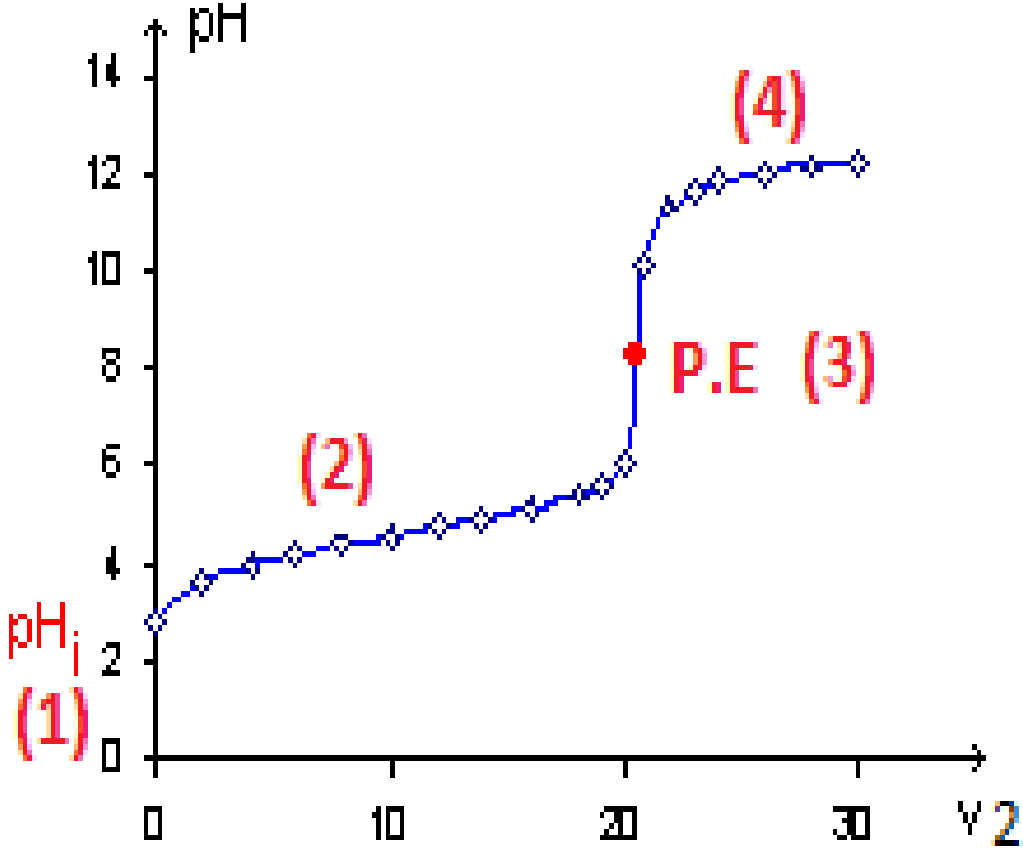
$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7} \text{ mole.l}^{-1} \Rightarrow \text{PH} = 7$$

4. Après P.E :

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

$$n(\text{OH}^-)_{\text{rest}} = C_2 \times V_2 - C_1 \times V_1 \Rightarrow [\text{OH}^-] = \frac{C_2 \times V_2 - C_1 \times V_1}{V_1 + V_2} \Rightarrow \text{pOH} = -\log \frac{C_2 \times V_2 - C_1 \times V_1}{V_1 + V_2}$$
$$\Rightarrow \text{pH} = 14 + \log \frac{C_2 \times V_2 - C_1 \times V_1}{V_1 + V_2}$$

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



6.1 Titration d'un acide faible par une base forte

HA acide faible (C_1, V_1)

$$n(\text{HA}) = C_1 \times V_1$$

B base forte (C_2, V_2)

$$n(\text{B}) = C_2 \times V_2$$

- **Réactions de dissociations :**
 $\text{HA} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{A}^-$
 $\text{B} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{BH}^+ + \text{OH}^-$
- **Réaction de dosage :**
 $\text{HA} + \text{B} \rightarrow \text{A}^- + \text{BH}^+$

1. Avant l'ajout de la base : Le pH de la solution est celui d'un acide faible

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_a - \frac{1}{2} \log C_1 \quad \left(\text{si } \frac{k_a}{C_1} \leq 10^{-2}\right)$$

2. Avant P.E : Une partie de l'acide (HA) est neutralisé par la base B pour donner A^- . Nous avons un mélange de HA et de A^- (ST) :

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad ; \quad [\text{A}^-] = \frac{C_2 \times V_2}{V_1 + V_2} \quad \text{et} \quad [\text{HA}] = \frac{C_1 \times V_1 - C_2 \times V_2}{V_1 + V_2}$$

$$\Rightarrow \text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{C_2 \times V_2}{C_1 \times V_1 - C_2 \times V_2}$$

