



**Université Echahid Hamma Lakhdar- El Oued**  
**Faculté de Technologie**  
**Département : Génie des procédés et pétrochimique**



**Filière : Génie des procédés et Industries pétrochimiques**

**COURS ET EXERCICES DE CHIMIE DES  
SOLUTIONS**

**Préparé par**

**Dr. MENECEUR Souhaila**

**Année universitaire 2020 /2021**

## **AVANT PROPOS**

Le présent ouvrage est destiné aux étudiants qui sont inscrits en deuxième année licence en génie de procédés et industrie des pétrochimies. Ces cours permettent aux étudiants de ce cycle, d'acquérir des connaissances approfondies dans le domaine des chimies analytiques et solutions aqueuses.

Aussi, ils leur offrent une opportunité de répondre, dans certaine mesure, à des solutions aux problématiques liés à ce domaine, à travers une présentation simplifiée permettant aux étudiants de ce niveau d'avoir un raisonnement de la chimie en solution et de même de se familiariser avec le concept y afférent.

Il s'agit essentiellement de :

**Chapitre I : LES SOLUTIONS ET LES CONCENTRATIONS**

**Chapitre II : RÉACTIONS ACIDO-BASIQUES**

**Chapitre III : REACTIONS D'OXYDO-REDUCTION**

**Chapitre IV : LA SOLUBILITE**

**Chapitre V : LES COMPLEXES**

# SOMMAIRE

## Chapitre I : LES SOLUTIONS ET LES CONCENTRATIONS

I.1. Les Solutions: .....	1
I.1.1. Définition de Solution : .....	1
I.1.2. Propriétés physiques de Solutions : .....	1
I.2. Les Concentrations : .....	2
I.2.1. Concentration molaire $C_i$ (mol/L) : .....	2
I.2.2. Normalité (N) : .....	2
I.2.3. Molalité (M): .....	3
I.2.4. Titre : .....	3
I.2.5. Pourcentage en masse ou Fraction massique : .....	4
I.2.6. Fraction molaire : .....	4
I.2.7. L'activité: .....	4
I.3. Conductimétrie : .....	6
I.3.1. Mobilité des ions : .....	6
I.3.2. Electrolyte : .....	7
I.3.3 Conductivité $\sigma$ d'une solution ionique : .....	8
I.3.4 Conductivité molaire ionique $\lambda_i$ : .....	8
I.3.5 Cellule Conductimétrique : .....	9
I.3.6. Dosage conductimétrique : .....	9
Exercices: .....	11

## Chapitre II : RÉACTIONS ACIDO-BASIQUES

II.1. Échelle d'acidité : .....	17
II.2- Constantes d'acidité : .....	18
II.3. Loi de dilution d'Ostwald : .....	19
II.4. Calcul de pH de solutions simples : .....	20
II.4.1. pH de l'eau pure : .....	20
II.4.2. pH d'une solution d'un monoacide fort : .....	20
II.4.3 pH d'une solution de diacide fort : .....	20
II.4.4. pH d'une solution de base forte : .....	21
II.4.5. pH d'une solution d'acide faible : .....	21
II.4.6. pH d'une solution de base faible .....	21
II.4.7. pH d'un mélange d'acide faible avec sa base conjuguée(solution tampon) : .....	21
II.4.8. pH des solutions ampholytes .....	21

II.4.9. pH des solutions salines :	22
II.5. Prévision des réactions :	23
II. 6. Dosage acide basique :	25
II.6.1 dosage acide fort avec base forte :	25
II.6.2. Titrage d'un acide faible monoprotique par une base forte	29
II.6.3. Titrage d'une base faible par un acide fort	30
II.6.4. Titrage d'un acide polyprotique faible par une base forte :	31
II.6.5. Titrage d'un acide faible biprotique par une base forte	31
II.7. Les Indicateurs colorés :	32
Exercices:	33

### **Chapitre III : REACTIONS D'OXYDO-REDUCTION**

III.1. Définitions.....	36
III.2. Reactions D'oxydoréduction .....	37
III.2.1. COUPLES OXYDANT-REDUCTEUR.....	38
III.2.2. Dosage D'oxydoréduction :	40
III.3. Nombre d'oxydation d'un élément :	41
III.4. �quilibre des équations de réaction .....	42
III.4.1. La méthode du changement des nombres d'oxydation.....	43
III.4.2. La méthode des demi-réactions :	43
III.5. Piles �lectrochimiques :	47
III.5.1. Définition d'une pile:.....	48
II.5.2 Description: .....	48
III.5. Aspects thermodynamiques .....	50
III.5. Electrodes :	54
III.5.1 Définition :	54
III.5.2. Notion de potentiel d'électrode:.....	54
III.5.3. Electrode du 1er Type :	54
Exercices:.....	57

### **Chapitre IV : LA SOLUBILITE**

IV.1 Solubilité et produit de solubilité IV.1.1 Définition: .....	63
IV.2 Notion de solubilité-saturation :	64
IV.3 Représentation graphique :	64

IV.4. Influence de l'ion commun :	65
IV.5. Influence du pH sur la solubilité:	66
IV.5. Influence de la complexation sur la solubilité :	68
IV.6. Influence du potentiel sur la solubilité :	69
Exercices:	72

## **CHAPITRE V: LES COMPLEXES**

V.1 Définition	73
V.2. Nomenclature des complexes :	73
V.3. Formation de complexes en solution :	74
V.4. Stabilité des complexes :	76
V.4.1 Constante de dissociation :	76
V.5. Effet de potentiel sur la complexation :	77
V.6. Effet du pH sur les complexes :	78
Exercices:	79
Références :	82

## I. LES SOLUTIONS ET LES CONCENTRATIONS

### I.1. Les Solutions :

#### I.1.1. Définition de Solution :

Mélange liquide homogène d'une ou plusieurs substance(s) solide(s), liquide(s) ou gazeuse(s). La solution liquide est l'exemple le plus connu. Une solution ayant l'eau comme solvant est appelée solution aqueuse. Il est possible de mettre en solution :

- Un liquide dans un autre : limité par la miscibilité des deux liquides.
- Un solide dans un liquide : limité par la solubilité du solide dans le solvant, au-delà de laquelle le solide n'est plus dissous. On parle alors de solution saturée.
- Un gaz dans un liquide.

Une solution est toujours constituée :

- D'un solvant (constituant majoritaire).
- D'un ou plusieurs solutés.

