

UNIVERSITE MOHAMMED V- AGDAL

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE CHIMIE

-RABAT-

Filière :

Sciences de la Vie et Sciences de la Terre et de l'Univers

SVI – STU

Module 4 :

Chimie générale 1

Elément 2

Deuxième partie : Chimie en solution

Oxydoréduction- pH des solutions aqueuses-

Equilibre de dissolution

Pr : Mohammed Benchidmi

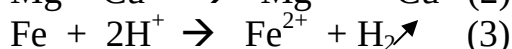
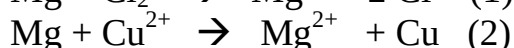
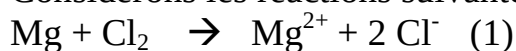
2005/2006

Chapitre I

Oxydoréduction

I) Définition

Considérons les réactions suivantes :



Mg a cédé des électrons à Cl_2 et à Cu^{2+} ; Fe a cédé des électrons à 2H^+ .

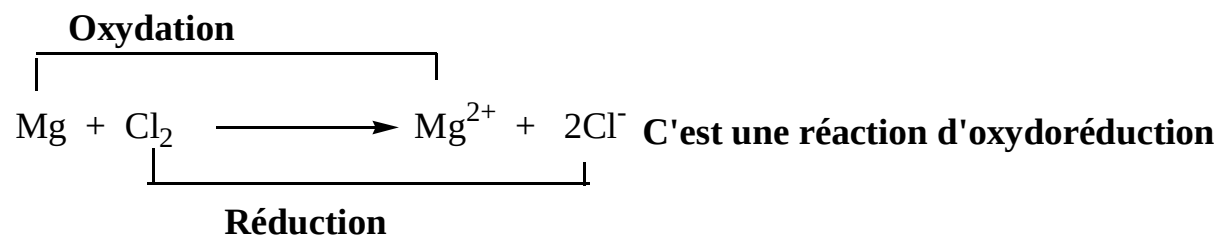
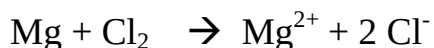
Cl_2 , Cu^{2+} et H^+ ont été **réduits** ; Mg et Fe ont été **oxydés**.

Mg et Fe sont des **réducteurs** ; Cl_2 , Cu^{2+} et H^+ sont des **oxydants**

Un réducteur est toute entité chimique, atome molécule ou ion, capable de céder (perdre) un ou plusieurs électrons.

Un oxydant est toute entité chimique, atome molécule ou ion, capable de capter (gagner) un ou plusieurs électrons.

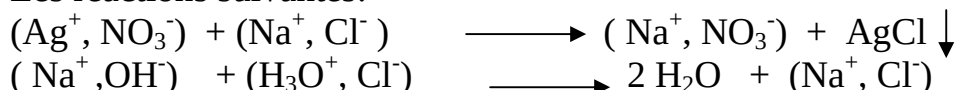
Considérons la réaction suivante:



Il y a eu un transfert d'électrons de Mg vers Cl_2

Une réaction d'oxydoréduction est toute réaction qui se fait par transfert d'électrons.

Les réactions suivantes:



ne sont donc pas des réactions d'oxydoréduction, car il n'y a pas eu de transfert d'électrons.

II) Nombre d'oxydation - degré d'oxydation

C'est une charge formelle positive ou négative que l'on attribue à un atome engagé dans une liaison. Sa valeur est obtenue selon les règles suivantes :

- On attribut les e de liaison à l'atome le plus électronégatif.

Exemple:



- La somme des degrés d'oxydation d'une molécule est égale à zéro.

Dans H-Cl : $\text{DO H} + \text{DO Cl} = 0$ (DO = Degré d'oxydation).

Dans H_2 : $2 \text{DO H} = 0 \Rightarrow \text{DO H} = 0$

- Si le composé est ionique deux cas se présentent :

★ s'il est formé d'ions simples, le degré d'oxydation de chaque ion est égal à sa charge.

Exemple pour $(\text{Na}^+, \text{Cl}^-)$; $\text{DO Na}^+ = +1$ $\text{DO Cl}^- = -1$

★ si l'ion est composé :

La somme des degrés d'oxydation de tous les atomes qui le constituent, est égale à la charge portée par l'ion

Exemple : pour $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$

$$2\text{DO Cr} + 7\text{DO O} = -2$$

pour NO_3^-

$$\text{DO N} + 3\text{DO O} = -1$$

III) Comment équilibrer une réaction d'oxydoréduction

Généralement on connaît les réactifs, les produits et la nature du milieu (acide, basique ou neutre) de la réaction d'oxydoréduction, le problème qui se pose est comment l'équilibrer ; c'est-à-dire, quels sont les coefficients stœchiométriques?

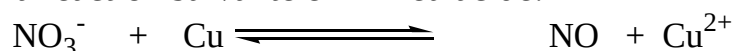
Pour ce faire, on suit la méthode ci-après :

- Diviser la réaction globale en deux demi réactions : l'une de réduction l'autre d'oxydation.
- Evaluer le nombre d'électrons mis en jeu par chaque demi réaction, et ce, en utilisant les nombres d'oxydation des réactifs et des produits. Si une molécule est complexe, on considère l'élément qui change d'environnement lorsqu'on passe du réactif ou produit correspondant.
- Équilibrer les demi réactions du point de vue charges, en tenant compte de la nature du milieu ; si le milieu est acide, on ajoute les H^+ (H_3O^+), si le milieu est basique, on ajoute les ions OH^- .

- d) Equilibrer les demi réactions du point de vue masse. Généralement les H^+ (H_3O^+) se transforment en H_2O et les ions OH^- proviennent des molécules d'eau.
- e) Multiplier, s'il le faut, les demi réactions par des coefficients de telle sorte que le nombre d'électrons mis en jeu par la demi réactions de réduction, soit le même que celui mis en jeu par la demi réaction d'oxydation.
- f) Ajouter membre à membre les deux demis réactions ainsi obtenues.

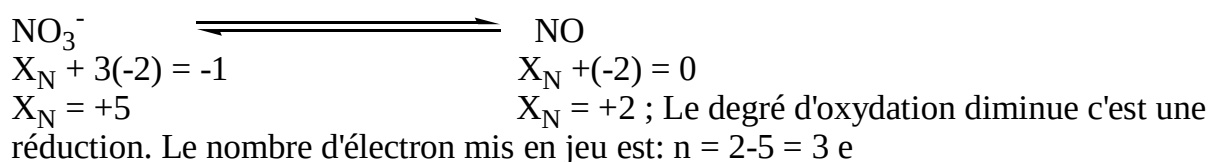
Premier exemple.

Equilibrer la réaction suivante en milieu acide:



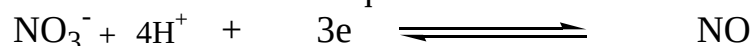
Equilibrons la première demi réaction:

a) du point de vue degré d'oxydation



b) du point de vue Charge :

Le milieu est acide on équilibre avec les H^+ ou les H_3O^+



c) du point de vue masse :

Les protons se transforment en H_2O .



Equilibrons la deuxième demi réaction



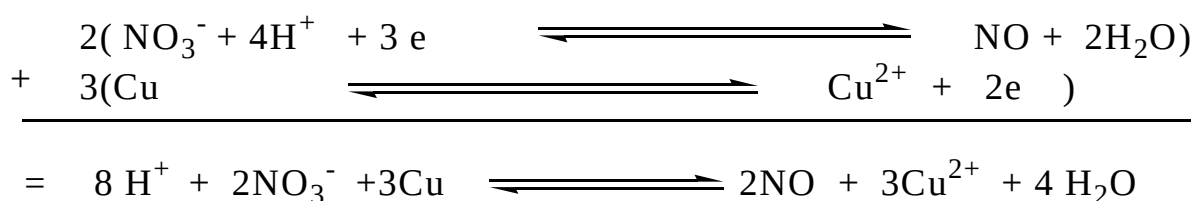
$$X_{Cu} = 0$$

$$X_{Cu+2} = +2$$

Le degré d'oxydation a augmenté c'est une oxydation, le nombre d'électron mis en jeu est $n = 2 e$

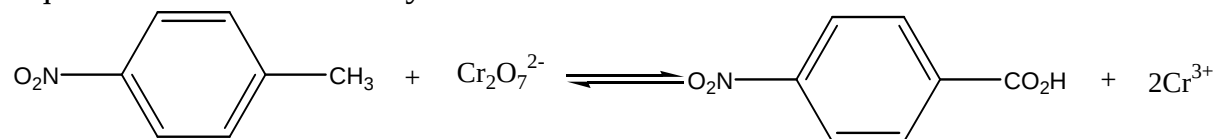
Cette demi réaction est équilibrée du point de vue Charge et masse.

Pour obtenir la réaction globale, on doit maintenant multiplier la première demi réaction par deux et la deuxième par 3, pour que le nombre d'électron mis en jeu soit le même pour les deux demi réactions. Puis ajouter membre à membre les deux demi réactions ainsi obtenues.

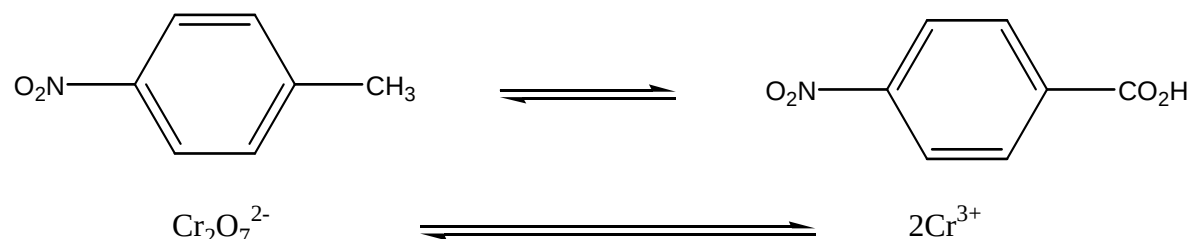


Deuxième exemple.

Equilibrer la réaction d'oxydoréduction suivante en milieu acide:



Les demi-réactions sont :



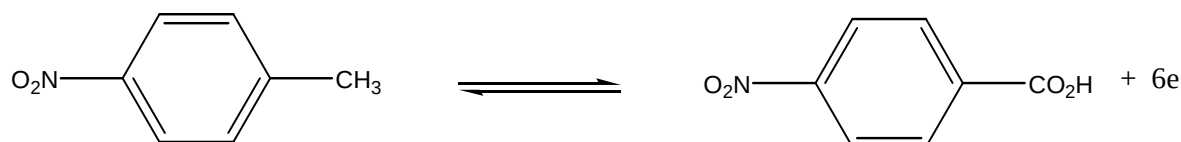
Dans la première demi réaction, c'est l'atome du carbone du groupe méthyle qui a changé d'environnement, donc qui a subi la réaction d'oxydoréduction. Cherchons le degré d'oxydation du carbone dans le méthyle (CH_3) et dans le carboxyle (COOH).

Soit α la somme des degrés d'oxydation du groupement paranitrophényle ($\text{NO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-$)

$$\begin{aligned} X_{\text{C}} + \alpha + 3 &= 0 \\ X_{\text{C}} &= -\alpha - 3 \end{aligned}$$

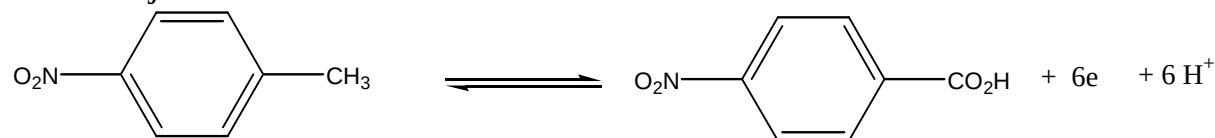
$$\begin{aligned} X_{\text{C}} + \alpha + 2(-2) + 1 &= 0 \\ X_{\text{C}} &= 3 - \alpha \end{aligned}$$

Le degré d'oxydation X_{C} a augmenté, donc c'est une oxydation. $n_e = (3 - \alpha) - (-\alpha - 3) = 6e$



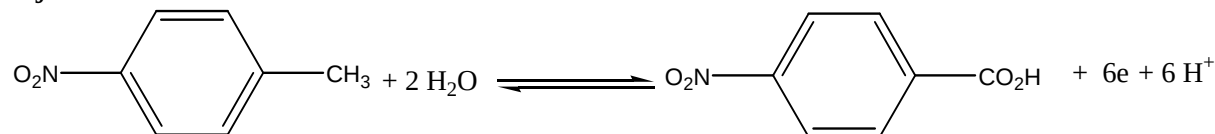
Equilibrions du point de vue Charge.

On doit ajouter 6 H^+

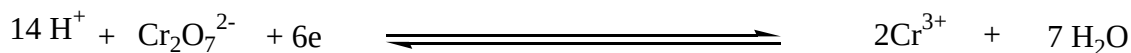


Equilibrions du point de vue masse.

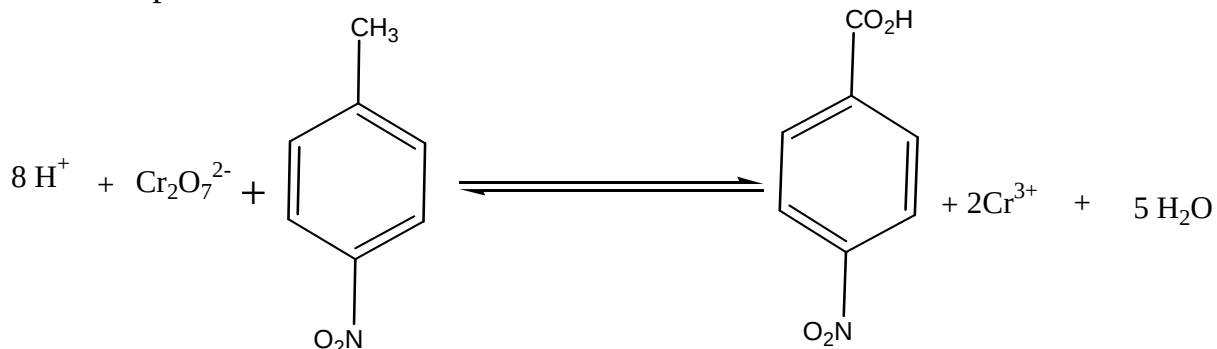
Ajoutons de l'eau.