3. Au P.E : $n(\text{HA}) = n(\text{B}) : C_1V_1 = C_2V_2$

La neutralisation est complète, tout HA est dissocié en A^- . Donc le pH de milieu est celui d'une base faible :



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

$$\Rightarrow \text{pH} = 14 + \log \frac{C_2 \times V_2 - C_1 \times V_1}{V_1 + V_2}$$

- **Chapitre 3:**
- **Les équilibres d'oxydo-réductions**

IV - RÉACTIONS D'OXYDO-RÉDUCTIONS

Les phénomènes d'oxydation et de réduction

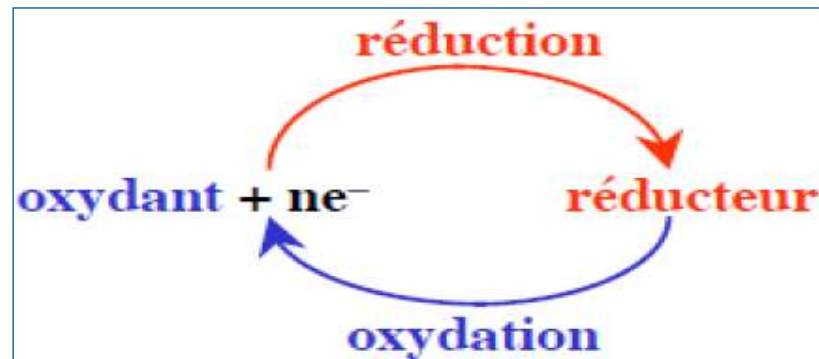
Expérience avec une barre de fer plongée dans une solution d'acide :



1. Définitions :

- L'**oxydant** est le corps accepteur d'électrons (Fe^{2+}).
- Le **réducteur** est le corps donneur d'électrons (Fe).

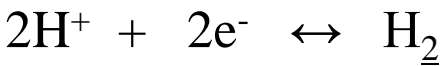
L'oxydation et la réduction sont des réactions réversibles :



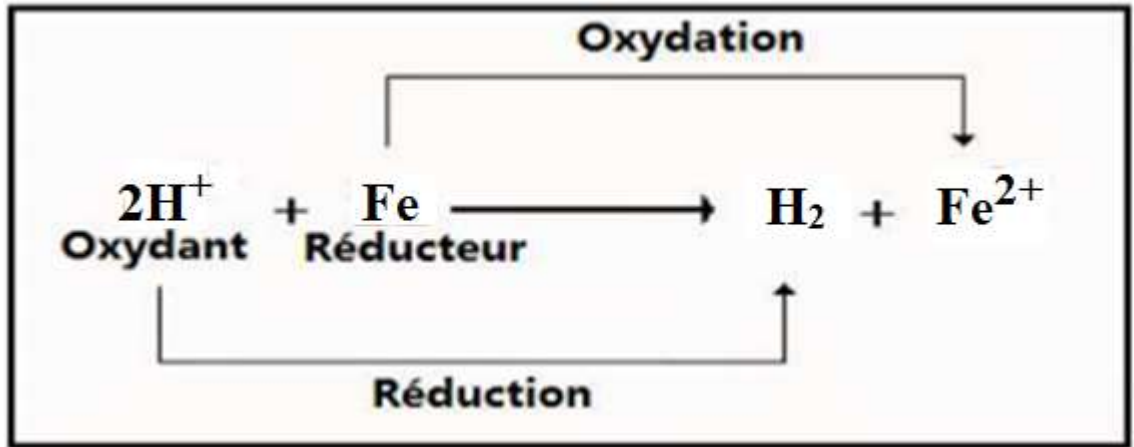
- Une **oxydation** est une transformation dans laquelle N.O augmente (↑). Elle s'accompagne d'une perte d'électrons:



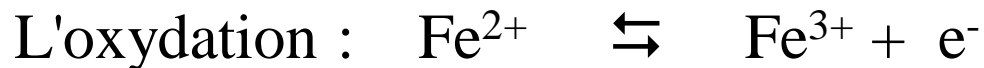
- Une **réduction** est une transformation dans laquelle N.O diminue (↓). Elle s'accompagne d'un gain d'électrons:



Réaction d'oxydo-réduction = transformation avec échange d'électrons



Exemples :



2. Nombre d'oxydation (N.O)

Le **nombre d'oxydation (degré d'oxydation)** est la charge réelle ou fictive portée par un élément lorsqu'est tout seul ou engagé par des liaisons dans un composé chimique.