#### I.1.2. Propriétés physiques de Solutions :

A- Solution colloïdale. Solution dans laquelle le solvant est un liquide et le soluté un solide disséminé de manière homogène sous forme de très fines particules.

Les solutions colloïdales sont formées d'une suspension de fines particules (granules ou micelles).

B- Solution vraie. Solution dans laquelle le ou les soluté(s) sont à l'état de division moléculaire dans le solvant.

Ces produits sont transportés dans l'air à l'état solide, et, dans l'eau, à l'état de suspensions, de solutions colloïdales ou de solutions vraies.

C- Solution solide. Mélange de plusieurs corps extrêmement visqueux intervenant dans la formation de certains alliages et de certains composés minéraux qui, après solidification, offre une structure parfaitement homogène.

## I.2. Les Concentrations :

### I.2.1. Concentration molaire $C_i$ (mol/L) :

C'est le nombre de mole présent par volume de solution.

Cette concentration est la plus couramment utilisée lorsque l'on travaille avec des solutions. Les concentrations molaires sont exprimées par-rapport à 1 LITRE de solution. C'est donc le nombre de mole présent pour 1 litre de solution.

$$C_i = \frac{\text{nombre de moles (mol)}}{\text{volume de solution(L)}}$$

### I.2.2. Normalité (N) :

- a- Cette unité de concentration qui a été largement utilisée présente l'inconvénient de dépendre de la réaction par laquelle on va utiliser cette solution... Ainsi, on définit la normalité d'une solution acide dans l'eau comme le nombre de mol d'ion  $H_3O^+$  susceptible d'être libérés par un litre de solution. De même, la normalité oxydo-réductrice d'une solution correspond au nombre de mol d'électrons susceptibles d'être libérés par un litre de solution : dans ce dernier cas, la normalité dépend de la nature d'espèce chimique avec laquelle on peut faire réagir la solution... En dépit de son caractère parfois « pratique », nous n'utiliserons pas la normalité dans la suite de ce module.

$$N = C \cdot eq$$

- b- 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.

$$N = \frac{\text{nombre d'Eg}}{V_{\text{solution}}}$$

$$\text{nombre d'Eg} = \frac{m_{\text{soluté}}}{Eg}$$

Eg : Equivalent gramme.

$$Eg = \frac{M}{eq}$$

m : masse de soluté (g).

M : masse molaire (g/mol).

Eq : Equivalent de matière.

Signification de eq :

a) Dans le cas d'un acide : eq est le nombre de protons  $H^+$  mis en jeu.

Exemple; HCl (eq=1);  $H_2SO_4$  (eq=2);  $H_3PO_4$  (eq=3).

b) Dans le cas d'une base : eq est le nombre des ions  $OH^-$  mis en jeu.

Exemple NaOH (eq=1) ;  $Ca(OH)_2$  (eq=2), Dans le cas des sels : eq est le nombre de cations métalliques multiplié par la valence de ce métal. Exemple :  $Na_2SO_4$  (eq=2 × (+1) =2)

c) Dans le cas des réactions d'oxydo-réduction ;

eq est le nombre d'électrons cédés ou captés.

Exemple :  $KMnO_4$  eq=5,  $MnO_4^- + 5e^- + 8H^+ \longrightarrow Mn^{2+}$

### I.2.3. Molalité (M):

Elle exprime la quantité de soluté contenue dans kg de solvant

$$M = \frac{\text{nombre de mole de soluté en g}}{\text{la masse de solvant en kg}}$$

### I.2.4. Titre :

Il est important de savoir exprimer le titre (c'est à dire la concentration) d'une solution selon les différentes possibilités (molaire ou massique).

- Le titre massique est une grandeur qui caractérise la quantité de soluté dans une solution aqueuse. Mais il est peu adapté à l'utilisation en laboratoire où l'on exprime la quantité de soluté dans une solution par l'intermédiaire de la concentration en masse ou en quantité de matière.

Le titre massique noté w, sans unité, est le rapport de la masse de soluté sur la masse de solution :

$$W = \frac{\text{masse de soluté}}{\text{la masse de solution}}$$

### I.2.5. Pourcentage en masse ou Fraction massique :

C'est le rapport de la masse de composé X contenu dans un certain volume de solution divisée par la masse de ce volume de solution. Ce rapport est obligatoirement compris entre 0 et 1. On a pris l'habitude de l'exprimer en % pour manipuler des nombres compris entre 0 et 100 : par exemple une solution de X à 10% contient 10g de composé X pour 100g de solution. Le pourcentage en masse ne présente d'intérêt que lorsque l'on utilise des solutions très concentrées.

$$P(\text{en}\%) = \frac{m_x(\text{g})}{m_{\text{solution}}(\text{g})} * 100$$

### I.2.6. Fraction molaire :

C'est le rapport de la quantité de matière de X (*en mol*) contenue dans un certain volume de solution divisée par la somme des quantités de matière de tous les constituants présents dans ce volume de solution. Une fraction molaire est un nombre sans dimension. Si on note *ni* la quantité de matière du composé i et *xi* sa fraction molaire, cette dernière se calculera à partir de la relation ci-dessous

$$x_i = \frac{n_i(\text{en mol})}{\sum_i n_i(\text{en mol})}$$

La fraction molaire est peu utilisée pour exprimer les concentrations des solutés dans des solutions diluées ; en revanche, elle sert pour exprimer la composition des mélanges.

### I.2.7. L'activité:

Une solution idéale est une solution où les interactions entre toute paire de particules (molécules ou ions) sont identiques, de la même façon que l'on définit un gaz parfait comme un gaz dans lequel il n'existe pas d'interactions entre molécules.

Les électrolytes réels ne suivent qu'imparfaitement les relations établies pour les solutions idéales et ce d'autant moins que les concentrations sont élevées. Cet écart à l'idéalité est lié aux interactions d'origine électrique entre les ions.

Ainsi est-on amené à introduire des coefficients d'activité qui corrigent les concentrations (coefficient d'activité : <1 ; égal à 1 si la solution est idéale). On définit ainsi l'activité par :

$$a_i = \gamma_i C_i / C_0$$

est alors réduite à la concentration du corps dans le mélange :

$$a_i = \gamma_i C_i$$

$a_i$  : activité

$\gamma_i$  : coefficient d'activité (terme correctif de la concentration). Il est compris entre 0 et 1. Il est égal à 1 pour les solutions idéales.