Pour le deuxième couple, la demi réaction s'obtient de la même manière que pour le premier exemple:



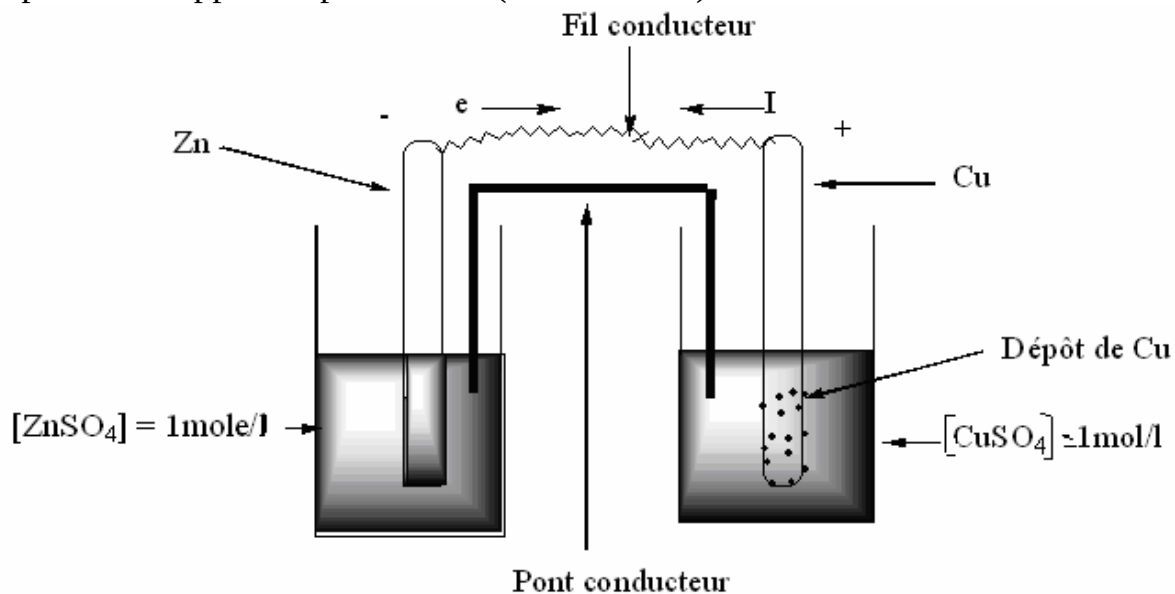
La réaction globale est obtenue en ajoutant membre à membre les deux demi réactions précédentes:



IV) Réversibilité de la réaction d'oxydoréduction

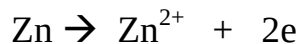
a) Considérons le système suivant, formé par :

Un Becher A contenant une solution molaire de ZnSO_4 , dans laquelle plonge une lame de zinc et un Becher B contenant une solution molaire de CuSO_4 , dans laquelle plonge une lame de cuivre. Les deux solutions sont reliées par un pont conducteur. Ce dispositif est appelé la pile Daniel (Voir schéma).



Pile Daniel

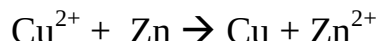
Lorsqu'on joint les deux lames par un fil conducteur, on constate que la lame de zinc s'amointrit au contact de la solution, et que le cuivre se dépose sur la lame de cuivre : ce qui veut dire que le zinc s'est dissout à l'état de son sel, c'est-à-dire que:



Et que le cuivre qui s'est déposé ne peut provenir que des ions Cu^{2+} contenus dans la solution :

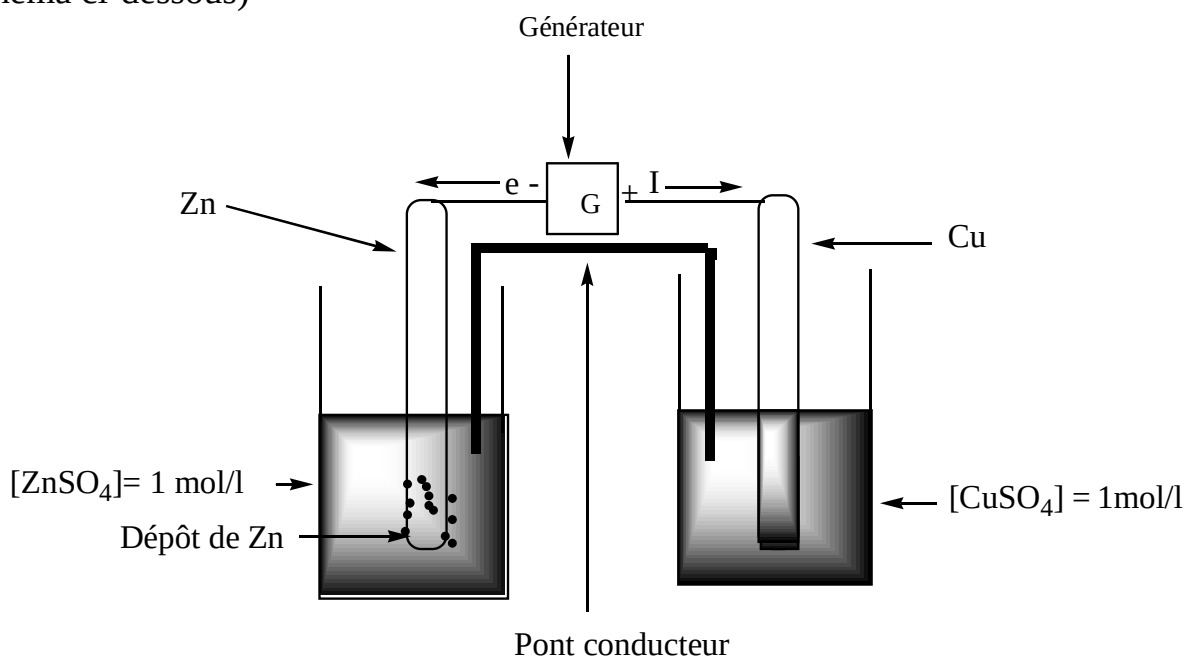


Globalement on assiste à la réaction d'oxydoréduction :

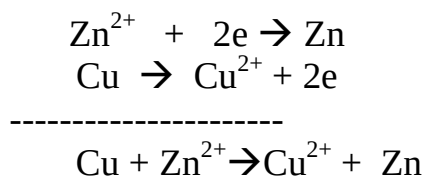


Les électrons circulent du compartiment de Zn/ZnSO₄ vers le compartiment de Cu /CuSO₄. Le courant électrique emprunte le chemin inverse, c'est-à-dire il circule du Cu /CuSO₄ vers Zn/ZnSO₄. Le pôle positif de la pile est la lame de cuivre et le pôle négatif est la lame de Zinc. (Voir schéma)

b) Enlevons le fil conducteur et remplaçons le par un générateur de tension, de telle sorte que le courant circule de la lame de Zinc vers la lame de cuivre. Les électrons dans ces conditions circulent du compartiment de cuivre vers le compartiment de Zinc. Le sens du courant est imposé par le générateur. (Voir le schéma ci-dessous)



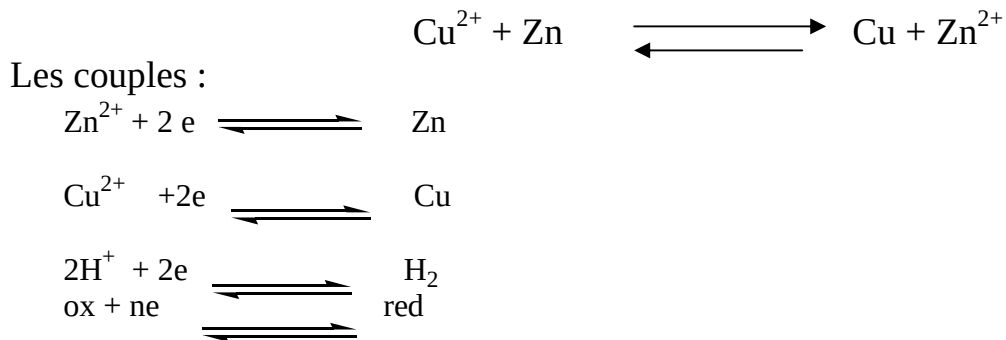
On constate l'inverse du processus précédent : il se forme un dépôt de zinc sur la lame de zinc et c'est la lame de Cu qui s'affaiblit au contact de la solution de CuSO₄. Ce qui se traduit par :



Ici on assiste à une **réaction d'électrolyse** qui est l'inverse de la réaction d'oxydoréduction :

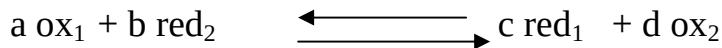


D'après les expériences **a et b**, on peut conclure que la réaction est **réversible, d'où le double flèche**:



Sont appelés les couples redox.

Dans une réaction d'oxydoréduction, on met en jeu deux couples redox :



V) Forces électromotrices des piles (f,e,m) – Equation de Nerst

Nous avons vu, que lorsqu'on joint les deux lames (Zn et Cu) par un fil conducteur, le courant électrique circule de la lame de Cu vers la lame de Zn. Ce courant électrique résulte de la réaction d'oxydoréduction :



dont la pile Daniel est le siège. Donc la réaction d'oxydoréduction **libère de l'énergie électrique** au milieu extérieur; on peut écrire que :

$$\Delta G = W_{\text{elect}}$$

$W_{\text{elect}} = -Q\Delta E$ (le moins signifie qu'il est cédé au milieu extérieur).

Q = La charge transférée d'un pôle à l'autre

ΔE = La différence de potentiel aux bornes de la pile

$$Q = n\mathfrak{F}$$

$\mathfrak{F}$ = Le faraday = 96500 Coulombs

$\mathfrak{F}$ = une mole $|e|$

$$\Rightarrow \Delta G = -n \mathfrak{F} \Delta E$$

La thermodynamique chimique (cf. première partie) permet d'écrire :

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \log \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]}$$

Divisons les deux membres de cette équation par $-n \mathfrak{F}$:

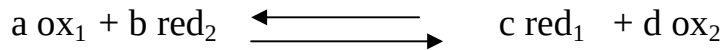
$$\frac{\Delta G}{-n \mathfrak{F}} = \frac{\Delta G^\circ}{-n \mathfrak{F}} + \frac{RT}{-n \mathfrak{F}} \log \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]}$$

$$\frac{-\Delta G}{n \mathfrak{F}} = -\frac{\Delta G^\circ}{n \mathfrak{F}} - \frac{RT}{n \mathfrak{F}} \text{Log} \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]}$$

$$\Delta E = \Delta E^\circ - \frac{RT}{n \mathfrak{F}} \text{Log} \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]}$$

Cette relation est **l'équation de Nerst** relative à la réaction que nous avons étudiée. Elle donne la force électromotrice (f.e.m.) de la pile.

D'une manière générale, pour toute pile qui est le siège d'une réaction d'oxydoréduction de la forme :



l'équation de Nerst s'écrit:

$$\Delta E = \Delta E^\circ - \frac{RT}{n \mathfrak{F}} \text{Log} \frac{[\text{red}_1]^c [\text{ox}_2]^d}{[\text{ox}_1]^a [\text{red}_2]^b}$$

Si $T = 298\text{K}$; $R = 8.314\text{J}$; $\mathfrak{F} = 96500$ coulombs.

Et si on passe du Log népérien au Log_{10} , l'équation de Nernst devient :

$$\Delta E = \Delta E^\circ - \frac{0,059}{n} \log \frac{[\text{red}_1]^c [\text{ox}_2]^d}{[\text{ox}_1]^a [\text{red}_2]^b}$$

A L'équilibre $\Delta G = -n \mathfrak{F} \Delta E = 0 \Rightarrow \Delta E = 0$. Dans ces conditions les concentrations sont celles de l'état d'équilibre, on peut écrire :

$$\Rightarrow 0 = \Delta E^\circ - \frac{0,059}{n} \log K$$

$$\Rightarrow \log K = \frac{n \Delta E^\circ}{0,059} \Rightarrow$$

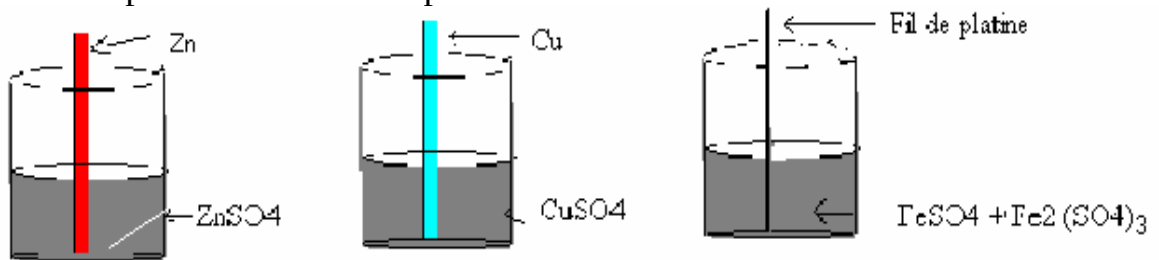
$$K = 10^{n \Delta E^\circ / 0,059}$$

Plus la valeur de K est grande plus la réaction est totale.

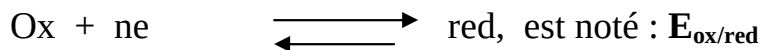
VI) Potentiel d'électrode

a) Définition

Une électrode est un système qui contient la forme réduite et la forme oxydée du même couple redox. Par exemple :



Le potentiel d'électrode relatif à un couple redox :

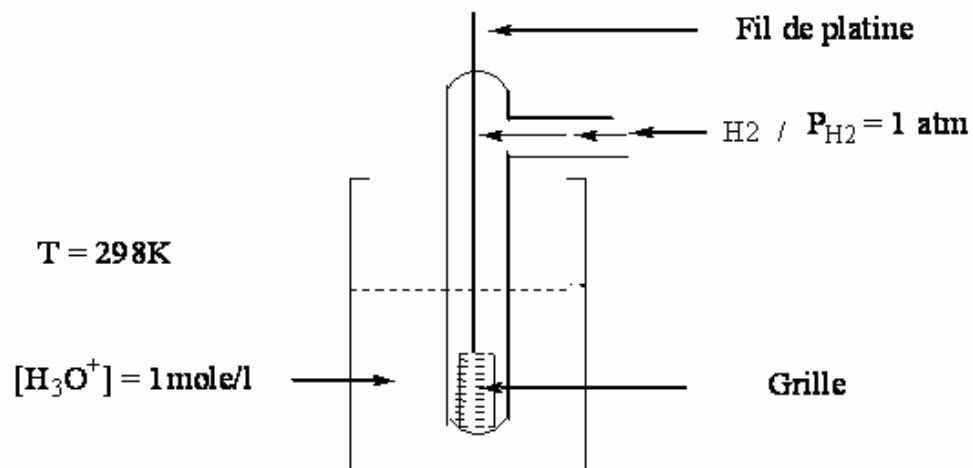


Par exemple : le potentiel d'électrode du compartiment de zinc est $E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}$ celui du compartiment de Cuivre est $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}$...

b) Electrode de référence : électrode à Hydrogène

L'électrode à hydrogène est formée d'un bêcher contenant une solution d'acide fort de normalité = 1mole de $\text{H}_3\text{O}^+/\text{l}$, dans laquelle plonge un tube comportant un fil de platine inoxydable, rempli d'hydrogène à la pression d'une atmosphère. Le fil joue le rôle du pôle.