❖ Règles permettant de déterminer le NO d'un élément :

1. Atomes d'un élément à l'état libre (isolé) : $\text{NO} = 0 \Rightarrow$ Exemple : Na ; Al : $\text{NO} = 0$

2. Ions monoatomiques : le $\text{NO} =$ charge portée par l'ion \Rightarrow Exemple : Sn^{4+} : $\text{NO} = +\text{IV}$

3. Quand des électrons sont partagés dans des liaisons covalentes entre deux atomes de natures différentes, ils sont attribués à l'atome le plus électronégatif.

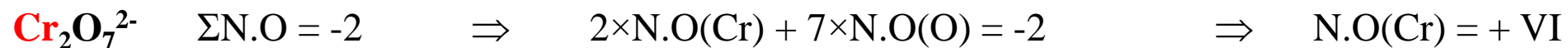
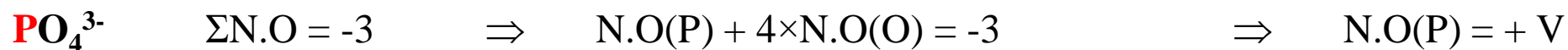
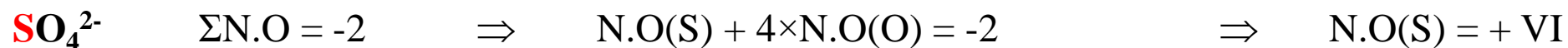
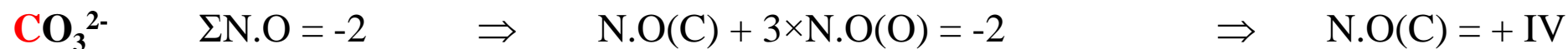
Exemple :

	H-H	Cl-Cl	CO	H ₂ S	H-Cl
N.O	0 0	0 0	+2 -2	+1 -2	+1 -1

4. La somme algébrique des NO des atomes au sein d'une molécule (neutre) ou ionique = la charge de cette molécule.

Exemple : MnO_4^- : $\sum \text{N.O} (\text{MnO}_4^-) = \text{NO}(\text{Mn}) + 4 \text{NO}(\text{O}) = -1$

○ Exemples d'application :



3. Potentiel d'électrode - Loi de Nernst

3.1. Potentiel standard (normal)

Chaque couple redox est caractérisé par un potentiel standard d'oxydoréduction $E_{\text{Ox/red}}^0$ (fixe) qui définit le pouvoir réducteur et oxydant.

3.2. Potentiel d'électrode - Loi de Nernst

La loi de Nernst permet d'écrire le potentiel en fonction du potentiel standard et des concentrations.

➤ Soit la réaction du couple Redox Ox/Red : $a\text{Ox} + n\text{e}^- \leftrightarrow b\text{Red}$

Le potentiel lié à ce couple s'écrit selon la **loi de Nernst** :

$$E = E_{\text{Ox/Red}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{[\text{Ox}]^a}{[\text{Red}]^b}\right)$$