$C_i$  : concentration molaire de l'ion  $i$

L'activité est sans dimension. Pour les solutions diluées (inférieure à  $10^{-3}$  mol/L), l'activité est proche de la concentration. Pour les corps purs et le solvant, l'activité est égale 1.

L'activité est toujours inférieure à la concentration molaire ( $a < C$ ) sauf à dilution infinie ou  $a = C$ .

Dans des cas très particuliers de solutions très concentrées,  $a$  peut-être supérieur à  $C$ .

Les coefficients d'activité se déduisent alors de  $\gamma_i$  par une relation du type :

Plusieurs relations semi-empiriques permettent d'obtenir le coefficient d'activité moyen d'un électrolyte (ex : NaCl, MgSO<sub>4</sub>, ...) ou le coefficient d'activité d'un ion (ex : Na<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup>, ...) en solution à partir de la valeur de la force ionique  $I$ .

$Z_i$  : son nombre de charges les premières sont basées sur la théorie de Debye-Hückel

$$-\log \gamma_i = \frac{Az_i^2 \sqrt{I}}{1 + Br \sqrt{I}}$$

Dans l'eau à 20°C, si  $r$  est exprimé en picomètre (pm) :  $A = 0.504$  ;  $B = 3.3 \times 10^{-3}$

Dans l'eau, et si on considère que le rayon des ions solvatés (hydratés) est en moyenne égal à 330 pm, alors on peut utiliser les deux formules simplifiées suivantes :

$$\begin{aligned} I < 0.02 : & \quad -\log \gamma_i \approx 0.504 z_i^2 \sqrt{I} \\ 0.02 < I < 0.2 : & \quad -\log \gamma_i \approx \frac{0.504 z_i^2 \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} \end{aligned}$$

**La force ionique** : notée  $I$  (ou FI de manière à la distinguer de l'intensité), est un des principaux facteurs influençant l'activité des ions en solution aqueuse. Elle s'exprime en mol L<sup>-1</sup> et est calculée de la manière suivante :

où  $C_i$  représente la concentration molaire de l'ion  $i$  et  $z_i$  sa charge.

$$I = \frac{1}{2} \sum_1^n C_i Z_i^2$$

### I.3. Conductimétrie :

Une solution ionique, aussi appelée électrolyte, est conductrice de l'électricité. La présence d'ions, chargés électriquement, assure le caractère conducteur de la solution. La mesure conductimétrique est une méthode d'électroanalyse qui permet de mesurer les propriétés conductrices d'une telle solution.

En pratique, on détermine la conductance électrique  $G$  d'un volume d'une solution à l'aide d'une cellule de mesure constituée de deux plaques parallèles de surface immergée  $S$  et séparées d'une distance  $l$ .

#### I.3.1. Mobilité des ions :

Soumis à un champ électrique  $E$ , les ions vont se déplacer et atteindre une certaine vitesse  $v$  proportionnelle à  $E$ . On remarque expérimentalement que le rapport  $|v/E|$  est constant.

En effet, chaque ion de charge électrique  $q$  est soumis aux forces suivantes :

- Une force électrostatique  $F_e = qE$

- une force de frottement  $F_f = -K_i \eta v$  due à la viscosité de la solution.  $K_i$  est un coefficient qui dépend de la forme de l'ion  $i$ .

$K_i$  :  $6\pi r$  pour un ion de rayon  $r$ .

$\eta$  : coefficient de viscosité de la solution.

D'après la loi fondamentale de la dynamique, nous pouvons écrire pour un ion donné de masse  $m$ :

$$qE - K_i \eta v = ma \text{ où } a \text{ est l'accélération de l'ion.}$$

Quand la vitesse atteint sa valeur limite  $V_L$ , à cause des frottements, l'accélération s'annule et nous aurons :

$$V_L = (q/K_i \eta)E$$

Du fait que  $K$  et  $\eta$  sont des constantes positives, la direction de  $v_L$  par rapport à  $E$  dépend du signe de  $q$ . Comme nous l'avons mentionné, le rapport

$$|v_L/E| = |q|/K\eta = \mu \text{ (en m}^2\text{V}^{-1}\text{S}^{-1}\text{)}$$

reste constant dans certaines limites du champ électrique appliqué. La constante  $\mu$  est appelée mobilité du type de l'ion considéré.

Facteurs influençant la valeur de la mobilité :

La dimension de l'ion :  $\mu$  est inversement proportionnel au rayon de l'ion qu'on considère sphérique.

La température :  $\mu$  augmente avec la température car la viscosité de la solution diminue quand la température augmente.

La concentration A dilution infinie (pratiquement à très faible concentration),  $\mu$  tend vers une valeur limite :  $\mu_0$ , mobilité limite de l'ion.

### **I.3.2. Electrolyte :**

Un électrolyte est une substance conductrice, car elle contient des ions mobiles. Il existe des électrolytes liquides et solides. Les électrolytes liquides sont les électrolytes aqueux dans lesquels les ions proviennent d'un sel soluble et les sels fondus qui ne sont constitués que d'ions. Les électrolytes solides sont des cristaux dans lesquels certains ions sont mobiles ou des polymères comme ceux utilisés dans les membranes échangeuses d'ions.

Par exemple : le sel de table (chlorure de sodium,  $\text{NaCl}$ ) qui se dissocie en ions, lorsque solubilisé dans l'eau. Une substance non-électrolyte ne conduit pas le courant électrique une fois dissoute dans l'eau. Par exemple : le sucre (comme le glucose) ne se dissocie pas en ions une fois solubilisé dans l'eau.

#### **I.3.2.1 Electrolytes faibles et forts :**

On distingue deux catégories d'électrolytes :

- Les électrolytes forts tels que les sels, les acides forts et les bases fortes, totalement dissociés en solution (aqueuse par exemple) et
- Les électrolytes faibles (acides et bases faibles) partiellement dissociés.

Pour les électrolytes faibles, une partie des molécules restent entières et une certaine proportion d'entre elles se séparent en ions suivant un équilibre caractérisé par une constante d'équilibre de dissociation (ou d'ionisation), par exemple pour un acide faible monoprotique dissous dans l'eau :



ou, plus correctement, par transfert de proton vers l'eau avec formation de l'ion oxonium  $\text{H}_3\text{O}^+$  :



Le degré ou coefficient de dissociation,  $\alpha = [\text{A}^-] / \{[\text{A}^-] + [\text{HA}]\}$ , pourcentage de molécules dissociées dans cette solution, augmente lorsque l'on dilue la solution (déplacement de l'équilibre vers la droite, suivant le principe de Le Châtelier). (voir module d'apprentissage acide/base).