Si $T = 298\text{K}$, le potentiel de l'électrode à hydrogène $E^\circ_{\text{H}^+/\text{H}_2}$ est par convention égale à zéro.

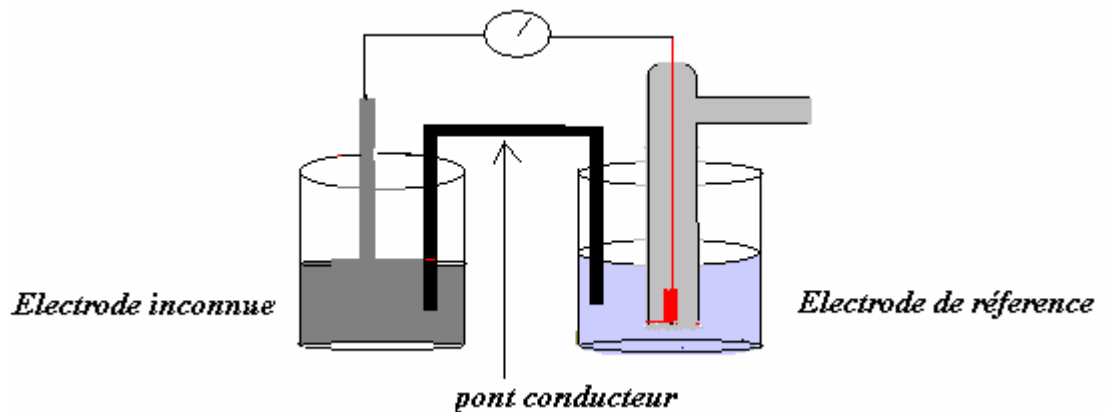


Electrode à Hydrogène de référence

$$E^\circ_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = 0$$

c) Potentiel d'une électrode

Pour obtenir le potentiel d'une électrode quelconque, on l'associe avec l'électrode dite de référence. Voir schéma



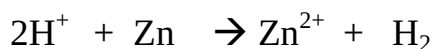
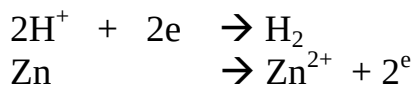
On obtient ainsi une pile dont la différence de potentiel indiquée par le voltmètre est par convention égale au potentiel de l'électrode associée.

d) Cherchons l'expression du potentiel E d'une électrode

On distingue les électrodes plus réductrices que l'électrode à hydrogène et qui ont un potentiel négatif, et les électrodes plus oxydantes et qui ont un potentiel positif.

α) Expression du potentiel E d'une électrode plus réductrice que l'électrode à hydrogène. Par exemple : $E_{Zn^{2+}/Zn}$

On aura :



Appliquons la relation de Nerst :

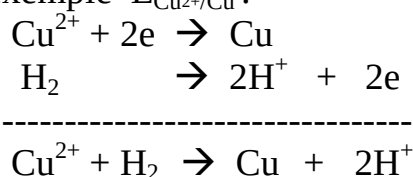
$$\Delta E = \Delta E^\circ - \frac{0,059}{2} \log \frac{[Zn^{2+}] \cdot P_{H_2}}{[H^+]^2}$$

$$(E_{2H^+/H_2} - E_{Zn^{2+}/Zn}) = (E^\circ_{2H^+/H_2} - E^\circ_{Zn^{2+}/Zn}) - \frac{0,059}{2} \log \frac{[Zn^{2+}] P_{H_2}}{[H^+]^2}$$

or $E_{2H^+/H_2} = E^\circ_{2H^+/H_2} = 0$ car $[H^+] = 1 \text{ mole/l}$ et $P_{H_2} = 1 \text{ atm}$

$$\Rightarrow E_{Zn^{2+}/Zn} = E^\circ_{Zn^{2+}/Zn} + \frac{0,059}{2} \log [Zn^{2+}]$$

β) Expression du potentiel E d'une électrode plus oxydante que l'électrode à hydrogène. Par exemple $E_{Cu^{2+}/Cu}$:



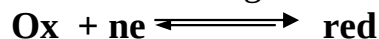
$$\Delta E = \Delta E^\circ - \frac{0.059}{2} \log \frac{[H^+]^2}{[Cu^{2+}] P_{H_2}}$$

$$E_{Cu^{2+}/Cu} - E_{2H^+/H_2} = E^\circ_{Cu^{2+}/Cu} - E^\circ_{2H^+/H_2} - \frac{0.059}{2} \log \frac{[H^+]^2}{[Cu^{2+}] P_{H_2}}$$

Le même raisonnement que précédemment nous donne :

$$\Rightarrow E_{Cu^{2+}/Cu} = E^\circ_{Cu^{2+}/Cu} + \frac{0.059}{2} \log [Cu^{2+}]$$

D'une manière générale pour toute électrode $E_{ox/red}$ telle que :



L'expression du potentiel $E_{ox/red}$ à la température $T = 298K$ s'écrit :

$$E_{ox/red} = E^\circ_{ox/red} + \frac{0.059}{2} \log \frac{[ox]}{[red]}$$

Ou en fonction de la température T et du Logarithme népérien.

$$E_{ox/red} = E^\circ_{ox/red} + \frac{RT}{nF} \log \frac{[ox]}{[red]}$$

Si la température $T = 298K$, la pression $P = 1atm$ et les concentrations sont molaires ; les potentiels E sont alors dits standard et noté E° .

Valeurs de quelques potentiels standard :

Couple rédox	$E^\circ_{(ox/red)}$
$F_{2(g)} + 2e^- \rightarrow 2F^-$	+ 2,87
$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightarrow Mn^{+2} + 4H_2O$	+ 1,52
$Au^{+3} + 3e^- \rightarrow Au_{(s)}$	+ 1,50
$Cl_{2(g)} + 2e^- \rightarrow 2Cl^-$	+ 1,36
$Cr_2O_7^{2-} + 14 H^+ + 6e^- \rightarrow 2Cr^{+3} + 7H_2O$	+ 1,33
$MnO_{2(s)} + 4H^+ + 2e^- \rightarrow Mn^{+2} + 2H_2O$	+ 1,28
$\frac{1}{2} O_{2(g)} + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$	+ 1,23
$Br_{2(l)} + 2e^- \rightarrow 2Br^-$	+ 1,06
$NO_3^- + 4H^+ + 3e^- \rightarrow NO_{(g)} + 2H_2O$	+ 0,96
$Ag^+ + e^- \rightarrow Ag_{(s)}$	+ 0,80
$NO_3^- + 2H^+ + e^- \rightarrow NO_{2(g)} + 2H_2O$	+ 0,78
$Fe^{+3} + e^- \rightarrow Fe^{+2}$	+ 0,77

$I_{2(s)} + 2e^- \rightarrow 2I^-$	+ 0,53
$Cu^{+2} + 2e^- \rightarrow Cu_{(s)}$	+ 0,34
$SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e^- \rightarrow SO_{2(g)} + 2H_2O$	+ 0,17
$Sn^{+4} + 2e^- \rightarrow Sn^{+2}$	+ 0,15
$S_{(s)} + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2S_{(g)}$	+ 0,14
$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_{2(g)}$	0,00
$Fe^{3+} + 3e^- \rightarrow Fe_{(s)}$	- 0,04
$Pb^{+2} + 2e^- \rightarrow Pb_{(s)}$	- 0,13
$Sn^{+2} + 2e^- \rightarrow Sn_{(s)}$	- 0,14
$Ni^{+2} + 2e^- \rightarrow Ni_{(s)}$	- 0,25
$Cd^{+2} + 2e^- \rightarrow Cd_{(s)}$	- 0,40
$Fe^{+2} + 2e^- \rightarrow Fe_{(s)}$	- 0,44
$Cr^{+3} + 3e^- \rightarrow Cr_{(s)}$	- 0,74
$Zn^{+2} + 2e^- \rightarrow Zn_{(s)}$	- 0,76
$Mn^{+2} + 2e^- \rightarrow Mn_{(s)}$	- 1,18
$Al^{+3} + 3e^- \rightarrow Al_{(s)}$	- 1,66
$Mg^{+2} + 2e^- \rightarrow Mg_{(s)}$	- 2,37
$Na^+ + e^- \rightarrow Na_{(s)}$	- 2,71
$Ca^{+2} + 2e^- \rightarrow Ca_{(s)}$	- 2,87
$Ba^{+2} + 2e^- \rightarrow Ba_{(s)}$	- 2,90
$Cs + e^- \rightarrow Cs_{(s)}$	- 2,92
$K^+ + e^- \rightarrow K_{(s)}$	- 2,92
$Li^+ + e^- \rightarrow Li_{(s)}$	- 3,00

Remarques:

- Plus le potentiel d'électrode est élevé plus l'électrode est oxydante.
- Une pile est formée par l'association de deux électrodes. Celle qui a le potentiel le plus élevé constitue le pôle positif.
- La force électromotrice d'une pile est égale à la différence des potentiels des électrodes associées :

$$fem = \Delta E = E_{\text{oxydante}} - E_{\text{réductrice}}$$

- Dans le calcul de la constante d'équilibre on ne doit utiliser que les potentiels standard des couples rédox.

VII) Application des réactions d'oxydoréduction

a) Dosage volumétrique.

Les réactions d'oxydoréduction sont utilisées dans les dosages volumétriques lorsque les constantes d'équilibre K sont assez élevées, et lorsque la fin de la réaction est déterminée clairement, par un changement de couleur. Car dans ces conditions, à l'équivalence on peut écrire que le nombre d'équivalents oxydants est neutralisé par un même nombre d'équivalents réducteurs.

La relation de dosage est:

$$N_o V_o = N_r V_r$$

N_o = nombre d'équivalent oxydant / l

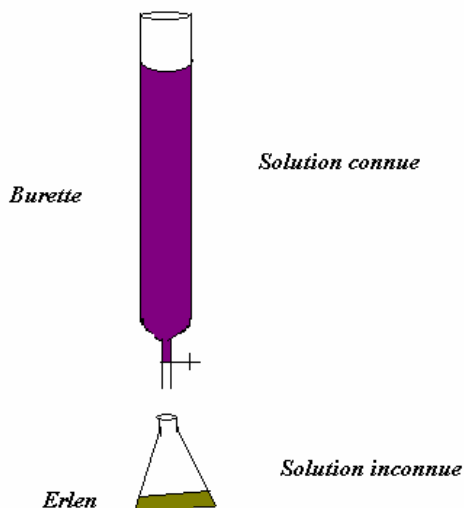
N_r = nombre d'équivalent réducteur / l

V_o = volume d'oxydant en litre

V_r = volume de réducteur en litre

Le montage utilisé consiste en une burette et un erlen meyer. On remplit la burette jusqu'au trait zéro par la solution connue. On introduit une dose (10 ml) de la solution inconnue (à doser) dans l'erlen meyer, puis par des dosages répétés, on détermine le volume moyen de la solution connue, nécessaire à la neutralisation de la solution inconnue.

Schéma du montage :



b) Dosage potentiométrique.

Ici il suffit que la réaction d'oxydoréduction soit totale, car la fin de la réaction est déterminée expérimentalement par le traçage de la courbe de neutralisation.

La manipulation consiste à remplir la burette par la solution titrée jusqu'au trait zéro, et introduire une électrode combinée dans un Becher contenant une dose de la solution inconnue. Voir schéma

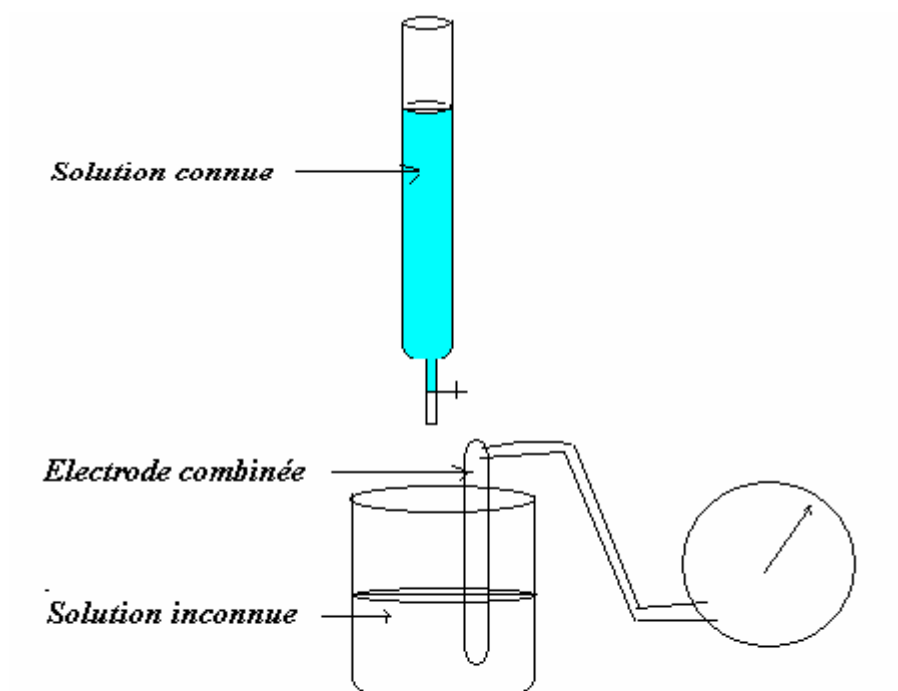
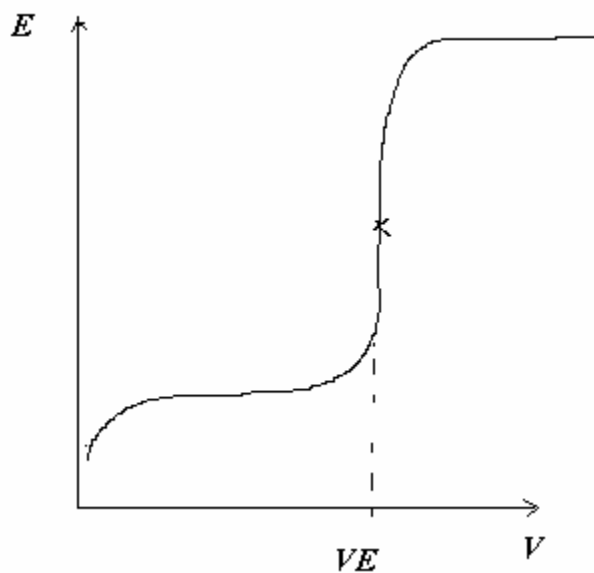


Schéma de dosage potentiométrique

Pour chaque volume de la solution titrant versé, on note le potentiel E de la solution à titrer. Les résultats sont ensuite reportés dans un repère orthogonal $E = f(V)$



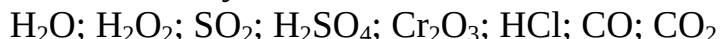
Courbe de neutralisation

A l'équivalence, on applique la relation de dosage : $N_o V_o = N_r V_r$

VII) Exercices d'application.