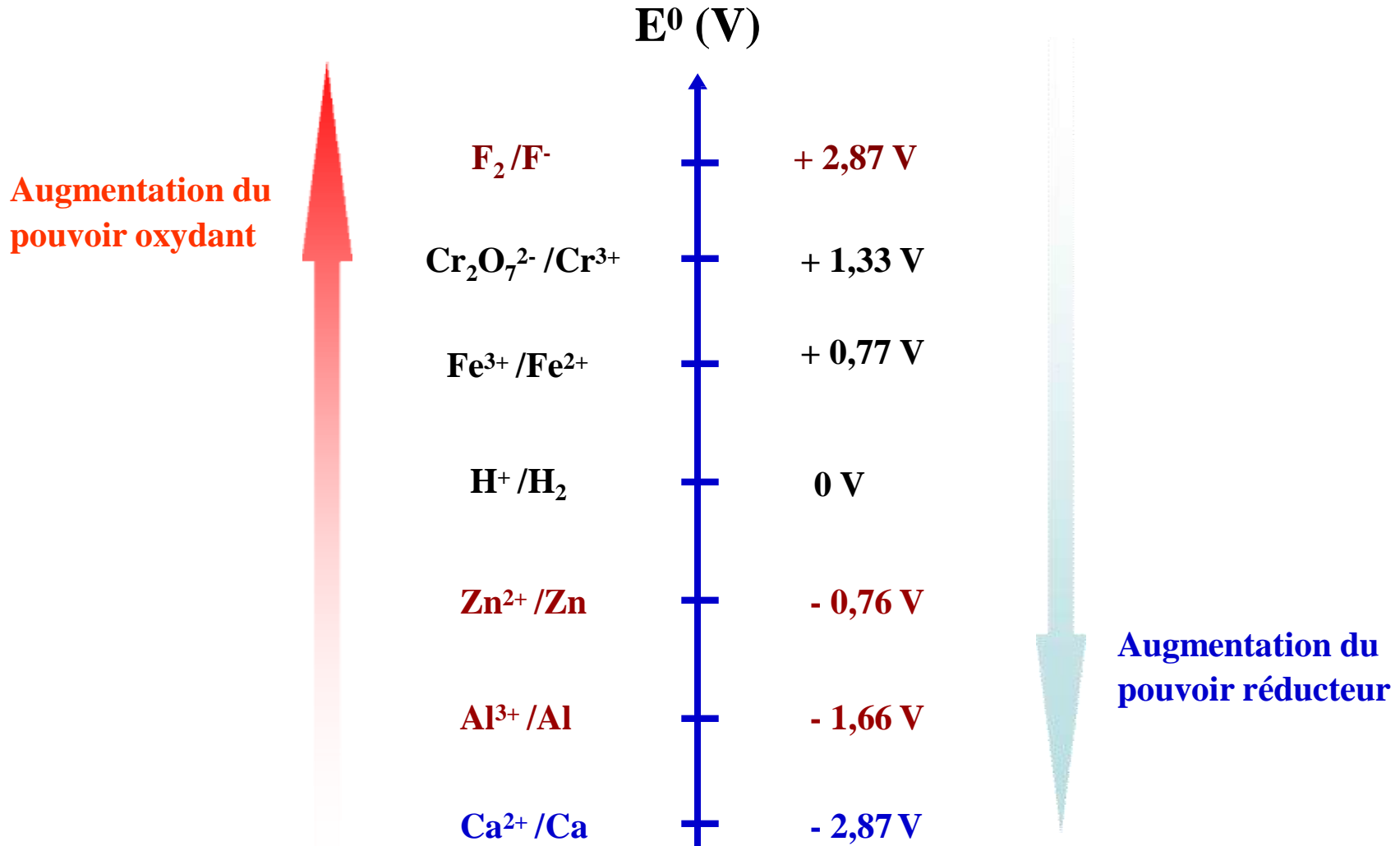
- $R = 8,31 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$
- T (K)
- $F = 96500 \text{ C.mol}^{-1}$
- n : nombre d'électrons échangés

$$\text{A } 25 \text{ }^\circ\text{C} \rightarrow T = 298 \text{ K on a } \frac{RT}{F} \ln 10 \sim 0,06 \text{ V}$$

Alors l'équation de Nernst s'écrit : $E = E_{\text{Ox/Red}}^0 + \frac{0,06}{n} \log\left(\frac{[\text{Ox}]^a}{[\text{Red}]^b}\right)$

Toutes les valeurs de E° sont alors repérées par rapport à $E^\circ (\text{H}^+/\text{H}_2) = 0 \text{ V}$.

○ Exemple :

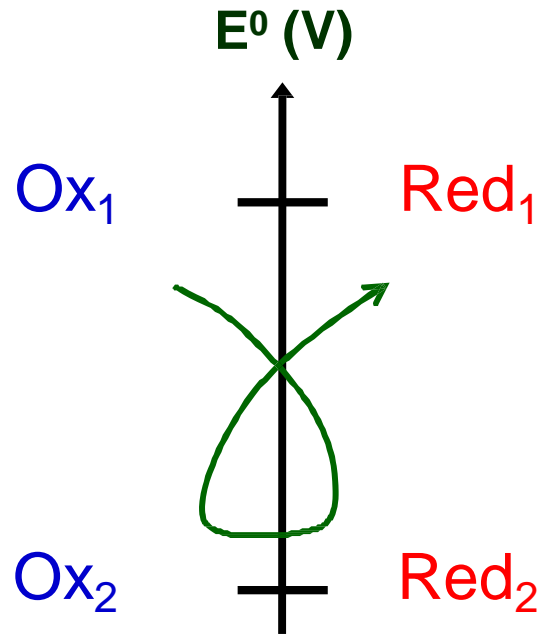


○ Exemple :

1. Couple $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$: $\text{Sn}^{4+} + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Sn}^{2+}$ $E = E_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}}^0 + 0,03 \log\left(\frac{[\text{Sn}^{4+}]}{[\text{Sn}^{2+}]}\right)$
2. Couple Al^{3+}/Al : $\text{Al}^{3+} + 3\text{e}^- \leftrightarrow \text{Al}$ $E = E_{\text{Al}^{3+}/\text{Al}}^0 + 0,02 \log[\text{Al}^{3+}]$
3. Couple H^+/H_2 : $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{H}_2$ $E = E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0 + 0,03 \log\left(\frac{[\text{H}^+]^2}{P(\text{H}_2)}\right)$
4. Couple Cl_2/Cl^- : $\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- \leftrightarrow 2\text{Cl}^-$ $E = E_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}^0 + 0,03 \log\left(\frac{P(\text{Cl}_2)}{[\text{Cl}^-]^2}\right)$
5. Couple $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$: $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- \leftrightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$
 $E = E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^0 + \frac{0,06}{5} \log\left(\frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]}\right)$

3.3. Prévision des réactions d'oxydoréduction

Pour que cette réaction se réalise dans le sens 1 il faut que $E^\circ(\text{Ox}_1/\text{red}_1) > E^\circ(\text{ox}_2/\text{red}_2)$ (condition thermodynamique). C-à-d $\text{ox}(\uparrow) + \text{red}(\uparrow) \rightarrow \text{ox}(\downarrow) + \text{red}(\downarrow)$.