### I.3.3 Conductivité $\sigma$ d'une solution ionique :

La valeur de la conductance  $G$  d'une solution ionique dépend de la nature de la solution, ainsi que de la géométrie de la cellule de mesure mais aussi du type d'anions et de cations contenus dans la solution. Elle peut être déterminée par la relation :

$$\mathbf{G} = \frac{\sigma \cdot S}{L}$$

$G$  en siemens (S),  $S$  en mètres carrés ( $\text{m}^2$ ).  $L$  en mètres (m) et  $\sigma$  en siemens par mètre (S/m).

### I.3.4 Conductivité molaire ionique $\lambda_i$ :

La valeur de la conductivité  $\sigma$  peut être calculée à partir des conductivités molaires ioniques  $\lambda_i$  des ions qui composent cette solution (voir tableau ci-dessous donné à titre indicatif), ainsi que de leur concentration  $C_i$  :

$$\lambda_i \text{ en } \text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}. \quad \mathbf{\sigma} = \sum \lambda_i \cdot C_i$$

La mobilité dépend de la taille de l'ion hydraté, de la viscosité du solvant, mais également des interactions avec les autres ions. À grande dilution, lorsque la solution se comporte idéalement, les ions sont suffisamment éloignés les uns des autres pour ne pas exercer d'interactions mutuelles. La conductivité molaire possède alors, pour un ion donné, sa valeur maximale, appelée conductivité molaire à dilution infinie, et symbolisée par  $\lambda_0$ . Quand la solution n'est plus une

solution infiniment diluée, mais une solution réelle, la conductivité molaire des ions diminue :  $\lambda < \lambda_0$ .

### I.3.5 Cellule Conductimétrique :

La conductivité se mesure en appliquant un courant électrique alternatif (I) à deux électrodes immergées dans une solution et en mesurant la tension (V) qui en résulte. Lors de cette expérience, les cations migrent en direction de l'électrode négative, les anions se dirigent vers l'électrode positive et la solution se comporte comme un conducteur électrique.

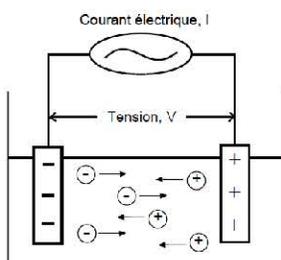


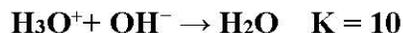
Fig. 1 : Migration des ions en solution.

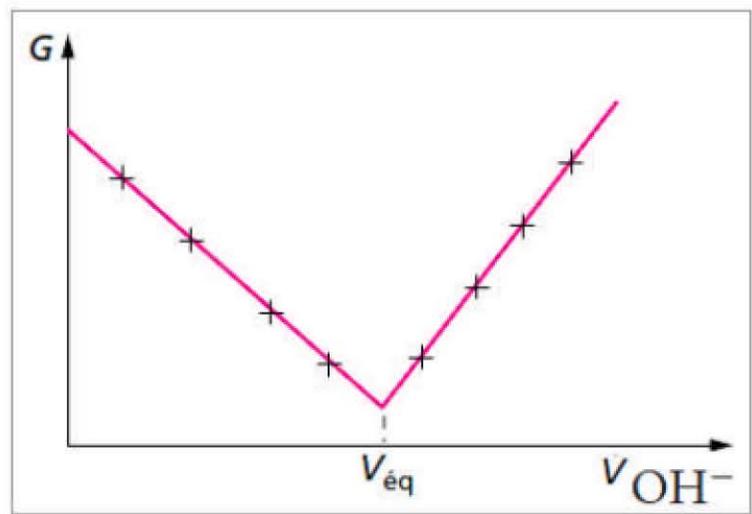
La conductivité est typiquement mesurée dans des solutions aqueuses d'électrolytes.

### I.3.6. Dosage conductimétrique :

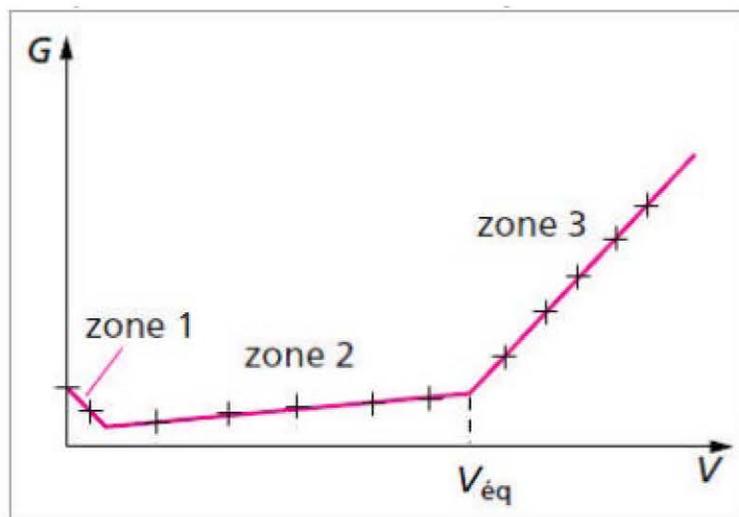
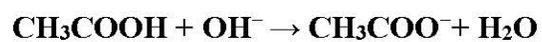
La conductimétrie est l'étude quantitative de la conductivité des électrolytes, c'est-à-dire des solutions conductrices du courant électrique. Rappelons qu'un électrolyte est un milieu conducteur caractérisé par la présence de plusieurs types de porteurs de charges : les anions et les cations

1-Dosage d'un acide fort par une base forte : la réaction entre un acide fort et une base forte se ramène à :





2- Dosage d'un acide faible par une base forte



**Exercices:**

**Exercice 01 :**

**1- Calculer la quantité de chlorure de sodium et de l'eau nécessaires pour l'obtention de 250g solution de chlorure de sodium avec le pourcentage massique 10%.**

Dans 250 g de solution il y a  $250 \times 0,1 = 25$  g de chlorure de sodium.

Masse molaire NaCl :  $M = 23 + 35,5 = 58,5$  g.