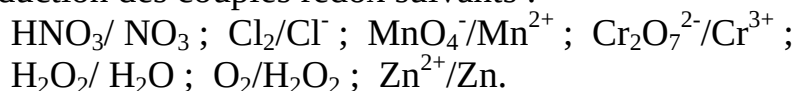
Exercice 1:

Déterminer le nombre d'oxydation des atomes contenus dans les espèces suivantes :



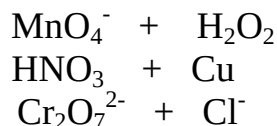
Exercice 2:

En utilisant les nombres d'oxydation, écrire les équations de demi réaction d'oxydoréduction des couples redox suivants :



Exercice 3:

Compléter et équilibrer les réactions d'oxydoréduction suivantes :



Exercice 4:

A 100ml d'une solution de Cu^{++} de concentration molaire $0,2\text{mol.l}^{-1}$, on ajoute 3g de poudre de zinc. Après agitation de la solution, on observe un dépôt de cuivre et une décoloration de la solution.

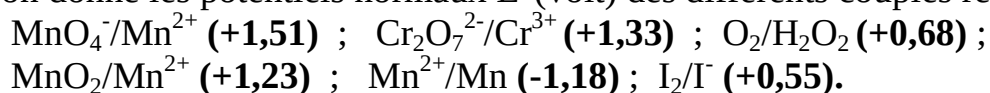
1. Ecrire l'équation de la réaction envisageable. Sa constante d'équilibre est $K=10^{37}$
2. Calculer le quotient de réaction dans l'état initial.
3. Quel est le sens d'évolution du système chimique ?
4. Jusqu'à quelle valeur de l'avancement final le système évolue-t-il ?
5. Peut-on considérer la transformation comme totale?

Exercice 5:

Quelles sont les réactions d'oxydoréduction susceptibles de se produire spontanément entre les composés suivants pris deux à deux dans les conditions standard ?



on donne les potentiels normaux E° (volt) des différents couples redox :



Exercice 6:

Une électrode (A) est constituée d'un fil de platine Pt plongeant dans un mélange de Ag^{2+} 0,1M et de Ag^+ 0,1M, l'électrode (A) est reliée à une électrode normale à

hydrogène (**ENH**). On ferme le circuit par un pont électrolytique de KCl, écrire la réaction globale lorsque la pile débite. Quelle est la polarité de l'électrode (A) ? on donne le potentiel normal $E^\circ(\text{volt})$: $\text{Ag}^{2+}/\text{Ag}^+$ (+1,99).

Exercice 7:

Une première électrode (C) est constituée d'une lame de platine qui plonge dans une solution de sulfate ferreux 0,05M et de sulfate ferrique 0,1M. Une seconde électrode (A) est constituée d'une lame de platine qui plonge dans une solution contenant 1,27 gr/l d'iode et 16,6 gr/l de l'iodure de potassium.

- En associant les deux électrodes, quel est pour la pile formée le sens de circulation des électrons dans le circuit extérieur ? Calculer la f.e.m.
 - Calculer la constante d'équilibre de la réaction :
- on donne :
- les potentiels normaux $E^\circ(\text{volt})$: $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ (+0,76) ; I_2/I^- (+0,55).
 - les masses atomiques : K(39,1) ; I(127).

Exercice 8:

Soient 2 demi-piles Cu^{2+}/Cu de concentrations respectives 1M et 0,01 M, connectées ensembles.

a-Quel compartiment de la pile sera le pôle positif ?

b-Calculez la **f.e.m.** en utilisant la loi de Nernst.

c-Que se passera-t-il lorsque la pile débitera du courant ?

d-Calculer les concentrations de Cu^{2+} dans les deux compartiments quand la pile est usée.

e-Que pourrait-on proposer pour que cette pile fonctionne plus longtemps ?

Chapitre II

Equilibres ioniques

A) Electrolytes

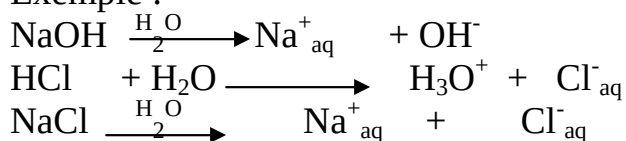
I) Définition.

On appelle électrolyte toute espèce chimique qui à l'état fendu ou en solution, conduit le courant électrique.

On distingue les électrolytes forts et les électrolytes faibles :

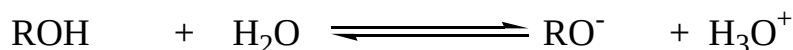
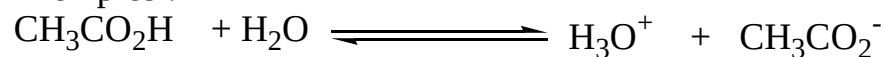
- Les électrolytes forts se dissocient totalement dans l'eau.

Exemple :



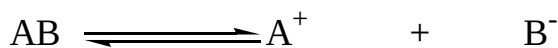
- Les électrolytes faibles se dissocient partiellement dans l'eau.

Exemples :



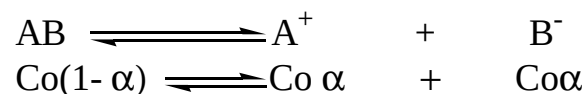
II) Loi de dilution d'Ostwald

Considérons l'équilibre de dissociation suivant :



Soit α le degré de dissociation, et soit C_0 la concentration initiale de AB.

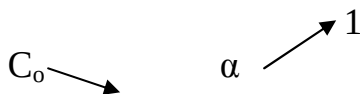
A l'équilibre on peut écrire :



La constante d'équilibre K_c s'écrit :

$$K_c = \frac{[\text{A}^+][\text{B}^-]}{[\text{AB}]} = \frac{C_0^2 \alpha^2}{C_0(1 - \alpha)} = C_0 \frac{\alpha^2}{1 - \alpha}$$

K_c ne dépend que de la température ; à température constante K_c est une constante d'où si

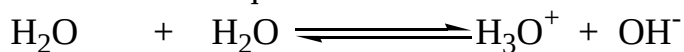


Loi d'Ostwald :

Aux très faibles concentrations, l'électrolyte faible se dissocie totalement, il se comporte comme un électrolyte fort.

III) Equilibre ionique de l'eau.

Considérons l'équilibre de dissociation de l'eau :



Soit K sa constante d'équilibre.

$$K = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]^2} = f(T)$$

L'expression : $[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = K_e$ est par définition le **produit ionique de l'eau**

A la température $T = 298\text{K}$; $K = 3,2 \cdot 10^{-18}$; $[\text{H}_2\text{O}] = 55,5 \text{ mol/l}$

$$\Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = K \cdot [\text{H}_2\text{O}]^2 = 3,2 \cdot 10^{-18} (55,5)^2 = 10^{-14}$$

$$K_e = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}$$

B) Théorie des acides et des bases

Il existe trois théories des acides et des bases. Ces théories ont été initiées progressivement, pour expliquer les propriétés acido-basiques des produits chimiques.

1°/ Théorie d'Arrhenius :

-Acide : Est appelé acide toute espèce chimique, molécule ou ion qui libère un ou plusieurs protons.



-Base : Est une base toute espèce chimique, molécule ou ion qui libère un ou plusieurs ions OH^- .



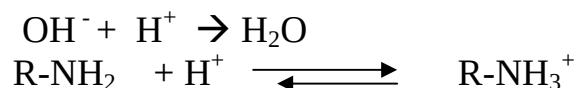
Cette théorie est incapable d'expliquer la basicité des amines car elle ne libère pas les OH^- .

2°/ Théorie de BRÖNSTED:

-Acide : Il est défini comme précédemment.

-Base : Est une base toute espèce chimique qui capte un ou plusieurs protons. Les amines et les ions OH^- captent les protons.

Exemple :

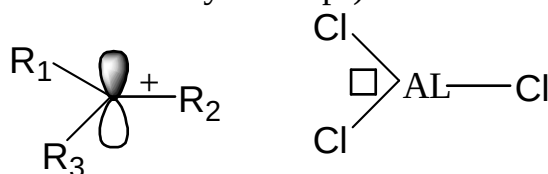


Cependant cette théorie, est aussi incomplète, car elle est incapable d'expliquer le pH acide des carbocations et de certains halogénures tels : FeBr_3 , ZnCl_2 , AlCl_3 . Ces espèces chimiques ont un pH acide, et pourtant ils ne libèrent pas de protons. D'où la théorie de Lewis.

3° Théorie de Lewis

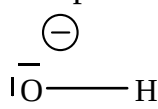
Acide : Toute espèce chimique molécule ou ion qui dispose d'une ou de plusieurs orbitales vides. On dit aussi qui possède une ou plusieurs cases vides.

H^+ est un acide de Lewis car le proton H^+ possède une orbitale s vide ; sa configuration électronique est $1s^0$, le carbocation possède une orbitale p vide, (le carbone est hybridé sp^2) l'aluminium possède une case vide.

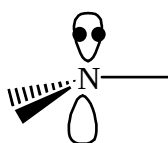


Base : Toute espèce chimique molécule ou ion qui dispose d'une ou de plusieurs orbitales pleines.

Exemple :



l'ion OH^- dispose de trois orbitales pleines



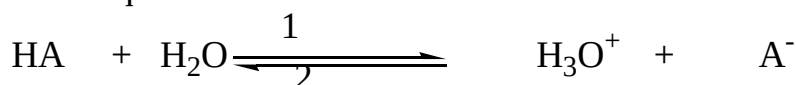
Les amines disposent d'une orbitale pleine sur l'atome d'azote

Dans la suite de ce cours nous utiliserons uniquement la théorie de BRONSTËD

4° Forces des acides et des bases

a) Force des acides

Soit l'équilibre de dissociation de l'acide HA dans l'eau:



La constante d'équilibre K_a s'écrit :

$$K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]} = f(T)$$

On définit le pKa par :

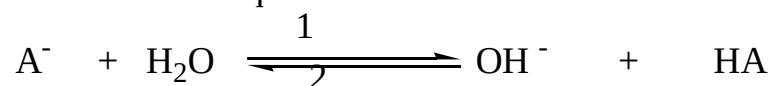
$$pK_a = -\log K_a = \log \frac{1}{K_a}$$

On constate que plus l'équilibre est déplacé dans le sens (1) plus l'acide est fort, plus la constante ka est grande et plus le pka est petit.

Donc comparer la force de deux acides faibles revient à comparer leur pKa. Ainsi, celui qui a le pKa le plus petit est relativement le plus fort.

b) Force des bases :

Considérons l'équilibre :



La constante d'équilibre Kb s'écrit :

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

On définit le pKb par :

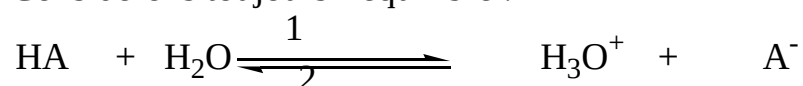
$$pK_b = -\log K_b = \log \frac{1}{K_b}$$

On constate que plus l'équilibre est déplacé dans le sens (1) plus la constante kb est importante et plus le pKb est petit et plus la base est relativement forte.

Donc comparer la force de deux bases faibles revient à comparer leur pKb. Ainsi, celle qui a le pKb le plus petit est relativement la plus forte.

5°/ Relation entre le pka et le pkb d'un couple acide-base

Considérons toujours l'équilibre :

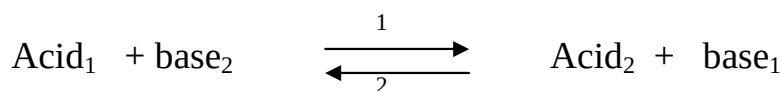


HA a fourni un proton à H₂O selon la réaction dans le sens (1). HA est un acide ; H₂O a capté un proton c'est donc une base ; si on examine la réaction dans le sens (2), A⁻ capte un proton c'est donc une base, H₃O⁺ a fourni un proton donc c'est un acide.

On dit que :

A⁻ est la **base conjuguée** de l'acide HA, ou HA est l'acide conjugué de la base A⁻
H₃O⁺ est l'**acide conjugué** de la base H₂O, ou H₂O est la base conjuguée de l'acide H₃O⁺

D'une manière générale dans une réaction acide base, on fait intervenir deux couples. Ces couples sont appelés les couples acido-basiques ou tout simplement les couples acide-base.

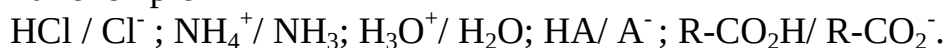


Remarques :

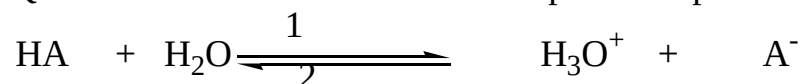
- Lorsque nous avons étudié les réactions d'oxydoréduction nous avons remarqué qu'elles se font par transfert d'électrons du réducteur vers l'oxydant. Ici les réactions acide base se font par transfert de proton(s) de l'acide vers la base : L'acide 1 transfère un (ou plusieurs) proton(s) vers la base 2 dans le sens 1 ou l'acide 2 transfère un (ou plusieurs) proton(s) vers la base 1 dans le sens 2.
- Les couples acide base sont mentionnés selon l'écriture :

Acide / base conjuguée

Par exemple



Quelle relation existe-t-elle entre le pKa et le pKb du couple HA/A⁻?



Nous avons vu que :

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

et que

$$K_b = \frac{[\text{HA}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{A}^-]}$$

Le produit $K_a \times K_b$ nous donne :

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

⇒

$$K_a \cdot K_b = K_e$$

$$\text{p}K_a + \text{p}K_b = \text{p}K_e$$

Cette relation nous montre que pour tout couple acide-base, plus l'acide est fort plus sa base conjuguée est faible et inversement.