- Exemple d'application :

Quelle est la réaction qui se produit entre ces deux couples rédox ?.

$$E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V} \quad \text{et} \quad E^\circ(\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}) = -0,74 \text{ V}$$

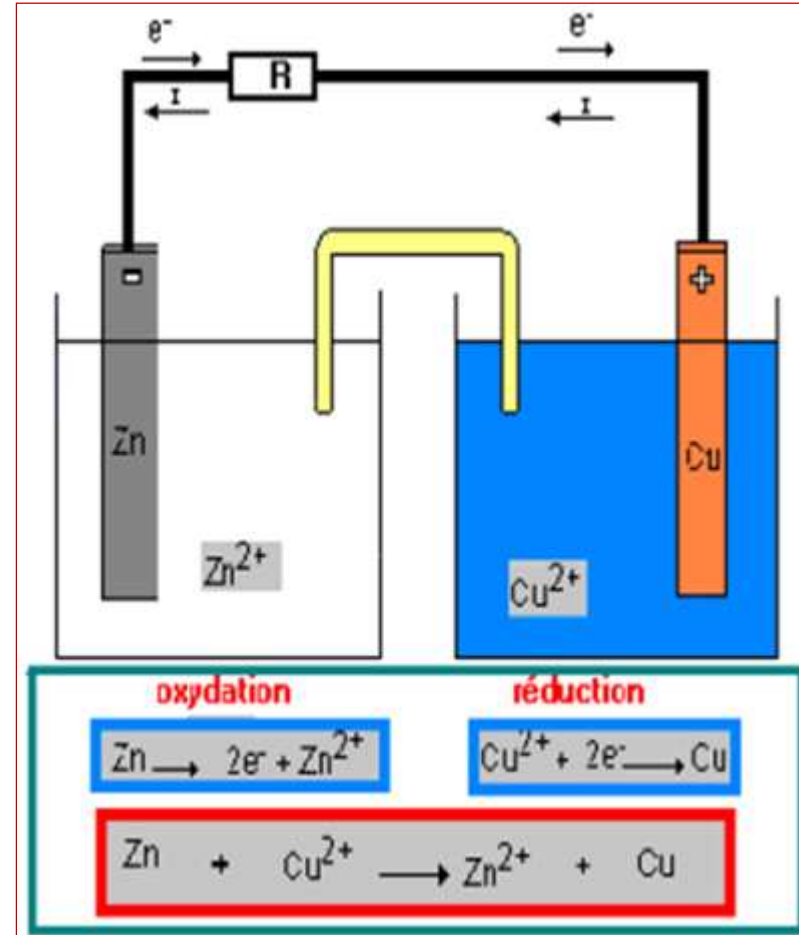
3.4. Application de l'oxydoréduction :

a. La Pile Daniell

Une pile est un dispositif à l'intérieur duquel se transforme l'énergie chimique en énergie électrique. Elle permet de mettre en évidence le transfert d'électrons entre les deux couples redox.

Constitution de la pile

- **Deux électrodes métalliques : Zn et Cu** plongent respectivement dans une solution de Zn^{2+} (ZnSO_4) et de Cu^{2+} (CuSO_4), reliées entre elles par une jonction électrolytique comme un **pont salin**.
- **Le pont salin** : permet d'assurer la conduction électrique entre les compartiments grâce aux migrations des ions et d'assurer l'électro-neutralité des solutions dans les deux compartiments.



Représentation de la pile Daniell : (-) $\text{Zn}_{(s)} / \text{Zn}^{2+}_{(aq)} // \text{Cu}^{2+}_{(aq)} / \text{Cu}_{(s)}$ (+)

○ fem de la pile

La f.e.m. d'une pile mesure l'aptitude de la réaction de la pile à faire circuler les électrons à travers un circuit électrique, et se mesure expérimentalement à l'aide d'un voltmètre branché aux bornes de la pile.

$$\text{fem} = \Delta E = E^+_{(\text{cathode})} - E^-_{(\text{Anode})}$$



$$\Delta E = E_{\text{Cu}} - E_{\text{Zn}} = (E^{\circ}_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - E^{\circ}_{\text{Zn}^{2+}/\text{Cu}}) + \frac{0,06}{2} \text{Log} \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Zn}^{2+}]}$$

- $\Delta E > 0$: la pile est en marche, on dit qu'elle débite, la réaction a lieu dans le sens (1).
- $\Delta E = 0$: la pile est usée, on dit qu'elle est déchargée. L'équilibre est atteint.