Quantité de matière (mol)  $n = \text{masse (g)} / \text{masse molaire (g/mol)} = 25/58,5 = 0,43$  mol.

Masse d'eau :  $250 - 25 = 225$  g ; masse volumique de l'eau  $1 \text{ g cm}^{-3}$  ; volume d'eau : 225 mL.

**2- Calculer la quantité de solution d'hydroxyde de potassium  $\text{K}^+$  ;  $\text{HO}^-$  avec le pourcentage massique 11,2% qui peut être obtenue à partir de 0,3 moles de soluté.**

Masse molaire KOH :  $39 + 16 + 1 = 56$  g/mol

Masse d'hydroxyde de sodium, le soluté :  $m = nM = 0,3 \times 56 = 16,8$  g.

Masse de solution :  $16,8 / 0,112 = 150$  g.

**3- Calculer le pourcentage massique d'une solution d'acide sulfurique qui contient 49 g d'acide dans 196 g d'eau.**

Masse de la solution :  $196 + 49 = 245$  g

Pourcentage massique :  $49 \times 100/245 = 20$  %.

On souhaite préparer 450 g d'une solution d'acide chlorhydrique avec le pourcentage massique 15% à partir de deux solutions : l'une, notée S1, d'acide chlorhydrique de pourcentage massique 25% et l'autre, notée S2, d'acide chlorhydrique de pourcentage massique 10%.

Quelles quantités d'acides doit-on utiliser ?

Masse d'acide chlorhydrique dans la solution finale notée S :  $450 \times 0,15 = 67,5$  g.

On note  $m_1$  la masse de la solution S1 et  $m_2$  la masse de la solution S2.

$m_1 + m_2 = 450$  (1) et  $0,25 m_1 + 0,1 m_2 = 67,5$  (2)

(1) donne :  $m_1 = 450 - m_2$  ; report dans (2) :  $0,25(450 - m_2) + 0,1 m_2 = 67,5$ .

$$45 = 0,15 m_2 ; m_2 = 45/0,15 = 300 \text{ g et } m_1 = 150 \text{ g.}$$

**4- Quelle est la quantité de cristaux de  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  nécessaire pour préparer 4 kg d'une solution de  $\text{CuSO}_4$  avec le pourcentage massique 20% ?**

$$\text{Masse molaire } \text{CuSO}_4 : M = 63,5 + 32 + 4 \times 16 = 159,5 \text{ g/mol.}$$

$$\text{Masse de } \text{CuSO}_4 \text{ dans 4000 g de solution : } 4000 \times 0,2 = 800 \text{ g.}$$

$$\text{Quantité de matière (mol) de } \text{CuSO}_4 : n = m/M = 800/159,5 = 5,02 \text{ mol}$$

$$\text{Masse molaire } \text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} : M = 63,5 + 32 + 4 \times 16 + 5 \times 18 = 249,5 \text{ g/mol.}$$

$$\text{Masse } \text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} : m = n M = 5,02 \times 249,5 = 1251 \text{ g.}$$

**5- Calculer la molarité d'une solution d'acide phosphorique qui contient 6 moles de soluté par 3000  $\text{cm}^3$  de solution.**

La molarité est la concentration molaire (mol/L) : quantité de matière (mol) / volume de la solution (L).

$$C = 6 / 3 = 2 \text{ mol/L.}$$

**6- Quelle est la molarité d'une solution d'acide sulfurique qui contient 196 mg de soluté par 50 ml solution ?**

$$\text{Masse molaire de l'acide sulfurique } \text{H}_2\text{SO}_4 : M = 2 + 32 + 4 \times 16 = 98 \text{ g/mol.}$$

$$\text{Quantité de matière (mol) correspondante} = \text{masse (g)} / \text{masse molaire (g/mol)} = 0,196 / 98 = 2,0 \times 10^{-3} \text{ mol.}$$

$$\text{molarité } C = n/V = 2,0 \times 10^{-3} / 50 \times 10^{-3} = 2/50 = 0,040 \text{ mol/L.}$$

**7- Calculer la quantité de sulfate de sodium  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  nécessaire pour l'obtention de 250 mL solution de sulfate de sodium avec la molarité 0,5 M.**

$$\text{Quantité de matière } \text{Na}_2\text{SO}_4 : n = 0,5 \times 0,25 = 0,125 \text{ mol}$$

$$\text{Masse molaire } \text{Na}_2\text{SO}_4 : M = 2 \times 23 + 32 + 4 \times 16 = 142 \text{ g/mol.}$$

$$\text{Masse } \text{Na}_2\text{SO}_4 : m = n M = 0,125 \times 142 = 17,8 \text{ g.}$$

**8- Calculer le volume d'une solution aqueuse 6 M d'acide sulfurique qu'il faut prélever pour obtenir 500 ml d'une solution aqueuse d'acide sulfurique 0,3 M.**

La solution finale contient :  $0,5 \times 0,3 = 0,15$  mol d'acide sulfurique.

Il faut donc prélever :  $V = 0,15/6 = 0,025$  L = 25 ml de solution d'acide sulfurique 6 M.

**9- Calculer la molarité d'une solution d'hydroxyde de calcium avec le pourcentage massique 24% et la densité égale à  $d = 1,155$ .**

1 L de solution a une masse de 1,155 kg = 1155 g.

Cette solution contient :  $1155 \times 0,24 = 277,2$  g d'hydroxyde de calcium.

Masse molaire  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  :  $M = 40 + 2 \times (1 + 16) = 74$  g/mol.

Quantité de matière de soluté :  $m(\text{g}) / \text{masse molaire (g/mol)} = 277,2/74 = 3,74$  mol dans 1 L.

**Exercice 02 :**

**a) Calculer le nombre de moles de soluté qu'il y a dans 4 ml d'une solution de phosphate de trisodium avec la molarité 0,15 M.**

Quantité de matière (mol) =  $0,15 \times 4 \times 10^{-3} = 6,0 \times 10^{-4}$  mol.

Calculer la normalité d'une solution d'acide phosphorique qui contient :

- a. 98 g de soluté par 500 mL solution.
- b. 0,2 équivalent-gramme de soluté par 50 ml solution.
- c. 6 moles de soluté par  $3000 \text{ cm}^3$  de solution.