Valeurs de quelques $\text{p}K_{a(\text{HA}/\text{A}^-)}$:

Nom de l'acide	Base conjuguée	$\text{p}K_a$
Acide acétique, acide éthanoïque	CH_3CO_2^-	4.75

Acide chloro éthanoïque	$\text{ClCH}_2\text{CO}_2^-$	2.90
Acide dichloro éthanoïque	$\text{Cl}_2\text{CHCO}_2^-$	1.30
Acide trichloro éthanoïque	$\text{Cl}_3\text{CCO}_2^-$	0.52
Acide propanoïque	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}_2^-$	4.80
Acide benzoïque	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2^-$	4.20
Acide acétyl salicylique	$\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_2\text{CO}_2^-$	3.50
Acide lactique = Acide 2 hydroxy propanoïque	$\text{CH}_3\text{CHOH-CO}_2^-$	3.90
Acide méthanoïque = Acide formique	HCO_2^-	3.80
Phénol	$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$	10.0
Ion ammonium NH_4^+	NH_3	9.25
Ion anilinium ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+$)	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	4.5
Acide fluorhydrique	F^-	3.2
Acide cyanhydrique	CN^-	9.3

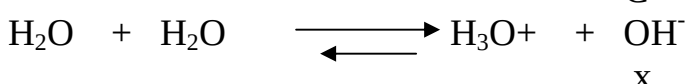
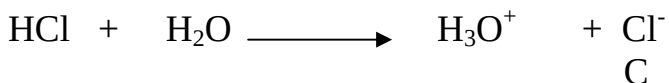
C) pH des solutions aqueuses

Par définition le $\text{pH} = -\log_{10}[\text{H}_3\text{O}^+]$

1) pH d'une solution d'acide fort de concentration C

Par exemple HCl

Soient :



les réactions qui sont en présence, et soit x l'apport en H_3O^+ du à la dissociation de l'eau.

On peut écrire que :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \text{C} + \text{x} \quad \text{et} \quad [\text{OH}^-] = \text{x}$$

En remplaçant dans Ke on obtient : $[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = (\text{C} + \text{x}) \cdot \text{x} = \text{Ke}$

$$\text{x}^2 + \text{C} \text{x} - \text{Ke} = 0$$

Cherchons X :

$$\Delta = \text{C}^2 + 4\text{Ke} \Rightarrow \text{X}_1 = \frac{-\text{C} + (\Delta)^{1/2}}{2}; \text{X}_2 = \frac{-\text{C} - (\Delta)^{1/2}}{2}$$

X_2 étant négative, elle n'a pas de signification physique.

Cherchons la concentration en H_3O^+

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \text{C} + \text{X}_1 = \text{C} + \frac{-\text{C} + (\Delta)^{1/2}}{2} = \frac{\text{C} + (\Delta)^{1/2}}{2} = \frac{\text{C} + (\text{C}^2 + 4\text{Ke})^{1/2}}{2}$$

Soit en mettant C en facteur:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{C + C(1 + 4\text{Ke}/C^2)^{1/2}}{2}$$

Approximation:

Si $\frac{4\text{Ke}}{C^2} \ll 1 \Leftrightarrow 4\text{Ke} \ll C^2 \Leftrightarrow 2\text{Ke}^{1/2} < C$ et comme $\text{Ke} = 10^{-14}$

$C > 2 \cdot 10^{-7} \implies$ si C est au moins supérieure à $10 \cdot 2 \cdot 10^{-7}$; c'est-à-dire **si $C > 10^{-6} \text{ mol/l}$** . On néglige $\frac{4\text{Ke}}{C^2}$ devant 1.

L'expression de la concentration de H_3O^+ devient :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{C + C(1)^{1/2}}{2} = C$$

Le pH de la solution de l'acide fort, dans ces conditions est :

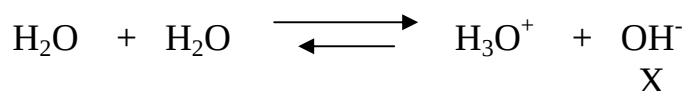
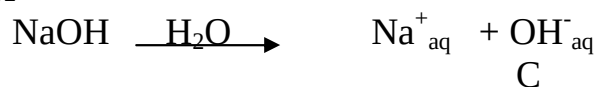
$$\text{pH} = -\log C$$

Si C est du même ordre de grandeur que 10^{-6} mol/l ou même plus petite, ($C \leq 10^{-6} \text{ mol/l}$) on tient compte de l'apport en H_3O^+ du la dissociation de l'eau. Dans ces conditions, on applique la formule suivante:

$$\text{pH} = -\log \frac{C + C(1 + 4\text{Ke}/C^2)^{1/2}}{2}$$

2) pH d'une solution aqueuse d'une base forte de concentration C .

Par exemple : NaOH



Soit X l'apport en OH^- du à la dissociation de l'eau

On peut écrire que :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = X \text{ et } [\text{OH}^-] = C + X$$

En remplaçant dans Ke on obtient : $[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = (C + X) \cdot X = \text{Ke}$

$$X^2 + C X - \text{Ke} = 0$$

Cherchons X :

$$\Delta = C^2 + 4\text{Ke} \Rightarrow X_1 = \frac{-C + (\Delta)^{1/2}}{2}; X_2 = \frac{-C - (\Delta)^{1/2}}{2}$$

X_2 étant négative, elle n'a pas de signification physique.

Cherchons la concentration en $[\text{OH}^-]$:

$$[\text{OH}^-] = C + X_1 = C + \frac{-C + (\Delta)^{1/2}}{2} = \frac{C + (\Delta)^{1/2}}{2} = \frac{C + (C^2 + 4K_e)^{1/2}}{2}$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{C + C(1 + 4K_e/C^2)^{1/2}}{2}$$

On a vu que: $K_e = [\text{HO}_3^+][\text{OH}^-] \implies : [\text{HO}_3^+] = \frac{K_e}{[\text{OH}^-]}$

D'où le pH de la solution est :

$$\text{pH} = -\log \frac{K_e}{[\text{OH}^-]} = -\log K_e + \log [\text{OH}^-]$$

$$\implies$$

$$\text{pH} = \text{p}K_e + \log [\text{OH}^-] \text{ à } T = 298\text{K} ; \text{ le } \text{pH} = 14 + \log [\text{OH}^-]$$

Approximations :

Si $\frac{4K_e}{C^2} \ll 1 \iff 4K_e \ll C^2 \iff C > 2K_e^{1/2}$ et comme $K_e = 10^{-14}$

$C > 2 \cdot 10^{-7} \implies$ si C est au moins supérieure à $10 \cdot 2 \cdot 10^{-7}$; c'est-à-dire que si $C \geq 10^{-6} \text{ mol/l}$. On néglige $\frac{4K_e}{C^2}$ devant 1.

L'expression de la concentration de OH^- devient :

$$[\text{OH}^-] = \frac{C + C(1)^{1/2}}{2} = C$$

Le pH de la solution de la base forte dans ces conditions est :

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

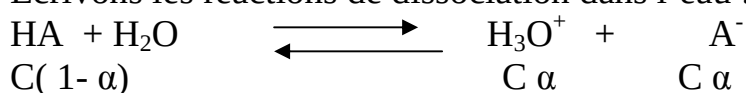
Comme précédemment si C est inférieure à 10^{-6} mol/l ($C < 10^{-6} \text{ mol/l}$), on applique la relation :

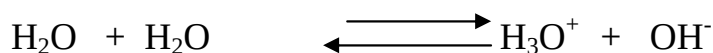
$$\text{pH} = 14 + \log \frac{C + C(1 + 4K_e/C^2)^{1/2}}{2}$$

3) pH d'une solution d'un acide faible de concentration C .

HA par exemple.

Ecrivons les réactions de dissociation dans l'eau :





α est le degré de dissociation de l'acide et x l'apport en H_3O^+ (OH^-) dû à la dissociation de l'eau.

Ecrivons les différentes équations :

La solution est électriquement neutre

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

La conservation de masse nous permet d'écrire :

$$C = [\text{A}^-] + [\text{HA}] \quad (2)$$

$$K_e = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-] \quad (3)$$

$$K_a = \frac{[\text{A}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}]} \quad (4)$$

Pour calculer $[\text{H}_3\text{O}^+]$ il faut résoudre ce système de 4 équations à quatre inconnues : $[\text{H}_3\text{O}^+]$; $[\text{OH}^-]$; $[\text{A}^-]$ et $[\text{HA}]$ K_a ; K_e et C sont des données.

C'est un calcul laborieux, on préfère les approximations.

Première approximation :

Le milieu est acide $\Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] \gg [\text{OH}^-]$

$$(1) \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] \cong [\text{A}^-] ; \quad (2) \Rightarrow [\text{HA}] = C - [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$(4) \Rightarrow K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{[\text{HA}] \quad C - [\text{H}_3\text{O}^+]} \quad (4')$$

$$(4') \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+]^2 + K_a [\text{H}_3\text{O}^+] - K_a C = 0$$

La résolution de ce trinôme de second degré, nous donne $[\text{H}_3\text{O}^+]$ et par conséquent le pH de la solution qui est égal à $-\log [\text{H}_3\text{O}^+]$.

$$\text{En effet } \Delta = K_a^2 + 4 K_a C \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{-K_a + (K_a^2 + 4 K_a C)^{1/2}}{2}$$

L'autre racine:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{-K_a - (K_a^2 + 4 K_a C)^{1/2}}{2} \text{ n'a aucune signification physique.}$$

Elle n'est pas considérée.

Le pH est :

$$\text{pH} = -\log \left(\frac{-K_a + (K_a^2 + 4 K_a C)^{1/2}}{2} \right)$$

Cependant l'application de cette relation demande elle aussi trop de calcul. Elle ne doit être appliquée que, dans le cas où la deuxième approximation n'est plus valable.

Deuxième approximation :

On sait que :

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{[\text{HA}] \quad C - [\text{H}_3\text{O}^+]} \quad (4') \text{ ou en fonction de } \alpha, K_a = \frac{C\alpha^2}{1 - \alpha}$$

Si $\alpha < 0,1$ on le néglige devant un, ce qui nous donne :
 $K_a = C \alpha^2$. Ce qui est équivalent aussi à :

$$\alpha = \left(\frac{K_a}{C} \right)^{1/2} < 0,1 \quad \text{ou} \quad \frac{K_a}{C} < 0,01$$

Dans ces conditions $[HA] = C(1 - \alpha) = C \Rightarrow K_a = \frac{[H_3O^+]^2}{C}$

$[H_3O^+]^2 = C K_a$; $[H_3O^+] = (C K_a)^{1/2}$; d'où le pH de la solution est

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

D'où :

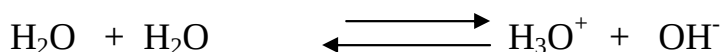
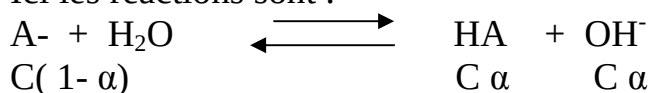
Avant de calculer le pH d'une solution d'un acide faible, on commence par calculer la valeur de :

$\left(\frac{K_a}{C} \right)^{1/2}$ ***si, elle est inférieure à 0,1 (ou si $K_a/C < 0,01$) on applique la deuxième relation si non, on applique la première.***

4) pH d'une solution aqueuse d'une base faible de concentration C.

Par exemple (Na^+ , A^-)

Ici les réactions sont :



Ecrivons aussi les autres équations

• Le milieu est électriquement neutre :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{Na}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{A}^-] \quad (1)$$

. La conservation de masse :

$$C = [\text{A}^-] + [\text{HA}] = [\text{Na}^+] \quad (2)$$

$$K_e = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-] \quad (3)$$

$$K_b = \frac{[\text{HA}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{A}^-]} \quad (4)$$

Comme nous l'avons vu plus haut, Le pH d'une base est donné par la relation :
 $\text{pH} = \text{p}K_e + \log [\text{OH}^-]$, on peut donc chercher $[\text{OH}^-]$ à partir des quatre équations précédentes, mais le calcul est laborieux, d'où les approximations :

Première approximation :

$[\text{Na}^+] \gg [\text{H}_3\text{O}^+]$ Car le milieu est basique $[\text{H}_3\text{O}^+]$ est négligeable devant $[\text{Na}^+]$

(1) donne $[\text{Na}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{A}^-] = C$ et comme $C = [\text{A}^-] + [\text{HA}]$
 $\Rightarrow [\text{OH}^-] = [\text{AH}]$ et $[\text{A}^-] = C - [\text{OH}^-]$
 $\Rightarrow$ L'expression de K_b devient :

$$K_b = \frac{[\text{OH}^-]^2}{C - [\text{OH}^-]} \quad (4')$$

$$\Rightarrow [\text{OH}^-]^2 + K_b [\text{OH}^-] - K_b C = 0$$

On obtient un trinôme de second degré en $[\text{OH}^-]$, sa résolution nous donne, comme pour le cas de l'acide faible, deux racines dont une seule est valable :

$$[\text{OH}^-] = \frac{-K_b + (K_b^2 + 4 K_b C)^{1/2}}{2}$$

D'où le pH :

$$\text{pH} = \text{pK}_e + \log \left(\frac{-K_b + (K_b^2 + 4 K_b C)^{1/2}}{2} \right)$$

Il reste aussi que cette relation n'est pas simple à appliquer, nous tentons une deuxième approximation:

Deuxième approximation

$$K_b = \frac{[\text{HA}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{A}^-]} \quad \text{soit en fonction de } \alpha \quad K_b = \frac{C^2 \alpha^2}{C(1 - \alpha)} = \frac{C \alpha^2}{(1 - \alpha)}$$

Si $\alpha < 0,1$; on le néglige devant 1 dans l'expression précédente. Dans ces conditions $K_b = C \alpha^2$ et par conséquent :

$$\alpha = \left(\frac{K_b}{C} \right)^{1/2} \quad \text{donc} \quad \left(\frac{K_b}{C} \right)^{1/2} \quad \text{doit être inférieure à } 0,1 \text{ ou}$$

$$\text{ce qui revient au même} \quad \left(\frac{K_b}{C} \right) \quad \text{doit être inférieure à } 0,01$$

On peut écrire :

$$K_b = \frac{[\text{OH}^-]^2}{C} ; [\text{OH}^-] = (K_b C)^{1/2} \text{ ou en fonction de } K_a ; K_b = \frac{K_e}{K_a}$$

$$[\text{OH}^-] = \left(\frac{K_e C}{K_a} \right)^{1/2}$$

$$\begin{aligned} \implies \text{pH} &= \text{p}K_e + \log \left(\frac{K_e C}{K_a} \right)^{1/2} \\ \text{pH} &= \frac{1}{2} (\text{p}K_e + \text{p}K_a + \log C) \end{aligned}$$

Remarque.