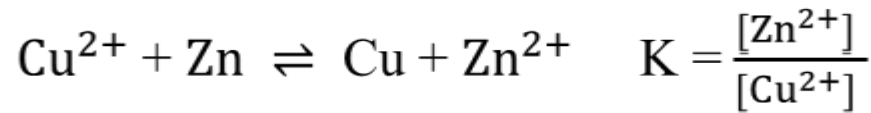
b. Expression de la constante d'équilibre :

A l'équilibre, la f.e.m de la pile est nulle, la pile cesse de débiter (la pile est usée).

$$\text{Donc : } \Delta E = E^+_{(\text{cathode})} - E^-_{(\text{Anode})} = 0 \quad \Rightarrow \quad E_c = E_a$$

$$\Delta E = (E^{\circ}_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - E^{\circ}_{\text{Zn}^{2+}/\text{Cu}}) + \frac{0,06}{2} \log \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Zn}^{2+}]} = 0$$

$$\text{d'où } \Delta E^{\circ} = (E^{\circ}_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - E^{\circ}_{\text{Zn}^{2+}/\text{Cu}}) = \frac{0,06}{2} \text{Log} \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]}$$



$$\Delta E^{\circ} = E^{\circ}_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - E^{\circ}_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = 0,34 - (-0,76) = 1,1\text{V}$$

$$K = 10^{\frac{2}{0,06} \Delta E^{\circ}} \quad \text{A.N} \quad K_{\text{eq}} = 10^{\frac{2 \times 1,1}{0,06}} = 1,94 \cdot 10^{37}$$

La valeur de la constante d'équilibre K_{eq} est très élevée ce qui indique que la réaction est totale.

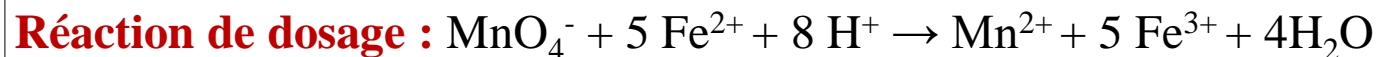
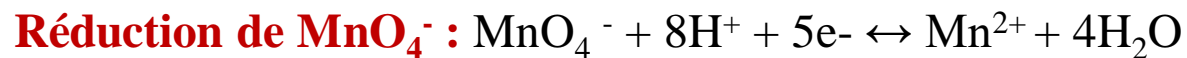
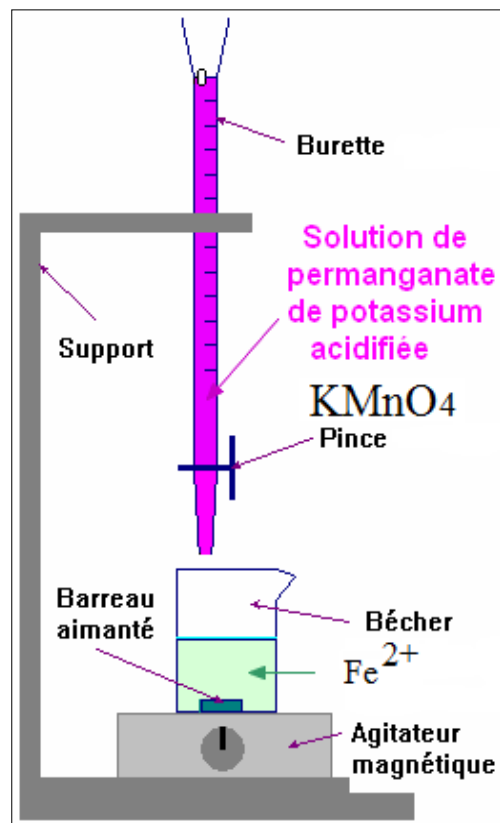
$$\text{D'une manière générale : } K = 10^{\frac{n}{0,06} (E_1^{\circ} - E_2^{\circ})}$$

4. Dosage d'oxydo-réduction

Titrage = Dosage : déterminer la concentration d'une solution inconnue par emploi d'une solution titrante (concentration connue).

Il s'agit d'une réaction d'oxydo-réduction qui doit être **totale** et **rapide**.