**b) La normalité N d'une solution acide est le nombre de moles d'ions  $\text{H}^+(\text{aq})$  susceptible d'être libéré par litre de cette solution.**

L'acide phosphorique  $\text{H}_3\text{PO}_4$  est un triacide : normalité = 3 fois la molarité.

Masse molaire acide phosphorique  $M = 3 + 31 + 4 \times 16 = 98$  g/mol.

a. Quantité de matière dans 0,5 L de solution :  $98/98 = 1$  mol soit 2 mol dans 1 L.

Molarité = 2 mol/L ; normalité =  $2 \times 2 = 4$  N.

b. L'équivalent gramme correspond à la normalité. 0,2 équivalent-gramme dans 0,05 L soit :  $0,2/0,05 = 4 \text{ N}$ .

c. molarités :  $6/3 = 2 \text{ mol/L}$  ; normalité  $2 \times 2 = 4 \text{ N}$ .

**c) Quelle est la normalité d'une solution hydroxyde de sodium qui contient :**

a. 0,8 kg de soluté par 10 L solution

b. 0,05 Eg de soluté par 10 ml de solution

c. 3 moles de soluté par 1dm<sup>3</sup> de solution.

L'hydroxyde de sodium est une monobase : la molarité est égale à la normalité.

Masse molaire NaOH :  $23+1+16 = 40 \text{ g/mol}$ .

a. Quantité de matière NaOH :  $\text{masse(g)} / \text{masse molaire (g/mol)} = 800/40 = 20 \text{ mol}$

Molarité :  $n/V = 20 / 10 = 2 \text{ mol/L}$  ; normalité : 2 N.

b.  $0,05/0,010 = 5 \text{ N}$ .

c. 1 dm<sup>3</sup> = 1 L d'où :  $3/1 = 3 \text{ N}$ .

**Exercice 03 :**

Une cellule conductimétrique est constituée de deux électrodes de surface  $S = 2 \text{ cm}^2$  séparées d'une distance  $L = 1,5 \text{ cm}$  et soumises à une tension continue  $U = 1,2 \text{ V}$ . La cellule est immergée dans une solution ionique : l'intensité du courant traversant la cellule mesure :  $I = 7 \text{ mA}$ .

1) Exprimer et calculer la conductance et la résistance de la cellule (unité Siemens).

2) Exprimer et calculer en  $\text{cm}^{-1}$  et en  $\text{m}^{-1}$  la constante K de la cellule

3) Exprimer et calculer la conductivité de la solution en unité S.I.

4) La solution ionique a une concentration  $C = 5,0 \text{ mmol. L}^{-1}$ .

Exprimer la concentration en  $(\text{mol/m}^3)$  et calculer la conductivité molaire de la solution.

**Solution d'exercice 03 :**

- 1) Exprimer et calculer la conductance et la résistance de la cellule.  $G = I/U = 7 \times 10^{-3} / 1,2 = 5,8 \times 10^{-3} \text{ S}$  (= 5,8 m S) ;  $R = U/I = 1/C = 1,7 \times 10^2 \text{ } \Omega$  (ohm).
- 2) Exprimer et calculer en  $\text{cm}^{-1}$  et en  $\text{m}^{-1}$  la constante K de la cellule  $K = L/S = 1,5 / 2,0 = 0,75 \text{ cm}^{-1} = 75 \text{ m}^{-1}$ .
- 3) Exprimer et calculer la conductivité( $\gamma$ ) de la solution en unité S.I.  $G = \gamma \cdot S/L$  ;  $\gamma = L/S \cdot G = K \cdot G = 75 \cdot 5,8 \times 10^{-3} = 0,435 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$
- 4) La solution ionique a une concentration  $C = 5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ . Exprimer la concentration en  $\text{mol}/\text{m}^3$ . Et calculer la conductivité molaire( $\lambda$ ) de la solution (résultat en unité  $\text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ )  $C = 5 \times 10^{-3} \text{ mol/L} = 5 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^3 = 5 \times 10^{-3} \text{ mol } 0,0001 \text{ m}^3 = 5 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$   $\gamma = \lambda \cdot C$  ;  $\lambda = \gamma / C = 0,435 / 5 = 0,087 \text{ S} \cdot \text{I} \cdot (\text{S} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{m}^3 = \text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$

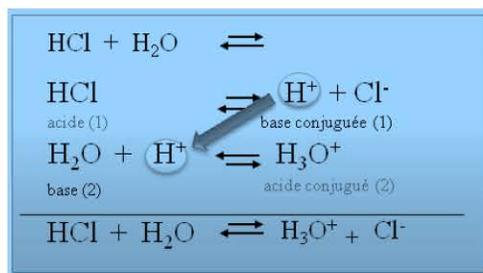
## II. RÉACTIONS ACIDES-BASES

Une réaction acido-basique au sens de Brønsted met en jeu un transfert de protons entre ses réactifs. Les réactifs sont un acide d'un premier couple acide/base et une base d'un autre couple acide/base.

Dans ce chapitre on va introduire la notion d'équilibre chimique qui conduit vers un état d'équilibre. Cet équilibre chimique correspond à un avancement final de la réaction inférieur à l'avancement maximal observé dans le cas d'une réaction totale.

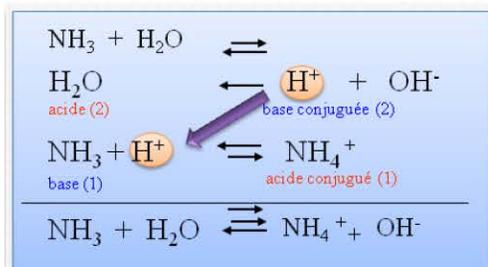
### 1- Acide :

Selon la théorie de Brønsted, un acide est une espèce chimique susceptible de libérer au moins un proton selon les réactions chimiques suivante :



### 2- Base :

Selon la théorie de Brønsted, une base est une espèce chimique susceptible de capter au moins un proton selon les réactions chimiques suivantes :



Définition de Lewis :

La définition de Bronsted-Lowry, bien que résolvant une partie des problèmes qui se posaient avec la théorie d'Arrhenius, ne permet pas encore de caractériser tous les acides et toutes les bases. En effet, dans le tableau périodique, certains éléments peuvent agir tantôt comme acide, tantôt comme base.