Comme pour calculer le pH d'une solution d'un acide faible, avant de calculer le pH d'une solution d'une base faible on doit d'abord examiner la valeur de :

$$\frac{K_b}{C}$$

Si celle-ci est inférieure à 0,01, on applique la dernière relation si non, on est obligé d'appliquer la première, même si le calcul est long.

5) pH des solutions tampons

Une solution est dite tampon si elle contient un couple acide base (HA/A⁻) avec des concentrations en HA et en A⁻ de même ordre de grandeur.

Soient C_A la concentration de HA et C_b celle de A⁻.

L'équation de dissociation est :



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

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \frac{\text{Ca}}{\text{Cb}} \quad \Rightarrow \quad \text{pH} = -\log K_a - \log \text{Ca} + \log \text{Cb}$$

$$\Rightarrow \text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{\text{Cb}}{\text{Ca}}$$

Comme il s'agit de la même solution, donc du même volume et comme C_b = n_b/V et C_a = n_a/V (n_a et n_b sont les nombres de moles respectivement de HA et de A⁻ dans le volume V de la solution). le pH d'une solution tampon est indépendant des concentrations, il ne dépend que des quantités de matière n_a et n_b, car en remplaçant C_a et C_b par leur valeur on obtient:

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{n_b/V}{n_a/V}$$

$$\Rightarrow \text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{n_b}{n_a}$$

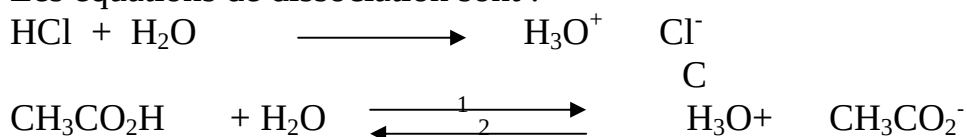
Même si le volume de la solution augmente en ajoutant un peu d'eau par exemple (on dilue), le pH de celle-ci reste constant. Cette particularité qu'ont ces solutions, fait qu'elles servent à étalonner les pH-mètres.

(Voir Tp)

6) pH d'une solution contenant un mélange d'un acide fort de concentration C et d'un acide faible de concentration C'.

Exemple : Solution de HCl (C) et de CH₃CO₂H (C')

Les équations de dissociation sont :



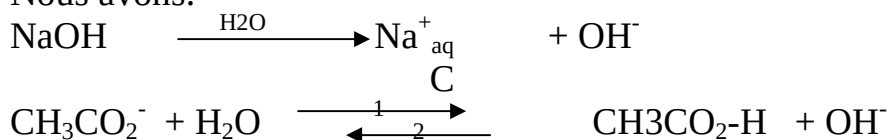
La présence de HCl acide fort, fait que l'équilibre de dissociation de l'acide faible CH₃CO₂H soit presque totalement déplacé dans le sens 2. Tout se passe comme si l'acide fort était seul dans la solution.

$$\text{Le pH} = -\log C \quad \text{si } C \geq 10^{-6} \text{ mol/l}$$

7) pH d'une solution contenant un mélange d'une base forte de concentration C et d'une base faible de concentration C'.

Exemple : Solution de NaOH (C) et de (CH₃CO₂⁻ ; Na⁺) (C')

Nous avons:

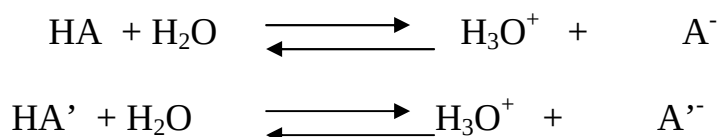


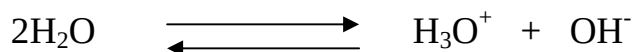
La présence de la base forte fait que l'équilibre de dissociation de la base faible soit fortement déplacé dans le sens 2, et ce, par action de masse de l'ion commun OH⁻. Le pH est du à la base forte NaOH.

$$\text{pH} = 14 + \log C \quad \text{si } C \geq 10^{-6} \text{ mol/l}$$

8) pH d'une solution contenant un mélange de deux acides faible : HA de concentration C et HA' de concentration C'.

Les équations de dissociation sont :





Les autres équations sont:

- Electroneutralité :

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

On néglige les OH^- provenant de la dissociation de l'eau.

$$(1) \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{A}^-] + [\text{A}'^-] \quad (1')$$

- Les constantes d'équilibres de dissociation des deux acides sont:

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

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

$$(1') \text{ nous donne: } [\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \cdot \frac{[\text{HA}]}{[\text{H}_3\text{O}^+]} + K_a' \cdot \frac{[\text{HA}']}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

$$\text{Soit } [\text{H}_3\text{O}^+]^2 = K_a \cdot [\text{HA}] + K_a' \cdot [\text{HA}'].$$

Et comme $[\text{HA}]$ et $[\text{HA}']$ sont des acides faibles ; $[\text{HA}] \approx C$ et $[\text{HA}'] \approx C'$

$$\Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+]^2 = K_a C + K_a' C'; [\text{H}_3\text{O}^+] = (K_a C + K_a' C')^{1/2}$$

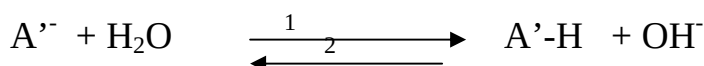
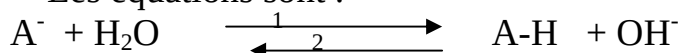
$$\text{pH} = -\frac{1}{2} \log (K_a C + K_a' C')$$

Remarque

Cette relation n'est applicable que dans les cas où les constantes d'acidité sont du même ordre de grandeur. Autrement, celui qui le pka le plus petit impose la valeur du pH de la solution.

9) *pH d'une solution contenant un mélange de deux bases faibles : (B^+, A^-) de concentration C et $(\text{B}'^+, \text{A}'^-)$ de concentration C' .*

Les équations sont :



Les autres équations sont:

- L'electroneutralité:

$$[B^+] + [B'^+] + [H_3O^+] = [A^-] + [A'^-] + [OH^-] \quad (1).$$

On néglige les H_3O^+ provenant de la dissociation de l'eau. Car le milieu est basique.

$$(1) \Rightarrow [B^+] + [B'^+] = C + C' = [A^-] + [A'^-] + [OH^-] \quad (2)$$

- Conservations de masses :

$$C = [B^+] = [A^-] + [HA]$$

$$C' = [B'^+] = [A'^-] + [HA']$$

Les constantes d'équilibre K_b et K_b' :

$$K_b = \frac{[HA] \cdot [OH^-]}{[A^-]} \Rightarrow [HA] = \frac{K_b \cdot [A^-]}{[OH^-]}$$

$$K_b' = \frac{[HA'] \cdot [OH^-]}{[A'^-]} \Rightarrow [HA'] = \frac{K_b' \cdot [A'^-]}{[OH^-]}$$

Remplaçons C et C' par leur valeur dans (2).

$$[A^-] + [HA] + [A'^-] + [HA'] = [A^-] + [A'^-] + [OH^-]$$

$$\text{D'où } [HA] + [HA'] = [OH^-] \quad (3)$$

Remplaçons aussi [HA] et [HA'] par leur valeur dans (3)

$$\frac{K_b' \cdot [A'^-]}{[OH^-]} + \frac{K_b \cdot [A^-]}{[OH^-]} = [OH^-] \Rightarrow [OH^-]^2 = K_b' \cdot [A'^-] + K_b \cdot [A^-]$$

Et comme les deux bases sont faibles; $[A^-] \approx C$ et $[A'^-] \approx C'$

$$\text{D'où } [OH^-]^2 = K_b' \cdot C' + K_b \cdot C ; [OH^-] = (K_b' \cdot C' + K_b \cdot C)^{1/2}$$

En remplaçant $[OH^-]$ par sa valeur dans la relation : $pH = 14 + \log [OH^-]$ on obtient :

$$pH = 14 + \frac{1}{2} \log (K_b' \cdot C' + K_b \cdot C)$$

Remarque :

Comme pour les cas des mélanges de deux acides faibles, cette relation s'applique si les constantes de basicité sont du même ordre de grandeur.

Si non c'est la base qui a le pK_b le plus petit qui impose le pH.

10) Exercice d'application

Calculer le pH des solutions suivantes, obtenues en mélangeant à volume égaux, toutes les espèces à la concentration de $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$.

a) (acide chlorhydrique + acide fluorhydrique).

b) (acide acétique + chlorure d'ammonium).

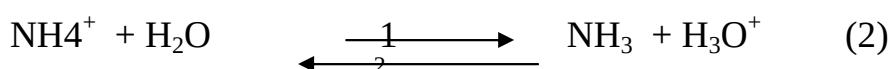
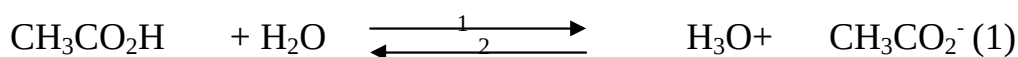
c) (soude + ammoniacale).

Réponse

a) Le pH est du à l'acide fort dont la concentration devient dans le mélange $C'a = 0,05 \text{ mol.l}^{-1}$; $\text{pH} = -\log 0,05 = 1,30$

b) Nous avons un mélange de deux acides faibles.

Les réactions de dissociation sont :



On doit appliquer normalement la relation :

$\text{pH} = -\frac{1}{2} \log (\text{Ka} C + \text{Ka}'C')$, mais comme les pKa de ces deux acides sont trop loin l'un de l'autre, il en résulte que les constantes :

$\text{Ka}_1 (\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}/\text{CH}_3\text{CO}_2^-) = 10^{-4,8}$ et $\text{Ka}_2 (\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) = 10^{-9,3}$ ne sont pas du même ordre de grandeur. Le deuxième équilibre est totalement déplacé dans le sens 2, le pH est du à l'acide acétique dont la concentration est $C = 0,05 \text{ mol.l}^{-1}$.

On vérifie que : $(\text{Ka}/C)^{1/2} = (10^{-4,8}/5 \cdot 10^{-2})^{1/2} = 0,0178 < 0,1$. On peut appliquer donc la relation :

$$\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{pKa} - \log C) = \frac{1}{2}(4,8 + 1,30) = 3,05$$

c) Nous avons une solution qui contient un mélange de base forte et de base faible.

Le pH est du à la base forte. La concentration de NaOH est $C_b = 0,05 \text{ mol.l}^{-1} > 10^{-6} \text{ mol.l}^{-1}$. On applique la relation :

$$\text{pH} = 14 + \log C_b = 14 - 1,3 = 12,7$$

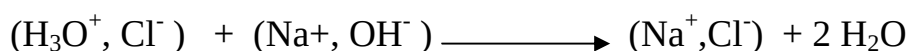
D) pH des solutions aqueuses de sels

Les sels sont composés de structure cristallines, ils obtenus par action réciproque des acides sur des bases. On distingue plusieurs type de sels: les sels d'acides forts et de bases fortes, les sels d'acides forts et de bases faibles, les sels d'acides faibles et de bases fortes, et les sels d'acides faibles et de bases faibles.

La dissolution des sels dans l'eau, libère des espèces chimiques qui peuvent réagir sur celle-ci et par conséquent elles modifient son pH.

1) pH d'un sel d'acide fort et de base forte de concentration C.

Par exemple $(\text{Na}^+, \text{Cl}^-)$; Obtenu selon la réaction :



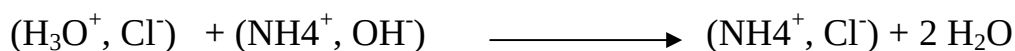
$(\text{Na}^+, \text{Cl}^-)$ libère dans l'eau Na^+ et Cl^- . Ces ions ne réagissent pas sur l'eau, on dit qu'ils sont inertes. Le pH est donc celui de l'eau pure.

$$\text{pH} = 7$$

2) *pH d'un sel d'acide fort et de base faible de concentration C*

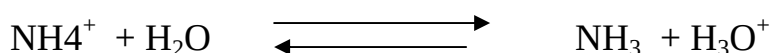
Exemple (NH_4^+ , Cl^-)

Ce sel s'obtient selon la réaction acide base suivante :



(NH_4^+ , Cl^-) libère dans l'eau NH_4^+ et Cl^- .

Cl^- est un ion inerte, inactif ; il ne modifie pas le pH de l'eau, par contre NH_4^+ réagit avec celle-ci selon la réaction:



Cette réaction met en jeu la présence des ions H_3O^+ , la solution est donc acide. Son pH est celui d'un acide faible de concentration C, car NH_4^+ est l'acide conjugué d'une base faible NH_3 . $\text{pK}_a_{(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3)} = 9,2$

Selon la valeur du rapport :

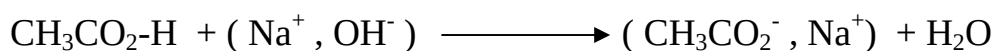
$$\left(\frac{\text{K}_a}{C} \right)^{1/2}$$

on applique l'une ou l'autre des relations donnant le pH d'une solution d'acide faible de concentration C.

3) *pH d'un sel d'acide faible et de base forte de concentration C*

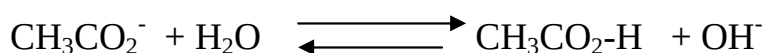
Exemple (CH_3CO_2^- , Na^+).

Il s'obtient selon la réaction acide-base suivante :



(CH_3CO_2^- , Na^+) libère l'ion acétate CH_3CO_2^- et l'ion Na^+

Nous avons vu que l'ion Na^+ est inactif sur l'eau, par contre l'ion acétate réagit avec celle-ci selon la réaction:



La présence des ions OH^- dans l'équilibre précédant, montre que la solution est basique.

L'ion acétate CH_3CO_2^- est une base faible, car elle est la base conjuguée de l'acide faible $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{-H}$. (le $\text{pK}_a_{(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{-H}/\text{CH}_3\text{CO}_2^-)} = 4,75$)

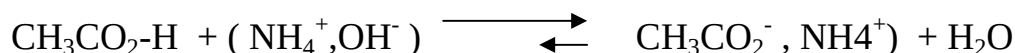
On applique selon la valeur du rapport :

$\left(\frac{K_b}{C}\right)^{1/2}$ l'une des deux relations donnant le pH d'une solution aqueuse de base faible de concentration C.