Exemple de dosage redox : Manganimétrie (Dosage d'une solution de Fe²⁺ par une solution d'ions MnO₄⁻ en milieu acide)



Au point d'équivalence : $n(\text{MnO}_4^-) = n(\text{Fe}^{2+})/5$

$$5C_{\text{MnO}_4^-} \times V_{\text{MnO}_4^-} = C_{\text{Fe}^{2+}} \times V_{\text{Fe}^{2+}}$$

**Chapitre 4:
Réactions de dissolution-précipitation
Equilibres hétérogènes**

Chapitre 4: Réactions de dissolution-précipitation

Equilibres hétérogènes

I- Solubilité

On appelle solubilité s d'un composé solide le nombre de moles maximum de ce solide pouvant se dissoudre dans un litre de solvant à une température donnée. Elle s'exprime **en mol/l** ou **g/l**.

Plus le composé est soluble, plus sa solubilité s est grande.

Exemples :

- $s(\text{NaCl}) = 6 \text{ mol/l}$ ou $s(\text{NaCl}) = 351 \text{ g/l}$

- $s(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 49 \text{ g/l}$, $s(\text{CuSO}_4) = 143 \text{ g/l}$, $s(\text{CoCl}_2) = 450 \text{ g/l}$

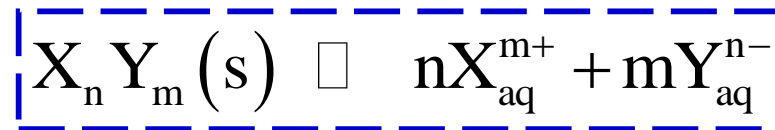
Réactions de dissolution-précipitation

Equilibres hétérogènes

Lorsque une concentration d'un composé AB est supérieure à la valeur de la solubilité ($C > s$) on dit que la solution est saturée et qu'il y a une précipitation de AB.

II-. Produit de solubilité

Le produit de solubilité K_s d'un solide correspond à la constante d'équilibre de la réaction de dissolution de ce solide dans un solvant.



- Le produit de solubilité de $X_n Y_m$ est :

$$K_s = [X^{m+}]_{\text{éq}}^n [Y^{n-}]_{\text{éq}}^m$$

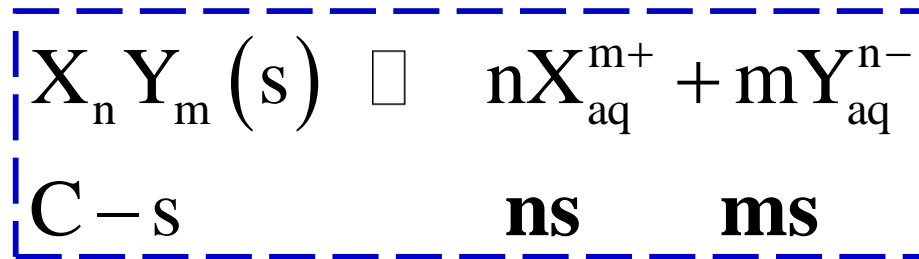
- Le produit de solubilité est sans dimension.

- $pK_s = -\log K_s$. Plus le composé est soluble, plus K_s est grand et plus le pK_s est petit.

Réactions de dissolution-précipitation

Equilibres hétérogènes

Relation entre Solubilité et produit de solubilité dans l'eau pure



Le produit de solubilité de $X_n Y_m$ est :

$$K_s = [X^{m+}]_{\text{éq}}^n [Y^{n-}]_{\text{éq}}^m = (ns)^n (ms)^m$$

$$s = \left(\frac{k_s}{n^n m^m} \right)^{\frac{1}{n+m}}$$

Réactions de dissolution-précipitation

Equilibres hétérogènes

Exercice d'application:

On considère les précipités suivants : AgCl , PbCl_2 , $\text{Fe}(\text{OH})_3$ et Fe_2S_3 .

Ecrire l'équation de dissolution de ces précipités en solutions aqueuses.

En déduire l'expression du produit de solubilité K_s de chacun d'eux.