Voici quelques acides et bases de Lewis courants :

		H <sub>2</sub>				He	
LiH	BeH <sub>2</sub>	BH <sub>3</sub>	CH <sub>4</sub>	NH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O	HF	Ne
NaH	MgH <sub>2</sub>	AlH <sub>3</sub>	SiH <sub>4</sub>	PH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> S	HCl	Ar
KH	CaH <sub>2</sub>	GaH <sub>3</sub>	GeH <sub>4</sub>	AsH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> Se	HBr	Kr
RbH	SrH <sub>2</sub>	InH <sub>3</sub>	SnH <sub>4</sub>	SbH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> Te	HI	Xe
CsH	BaH <sub>2</sub>						

Lewis acid    
  Lewis base

Lewis acid/base complex

Un acide est toute espèce qui peut accepter une paire d'électrons offerte par une autre espèce chimique lors d'une réaction. Un acide de Lewis est un accepteur d'électrons (électrophile)

Un acide de Lewis est caractérisé par :

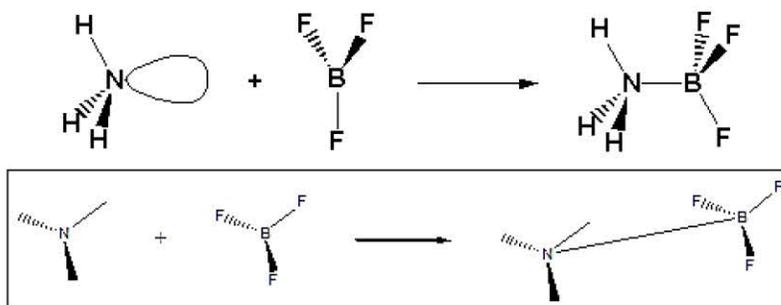
- 1) une fraction de charge positive sur l'atome central (due à la forte électronégativité des atomes liés à ce centre)
- 2) la capacité d'accepter une paire d'électron supplémentaire.

Exemples : BF<sub>3</sub>, H<sup>+</sup>, AlH<sub>3</sub>

Une base est toute espèce qui possède une paire d'électron non-liante et qui peut offrir une paire d'électrons à une autre espèce chimique lors d'une réaction. Une base de Lewis est donc un donneur d'électrons. (Nucléophile)

**Exemples** : NH<sub>3</sub> (1 paire non-liante), H<sub>2</sub>O (2 paires non-liantes), OH<sup>-</sup> (1 paire non-liante)

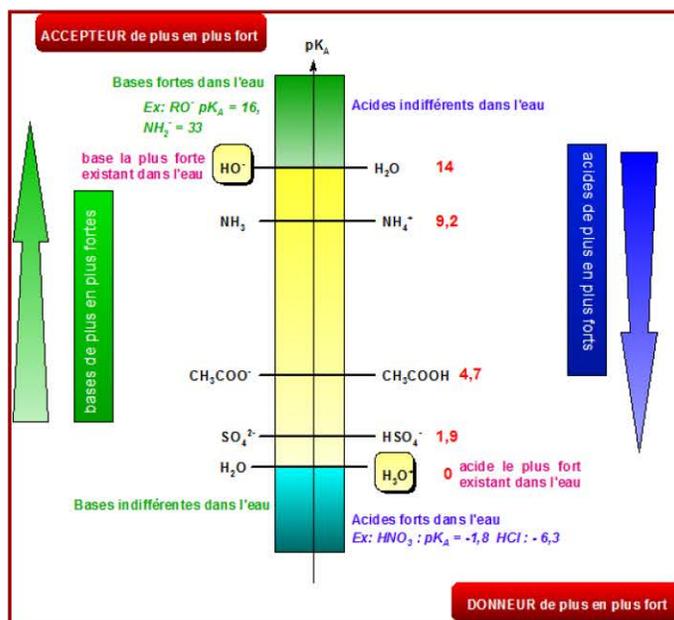
Réaction de BF<sub>3</sub> dans autre solvant que l'eau : (acide de Lewis, le Bore porte une charge partielle positive à cause de la très grande électronégativité des fluors qui captent vers eux les électrons du bore et NH<sub>3</sub> est la base, car l'atome d'azote porte une paire d'électrons non-liants.



## II.1. Échelle d'acidité :

Classement des acides et des bases sur une échelle de  $pK_A$

Les Couples acide-base peuvent être placés sur une échelle verticale de  $pK_A$ , les bases étant placés à gauche, de plus en plus fortes de bas en haut et les acides à droite, de plus en plus forts de haut en bas.



Nous avons déjà dit que tous les acides forts ont le même comportement dans l'eau : il n'est pas possible de les distinguer il y a un nivellement de la force des acides forts par l'eau. Il en est de même pour les bases fortes.

Le pH s'exprime selon une échelle logarithmique de 0 à 14 unités. Une eau « neutre » possède un pH de 7 unités. Un pH inférieur à 7 indique que l'eau est acide alors qu'un pH supérieur à cette valeur indique qu'il s'agit d'une eau alcaline. La baisse d'une unité de pH

implique que l'acidité est multipliée par un facteur 10. Ainsi une eau de pH 6 est dix fois plus acide qu'une eau de pH 7 ; une eau de pH 5 est 100 fois plus acide qu'une eau de pH 7.

< 1	1,5 - 4	4 - 6	6,8 - 8,5	8,5 - 11	11 - 13	> 13
très acide	acide	faiblement acide	neutre	faiblement alcaline	alcaline	très alcaline

## II.2- Constantes d'acidité :

Soit HA un acide faible :



La loi d'action de masse nous permet d'écrire :  $K_c = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}][\text{H}_2\text{O}]}$

D'où  $K_c \times [\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$

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

Où  $K_a$  représente la constante d'acidité

Cette constante dépend donc de l'espèce concernée (A), mais aussi du solvant et de la température. Du fait des fortes variations de  $K_a$  (plusieurs ordres de grandeur), on utilise couramment une échelle logarithmique. Cette constante logarithmique, notée  $\text{p}K_a = -\log k_a$ , est souvent (mais improprement) appelée « constante d'acidité ». Pour l'acide acétique comme exemple,  $K_a = 1,8 \times 10^{-5}$ , alors  $\text{p}K_a = 4,74$ . Les acides plus faibles ont des valeurs de  $K_a$  inférieures et des valeurs de  $\text{p}K_a$  supérieures.