4) pH d'un sel d'acide faible et de base faible de concentration C

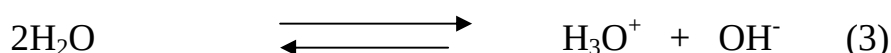
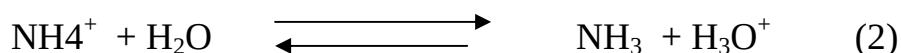
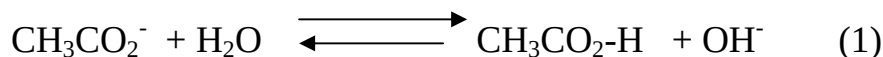
Exemple: Acétate d'ammonium (CH_3CO_2^- , NH_4^+).

Ce sel est obtenu selon la réaction acide base suivante:



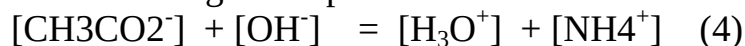
La dissolution de (CH_3CO_2^- , NH_4^+) dans l'eau met en jeu la base conjuguée d'un acide faible ($\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$) et l'acide conjugué d'une base faible NH_3 .

Les espèces CH_3CO_2^- et NH_4^+ réagissent avec l'eau selon les réactions suivantes :

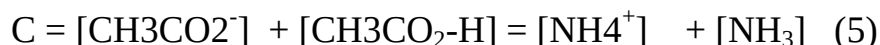


Les différentes équations:

- L'électronégativité permet d'écrire:



- La conservation de masse :

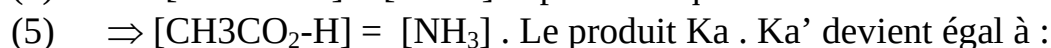
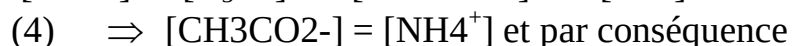


- Les constantes d'équilibre:

$$(1) \Rightarrow K_b = \frac{[\text{OH}^-] \cdot [\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]}{[\text{CH}_3\text{CO}_2^-]} \text{ d'où } K_a = \frac{K_e}{K_b} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{CH}_3\text{CO}_2^-]}{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]}$$

$$(2) \Rightarrow K_a' = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]}$$

Si la solution est concentrée, on peut faire les approximations suivantes:



$$K_a \cdot K_a' = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{CH}_3\text{CO}_2^-]}{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]} \cdot \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} = [\text{H}_3\text{O}^+]^2$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = (K_a \cdot K_a')^{1/2}$$

$$\Rightarrow \text{pH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_a + \text{p}K_a')$$

Remarque :

Le pH des solutions de sels d'acides faibles et de bases faibles est indépendant de leurs concentrations si celles-ci sont relativement importantes. Elles peuvent donc être utilisées pour étalonner les pH-mètres, puisqu'en plongeant les électrodes, après leur rinçage à l'eau distillée dans ces solutions, leur pH ne sera pas altéré, même si on ne les essuie pas avec un chiffon.

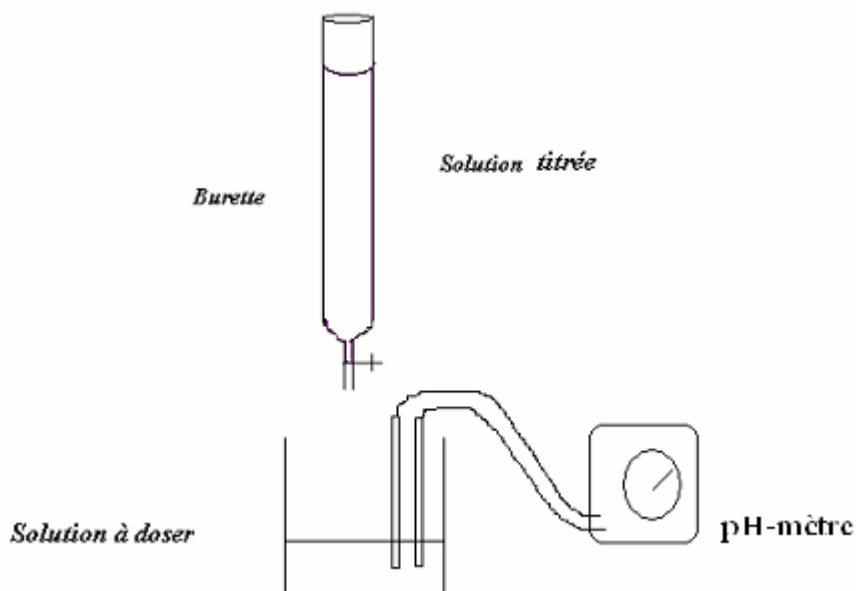
D) Courbes de neutralisation (salification)

Ce sont des courbes que l'on obtient, en portant dans un repère orthogonale la fonction : $\text{pH} = f(V)$.

pH ; est la variation du pH de la solution à doser(neutraliser).

V : est le volume ajouté, progressivement, de la solution titrée

Le montage est le suivant :



1) Courbe de neutralisation d'un acide fort par une base forte :

Dosage de $(\text{H}_3\text{O}^+, \text{Cl}^-)$ par $(\text{Na}^+, \text{OH}^-)$ par exemple.

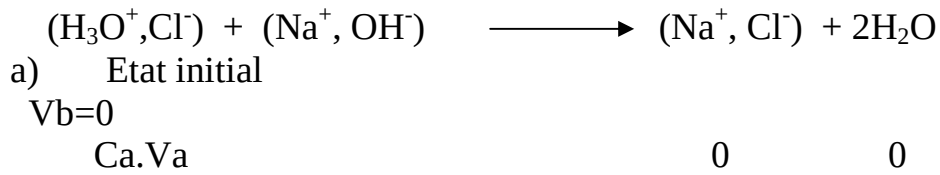
Soient :

N_a , C_a , et V_a ; la normalité, la concentration molaire et le volume de la prise d'essai respectivement de la solution acide.

N_b , C_b et V_b ; la normalité, la concentration molaire et le volume ajouté respectivement de la solution basique.

Et soient n_a et n_b les nombres de moles contenus, respectivement dans V_a et dans V_b . $n_a = C_a \cdot V_a$ et $n_b = C_b \cdot V_b$. **Les volumes sont en litre.**

L'équation globale de neutralisation est :



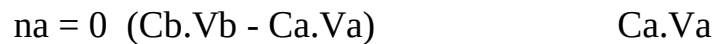
b) $\text{Vb} \neq 0$ / $(\text{Ca.Va} > \text{Cb.Vb})$



c) $\text{Vb} \neq 0$ / $(\text{Ca.Va} = \text{Cb.Vb})$



d) $\text{Vb} \neq 0$ / $(\text{Ca.Va} < \text{Cb.Vb})$



Les états ; a, b, c, et d sont les différents cas possibles au cour du dosage.
Cherchons les relations qui donnent le pH dans chaque cas.
Dans le cas (a) nous avons une solution d'acide fort de concentration Ca

$$\text{Le pH} = -\log \text{Ca}$$

Pour (b) la solution est toujours acide, mais plus diluée. Sa concentration est

$$\text{C}'_a = \frac{(\text{Ca.Va} - \text{Cb.Vb})}{\text{Va} + \text{Vb}} \quad \text{Le pH} = -\log \text{C}'_a$$

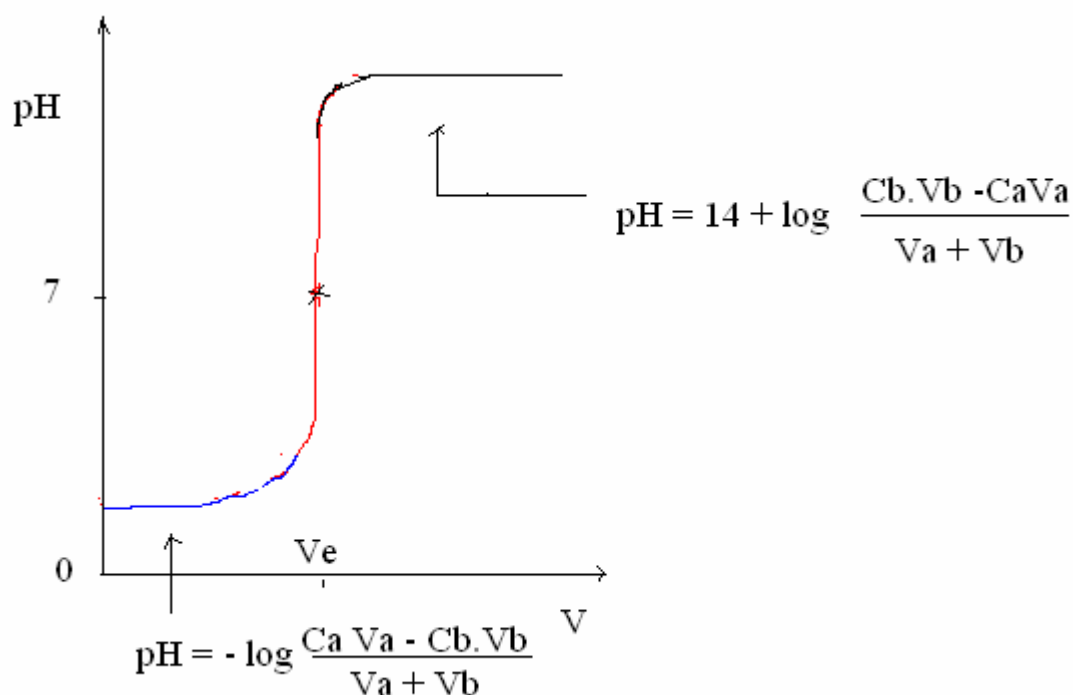
Pour (c), la solution est neutralisée elle contient seulement du $(\text{Na}^+, \text{Cl}^-)$ qui est un sel d'acide fort et de base forte.

$$\text{Son pH} = 7$$

Quant au cas (d), la solution devient basique, puisque $(\text{Ca.Va} < \text{Cb.Vb})$. La concentration en $(\text{Na}^+, \text{OH}^-)$ est :

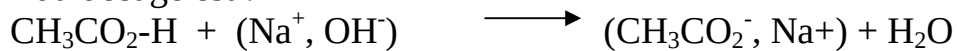
$$\text{C}'_b = \frac{(\text{Cb.Vb} - \text{Ca.Va})}{\text{Vb} + \text{Va}} \quad \text{Le pH} = 14 + \log \text{C}'_b$$

La courbe a l'allure suivante :



2) ***Courbe de neutralisation d'un acide faible par une base forte :***
 Dosage de $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{-H}$ par $(\text{Na}^+, \text{OH}^-)$ par exemple.

L'équation du dosage est :



a) Etat initial

$\text{Vb} = 0$

Ca.Va	0	0
----------------	-----	-----

b) $\text{Vb} \neq 0$ / $(\text{Ca.Va} > \text{Cb.Vb})$

$(\text{Ca.Va} - \text{Cb.Vb})$	Cb.Vb
---------------------------------	----------------

c) $\text{Vb} \neq 0$ / $(\text{Ca.Va} = \text{Cb.Vb})$

$n_a \approx 0$	Ca.Va
-----------------	----------------

d) $\text{Vb} \neq 0$ / $(\text{Ca.Va} < \text{Cb.Vb})$

$n_a = 0$	$(\text{Cb.Vb} - \text{Ca.Va})$	Ca.Va
-----------	---------------------------------	----------------

Comme précédemment, nous cherchons les expressions du pH pour les différents cas :

(a) la solution est celle d'un acide faible de concentration Ca .

Le **$\text{pH} = 1/2 (\text{pKa} - \log \text{Ca})$**

(b) La solution contient l'acide acétique et sa base conjuguée l'ion acétate, c'est donc une solution tampon :

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{\text{Cb.Vb}}{\text{Ca.Va} - \text{Cb.Vb}}$$

Si $\text{Ca.Va} - \text{Cb.Vb} = \text{Cb.Vb}$, c'est à dire que $\text{Cb.Vb} = \frac{1}{2} \text{Ca.Va}$; la moitié de l'acide est neutralisée. On dit qu'on a atteint la demi neutralisation, dans ces conditions le **pH = pKa**

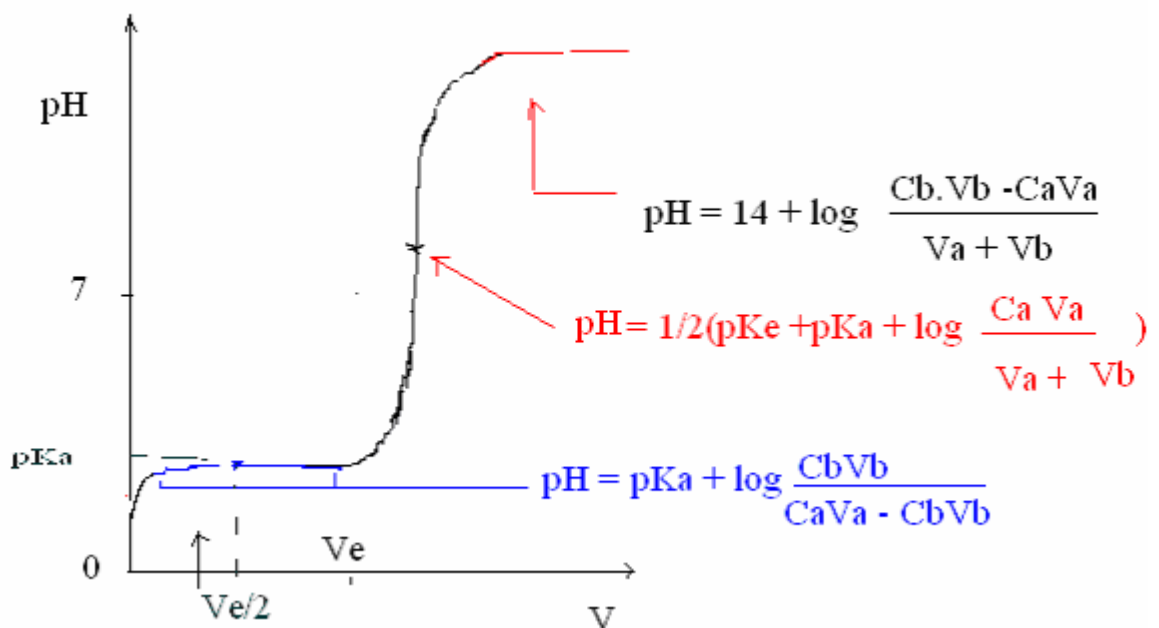
Dans le cas (d) la solution acide est neutralisée, elle ne contient que du $(\text{CH}_3\text{CO}_2^-, \text{Na}^+)$ qui est le sel d'un acide faible : $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{-H}$ et d'une base forte: $(\text{Na}^+, \text{OH}^-)$. La solution se comporte comme celle d'une base faible de concentration $\text{C}'b$. (cf pH des sels)

$$\text{C}'b = \frac{\text{Ca.Va}}{\text{Va} + \text{Vb}} \quad \text{pH} = \frac{1}{2}(\text{pK}_e + \text{pK}_a + \log \text{C}'b)$$

Quant au cas (e), on a une solution qui contient un mélange d'une base forte et d'une base faible. Le pH est du à la présence de la base forte, dont la concentration est :

$$\text{C}''b = \frac{(\text{Cb.Vb} - \text{Ca.Va})}{\text{Va} + \text{Vb}} \quad \text{pH} = 14 + \log \text{C}''b$$

La courbe de neutralisation a l'allure suivante :

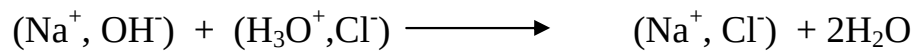


3) *Courbe de neutralisation d'une base forte par un acide fort:*

Dosage de $(\text{Na}^+, \text{OH}^-)$ par $(\text{H}_3\text{O}^+, \text{Cl}^-)$ par exemple.