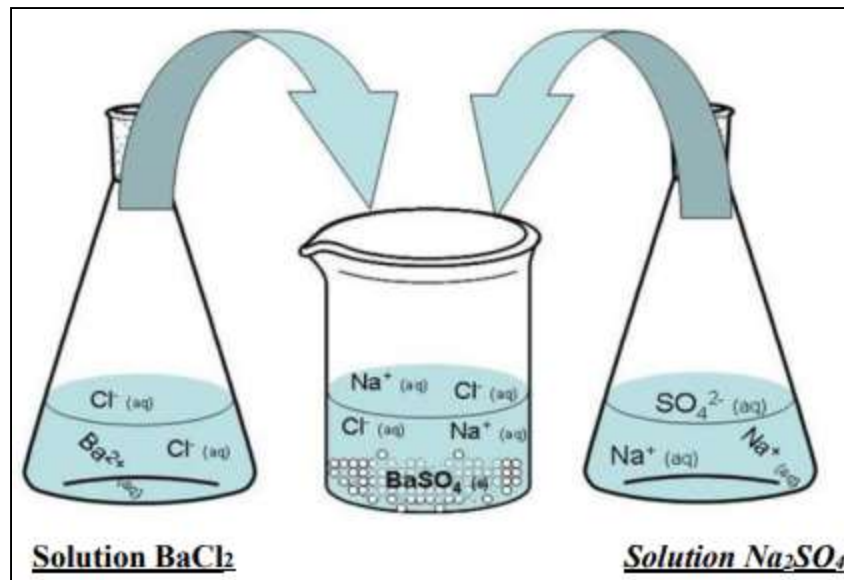
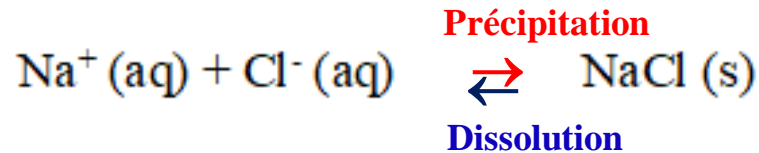
Enfin établir la relation entre la solubilité et le produit de solubilité.

Réactions de dissolution-précipitation

Equilibres hétérogènes

II- Précipitation

La précipitation est la formation d'un composé solide quand on mélange deux solutions. Une réaction de précipitation est l'inverse d'une réaction de dissolution.



Réactions de dissolution-précipitation

Equilibres hétérogènes

II-1. Conditions de précipitation

Soit l'équilibre :



$$K_s = [A^+]_e \cdot [B^-]_e \text{ à l'équilibre}$$

Si on mélange A^+ et B^- trois cas sont possibles :

Premier cas: $[A^+]_i \cdot [B^-]_i < K_s$

\Rightarrow le seuil de solubilité n'est pas atteint (solution insaturée) ; \Rightarrow **pas de précipitation.**

Deuxième cas: $[A^+]_i \cdot [B^-]_i = K_s$

\Rightarrow L'équilibre (solution saturée) \Rightarrow **précipitation**

Troisième cas: $[A^+]_i \cdot [B^-]_i > K_s$

\Rightarrow on est en sursaturation : **précipitation** de AB et retour à l'équilibre :

$$[A^+] \cdot [B^-] = K_s$$

Réactions de dissolution-précipitation

Equilibres hétérogènes

Applications :

Soit un mélange contenant :

- 50 ml de BaCl_2 de $C_1 = 10^{-5}\text{M}$
- 50 ml de Na_2SO_4 de $C_2 = 2 \cdot 10^{-2}\text{M}$
- 100 ml de AgNO_3 de $C_3 = 10^{-5}\text{M}$

Y-a-t-il précipitation de BaSO_4 et de AgCl lors du mélange ?

Sachant que à 25 °C : $K_s(\text{BaSO}_4) = 1,1 \times 10^{-10}$ et $K_s(\text{AgCl}) = 1,6 \times 10^{-10}$

Réactions de dissolution-précipitation

Equilibres hétérogènes

III- Les facteurs qui affectent la solubilité

A) EFFET D'ION COMMUN

On cherche la solubilité de AB dans une solution d'électrolyte fort AC.

Soit : $AB \rightleftharpoons A^+ + B^-$ et $AC \rightarrow A^+ + C^-$

AC: Electrolyte fort et A + : ion commun

Ajout de AC à la solution $\Rightarrow \uparrow[A^+] \Rightarrow$ perturbation de l'équilibre \Rightarrow Evolution dans le sens de diminution de la concentration de A⁺ sens (2), donc sens de la précipitation de AB \Rightarrow La solubilité s diminue

Principe de Chatelier: Lorsqu'on ajoute, à la solution saturée un sel qui contient l'un des ions de la solution aqueuse, le système évolue dans le sens qui tend à faire diminuer la concentration de cet ion, donc vers la formation du précipité en diminuant la solubilité du composé insoluble.

Réactions de dissolution-précipitation

Equilibres hétérogènes

Exercices 1:

Le produit de solubilité du chromate d'argent Ag_2CrO_4 est $K_s = 1,6 \cdot 10^{-12}$.

Calculer la solubilité de ce sel

a- Dans l'eau pure

b- Dans une solution de chlorure de potassium 0,2 M.

Exercices 2:

La solubilité de l'iodure d'argent AgI dans l'eau pure à 25°C est de $2,88 \cdot 10^{-3}$ mg/l.

$M(\text{AgI}) = 234,77$ g/mol.

a- Déterminer la valeur du produit de solubilité de AgI à cette température.

b- Calculer la solubilité de l'iodure d'argent AgI dans une solution d'iodure de calcium CaI_2 à 0,2M (utiliser les approximations nécessaires).