Ici le volume de la prise d'essai est le volume de la soude V_b , le volume ajouté est celui de l'acide V_a

Equation de neutralisation:



a) Etat initial

$$V_a = 0$$

$$\text{Cb.Vb} \qquad \qquad \qquad 0 \qquad \qquad 0$$

b) $V_a \neq 0 \quad / \quad (\text{Cb.Vb}) > \text{Ca.Va}$

$$(\text{Cb.Vb} - \text{Ca.Va}) \qquad \qquad \qquad \text{Ca.Va}$$

c) $V_a \neq 0 \quad / \quad (\text{Ca.Va} = \text{Cb.Vb})$

$$\text{nb} = 0 \qquad \qquad \qquad \text{Cb.Vb}$$

d) $V_b \neq 0 \quad / \quad (\text{Ca.Va} > \text{Cb.Vb})$

$$\text{nb} = 0 \qquad (\text{Ca.Va} - \text{Cb.Vb}) \qquad \qquad \text{Cb.Vb}$$

Cherchons les expressions du pH pour les différents cas :

(a) Nous avons une solution aqueuse d'une base forte de concentration Cb , le

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

(b) Le nombre de moles acide ajouté est encore plus petit que le nombre de mole de la base contenu dans la prise d'essai V_a , par conséquent la solution est basique de concentration :

$$\text{C}'_b = \frac{(\text{Cb.Vb} - \text{Ca.Va})}{V_a + V_b} ; \text{ le } \text{pH} = 14 + \log \text{C}'_b$$

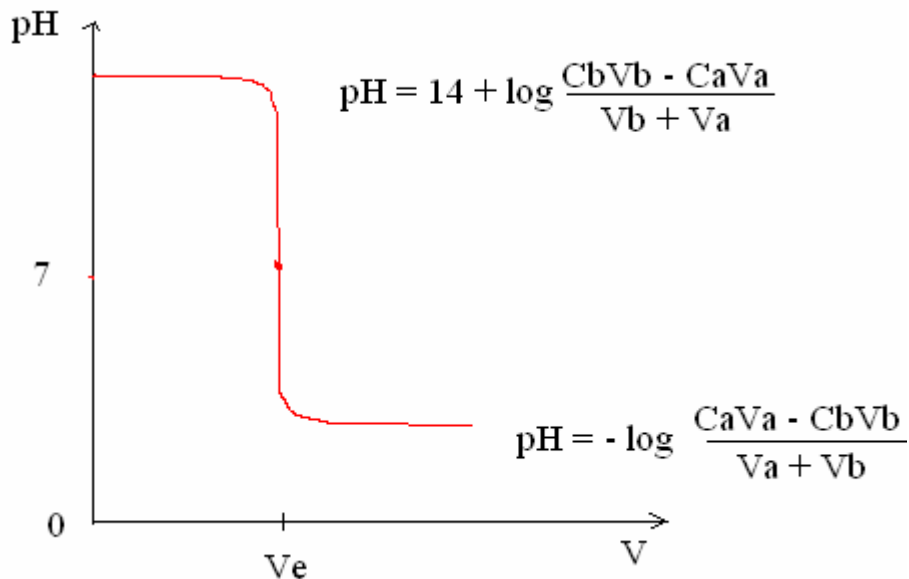
(c) $(\text{Ca.Va} = \text{Cb.Vb})$ la solution est neutre, elle contient un sel d'acide fort et de base forte : NaCl dont les ions sont inactifs sur l'eau et donc ils ne modifient pas le pH de celle-ci.

$$\text{pH} = 7$$

(d) $(\text{Ca.Va} > \text{Cb.Vb})$ ici on a dépassé la quantité d'acide nécessaire à la neutralisation de la base, la solution devient acide sa concentration est

$$\text{C}'_a = \frac{\text{Ca.Va} - \text{Cb.Vb}}{V_a + V_b} \text{ le } \text{pH} = -\log \text{C}'_a$$

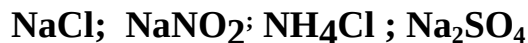
La courbe a l'allure suivante :



E) Exercices d'application.

Exercice 1:

Quelles espèces obtient-on en dissolvant les sels suivants dans l'eau? Les solutions sont-elles neutres, acides ou basiques ?



Exercice 2:

1) Calculer les pH de solutions d'acide nitreux HNO₂ de concentrations $10^{-1} \text{ mol.l}^{-1}$ et $10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$

on donne : $\text{pK}_a (\text{HNO}_2/\text{NO}_2^-) = 3,2$

Exercice 3:

Calculer le pH des solutions suivantes obtenues, en mélangeant à volumes égaux, toutes les espèces, à la concentration de $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$:

- 1/ (acide chlorhydrique + acide fluorhydrique)
- 2/ (acide acétique + chlorure d'ammonium)
- 3/ (soude + ammoniac)

on donne: $\text{pK}_a (\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) : 9,3$; $\text{pK}_a (\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}/\text{CH}_3\text{CO}_2^-) = 4,8$; $\text{pK}_a (\text{HF}/\text{F}^-) = 3,2$

Exercice 4 (Examen 2004-2005) :

On considère une solution S d'un monoacide organique noté AH de $\text{pK}_a = 5$ et de concentration $C_a = 0,01 \text{ mol.l}^{-1}$

1) Ecrire la réaction de dissociation de cet acide dans l'eau. Quelles sont les espèces ioniques présentes dans cette solution ? Calculer son pH.

- 2) Calculer le pH des solutions obtenues en mélangeant:
- a- 20 ml de la solution S et 20 ml d'une solution de HCl de concentration $0,01 \text{ mol.l}^{-1}$.
 - b- 20 ml de la solution S et 20 ml d'une solution de soude de concentration $0,01 \text{ mol.l}^{-1}$.
 - c- 20 ml de la solution S et 10 ml d'une solution de soude de concentration $0,01 \text{ mol.l}^{-1}$.
- Qu'appelle-t-on la solution ainsi obtenue ?

Chapitre III

Equilibre de dissolution

1) Définitions

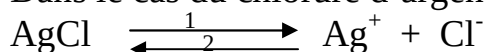
1) Solubilité d'un électrolyte

On appelle solubilité s , la quantité d'électrolyte dissoute dans un litre de solution. L'unité de la solubilité s est : g/l ou mol.l⁻¹

2) Produit de solubilité.

Certains électrolytes comme les hydroxydes métalliques, les sels ou les sulfures sont très peu solubles dans l'eau. Lorsqu'on essaie de les dissoudre, ils saturent rapidement la solution. La partie soluble et la partie insoluble forment un équilibre hétérogène.

Dans le cas du chlorure d'argent (AgCl) par exemple, on obtient l'équilibre suivant :



La loi d'action de masse relative à cet équilibre permet d'écrire :

$$K_c = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-]. \quad \text{Par définition } K_c = K_s$$

$$K_s = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-] \text{ est le produit de solubilité.}$$

$$\text{D'après l'électronégativité : } [\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-]$$

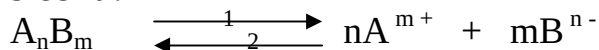
De plus le nombre de mole AgCl dissout par litre de solution est égal à

$$[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] \Rightarrow [\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] = s$$

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

$$s = (K_s)^{1/2}$$

D'une manière générale pour un électrolyte A_nB_m donné, l'équilibre de dissolution s'écrit :



$$K_s = [A^{m+}]^n \cdot [B^{n-}]^m$$

$$s = \frac{[A^{m+}]}{n} = \frac{[B^{n-}]}{m} \Rightarrow [B^{n-}] = m.s ; [A^{m+}] = n.s$$

$$K_s = (n.s)^n \cdot (m.s)^m = n^n \cdot m^m \cdot s^{n+m}$$

$$s = \left[\frac{K_s}{n^n \cdot m^m} \right]^{1/(n+m)}$$

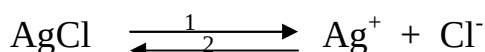
Exemple : Calculer la solubilité du chromate d'argent Ag_2CrO_4 sachant que le produit de solubilité $K_s = 3.10^{-12}$.

$$s = \left[\frac{3.10^{-12}}{2^2.1^1} \right]^{1/3} ; s = (0,75)^{1/3} \cdot 10^{-4} = 0,908 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$$

II) Facteurs influençant la solubilité

1) effet de l'ion commun sur la solubilité.

Considérons l'équilibre :



Que se passe-t-il, si on ajoute à l'équilibre, du chlorure de sodium en solution aqueuse ou sous forme de cristaux?

L'équilibre évolue dans le sens 2, car on a augmenté la concentration des ions Cl^- ; le chlorure d'argent se dépose (précipite). La solubilité diminue, on dit qu'il y a un **recul d'ionisation par effet de l'ion commun Cl^-** . L'ion Cl^- est commun aux deux électrolytes : NaCl et AgCl .

Cherchons l'expression de la solubilité dans ces conditions.

Si c est la concentration en Cl^- qui provient de NaCl , on peut écrire :

$$[\text{Ag}^+] = s ; [\text{Cl}^-] = s + c \Rightarrow K_s = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-] = s \cdot (s+c) = s^2 + s.c$$

$$\text{Comme } s^2 \ll c.s \Rightarrow K_s = s.c$$

$$s = \frac{K_s}{c}$$

Exemple :

Calculer la solubilité de Ag_2CrO_4 dans une solution aqueuse de chromate de potassium K_2CrO_4 de concentration $C = 0,1 \text{ mol.l}^{-1}$

L'équilibre est :



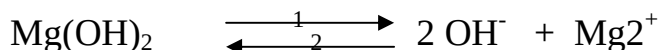
$$[\text{Ag}^+] = 2s ; [\text{CrO}_4^{2-}] = s + c ; K_s = (2s)^2 \cdot (s + c) = 4s^3 + 4s^2.c \approx 4s^2.c$$

$$s = \left[\frac{K_s}{4.c} \right]^{1/2} = \left[\frac{3.10^{-12}}{4.0,01} \right]^{1/2} = 0,866 \cdot 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$$

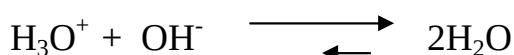
2) Influence du pH sur la solubilité.

La solubilité des électrolytes qui présentent des propriétés acido-basiques, peut être influencée par le pH du milieu ; c'est par exemple le cas des hydroxydes métalliques et des sulfures.

En effet considérons l'équilibre suivant :



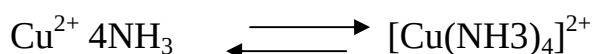
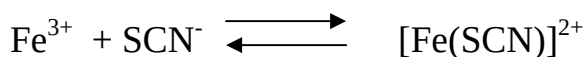
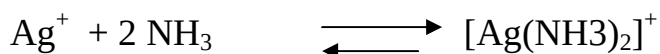
Si on ajoute une solution de NaOH, la concentration des ions OH^- augmente. L'équilibre doit évoluer dans le sens 2 selon la loi de modération donc la solubilité de Mg(OH)_2 diminue. Inversement si on ajoute une solution acide, les ions OH^- sont éliminés par neutralisation selon la réaction :



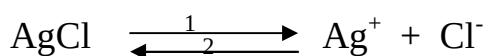
L'équilibre évolue dans le sens 1 pour retrouver un nouvel état d'équilibre, il en résulte une augmentation de la solubilité.

3) *influence des réactions de complexation.*

Certains cations métalliques donnent lieu à des réactions de complexation, avec des donneurs d'électrons appelés Ligands. Ainsi par exemple :



Considérons l'équilibre de dissolution du chlorure d'argent:



L'addition d'une solution d'ammoniaque, déplace cet équilibre dans le sens 1, car une partie des cations Ag^+ est piégée sous forme de complexe $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ selon la réaction de complexation mentionnée ci-dessus. La solubilité augmente.

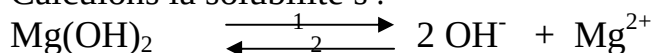
III) Exercice d'application.

Exercice1 (Résolu):

Calculer la solubilité (s) de l'hydroxyde de magnésium Mg(OH)_2 dans l'eau. En déduire le pH d'une solution saturée en Mg(OH)_2 .

On donne $K_s = 1,3 \cdot 10^{-8} \text{ (mol/L)}^3$.

Calculons la solubilité s :



$$s = \left[\frac{K_s}{n^n \cdot m^m} \right]^{1/n+m} = \left[\frac{1,3 \cdot 10^{-8}}{2^2} \right]^{1/3} = 0,687 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$$

On sait que le $\text{pH} = 14 + \log [\text{OH}^-]$; $[\text{OH}^-] = 2.s = 2 \cdot 0,687 \cdot 10^{-2} = 1,374 \cdot 10^{-2}$
 $\text{pH} = 12,137$

Exercice 2:

Calculer la solubilité de l'hydroxyde d'aluminium et de l'hydroxyde de zinc dans les conditions indiquées:

Hydroxyde d'aluminium à $\text{pH} = 7$ et à $\text{pH} = 4,5$.

Hydroxyde de zinc à $\text{pH} = 7$ et à $\text{pH} = 6$

$\text{pK}_s (\text{Al}(\text{OH})_3) = 33$

$\text{pK}_s (\text{Zn}(\text{OH})_2) = 16,7$.

Chapitre I

Oxydoréduction	-----	2
-----------------------	-------	----------

Chapitre II

Equilibres ioniques	-----	18
----------------------------	-------	-----------

Chapitre III

Equilibre de dissolution	-----	42
---------------------------------	-------	-----------