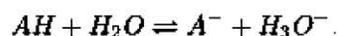
Du fait de l'échelle logarithmique inversée, plus cette constante  $\text{p}K_a$  est élevée, plus la dissociation de l'espèce acide à pH donné (voir l'équation de Henderson-Hasselbalch) est faible, et donc plus l'acide est faible. Un acide faible a un  $\text{p}K_a$  variant entre  $-1,74$  à  $25^\circ\text{C}$  et approximativement 12 dans l'eau. Les acides avec un  $\text{p}K_a$  de valeur inférieure à  $-1,74$  à  $25^\circ\text{C}$

Acid <sup>b</sup>	HA	A <sup>-</sup>	K <sub>a</sub>	pK <sub>a</sub>
Perchloric	HClO <sub>4</sub>	ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	~10 <sup>+8</sup>	~-8
Permanganic	HMnO <sub>4</sub>	MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	~10 <sup>+8</sup>	~-8
Chloric	HClO <sub>3</sub>	ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	~10 <sup>+3</sup>	~-3
Nitric	HNO <sub>3</sub>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>		
Hydrobromic	HBr	Br <sup>-</sup>		
Hydrochloric	HCl	Cl <sup>-</sup>		
Sulfuric (1)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>		
Hydrated proton or protonated solvent	H <sup>+</sup>	H <sub>2</sub> O(solvent)	1.00	0.00
Trichloroacetic	CCl <sub>3</sub> COOH	CCl <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	2 × 10 <sup>-1</sup>	0.70
Oxalic (1)	HOOC—COOH	HOOC—COO <sup>-</sup>	5.9 × 10 <sup>-2</sup>	1.23
Dichloroacetic	CHCl <sub>2</sub> COOH	CHCl <sub>2</sub> COO <sup>-</sup>	3.32 × 10 <sup>-2</sup>	1.48
Sulfurous (1)	H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	HSO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1.54 × 10 <sup>-2</sup>	1.81
Sulfuric (2)	HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1.20 × 10 <sup>-2</sup>	1.92
Phosphoric (1)	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	7.52 × 10 <sup>-3</sup>	2.12
Bromoacetic	CH <sub>2</sub> BrCOOH	CH <sub>2</sub> BrCOO <sup>-</sup>	2.05 × 10 <sup>-3</sup>	2.69
Malonic (1)	HOOC—CH <sub>2</sub> —COOH	HOOC—CH <sub>2</sub> —COO <sup>-</sup>	1.49 × 10 <sup>-3</sup>	2.83
Chloroacetic	CH <sub>2</sub> ClCOOH	CH <sub>2</sub> ClCOO <sup>-</sup>	1.40 × 10 <sup>-3</sup>	2.85
Nitrous	HNO <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	4.6 × 10 <sup>-4</sup>	3.34
Hydrofluoric	HF	F <sup>-</sup>	3.53 × 10 <sup>-4</sup>	3.45
Formic	HCOOH	HCOO <sup>-</sup>	1.77 × 10 <sup>-4</sup>	3.75
Benzoic	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COOH	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COO <sup>-</sup>	6.46 × 10 <sup>-5</sup>	4.19
Oxalic (2)	HOOC—COO <sup>-</sup>	-OOC—COO <sup>-</sup>	6.4 × 10 <sup>-5</sup>	4.19
Acetic	CH <sub>3</sub> COOH	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	1.76 × 10 <sup>-5</sup>	4.75
Propionic	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> COOH	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> COO <sup>-</sup>	1.34 × 10 <sup>-5</sup>	4.87
Malonic (2)	HOOC—CH <sub>2</sub> —COO <sup>-</sup>	-OCC—CH <sub>2</sub> —COO <sup>-</sup>	2.03 × 10 <sup>-6</sup>	5.69
Carbonic (1)	CO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	4.3 × 10 <sup>-7</sup>	6.37
Sulfurous (2)	HSO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	1.02 × 10 <sup>-7</sup>	6.91
Hydrogen sulfide (1)	H <sub>2</sub> S	HS <sup>-</sup>	9.1 × 10 <sup>-8</sup>	7.04
Phosphoric (2)	H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	6.23 × 10 <sup>-8</sup>	7.21
Ammonium ion	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	NH <sub>3</sub>	5.6 × 10 <sup>-10</sup>	9.25
Hydrocyanic	HCN	CN <sup>-</sup>	4.93 × 10 <sup>-10</sup>	9.31
Silver ion	Ag <sup>+</sup> + H <sub>2</sub> O	AgOH	9.1 × 10 <sup>-11</sup>	10.04
Carbonic (2)	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	5.61 × 10 <sup>-11</sup>	10.25
Hydrogen peroxide	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	HO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	2.4 × 10 <sup>-12</sup>	11.62
Hydrogen sulfide (2)	HS <sup>-</sup>	S <sup>2-</sup>	1.1 × 10 <sup>-12</sup>	11.96
Phosphoric (3)	HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	2.2 × 10 <sup>-13</sup>	12.67
Water <sup>c</sup>	H <sub>2</sub> O	OH <sup>-</sup>	1.8 × 10 <sup>-16</sup>	15.76

### II.3. Loi de dilution d'Ostwald :

La loi de dilution d'Ostwald, du nom de Wilhelm Ostwald, est une loi concernant les réactions acido-basiques sur l'eau, qui avance que la dilution augmente la dissociation de l'acide (respectivement la protonation de la base).

Cas d'un acide faible, AH réagit avec l'eau de la manière suivante :

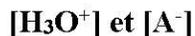


On pose  $[AH]_0 = C_1$  et  $[H_3O^+] = [A^-] = x$

Avec  $\alpha = c \times a$  où  $a$  est le coefficient de dissociation.

On a alors la constante d'acidité  $K_a$  :

Cette démonstration suppose que les concentrations



sont égales, ce qui n'est pas le cas dès que la dilution augmente car le solvant apporte aussi des ions  $[\text{A}^-]$  qu'il faut d'autant plus comptabiliser que la dilution est importante. Or la dilution est précisément l'objet de cette loi.

Le traitement de cette situation à haute dilution requiert de considérer que le pH tend vers 7, donc que le rapport  $[\text{A}^-] / [\text{HA}]$  tend vers  $K_a / 10^{-7}$

qui est une valeur connue pour un acide faible donné.

Cette valeur est:

- Grande devant 1 quand  $\alpha$  est petit devant 7, le rapport  $[\text{A}^-] / [\text{HA}] \gg 1$

tend vers  $[\text{A}^-] \gg [\text{HA}]$ .

Et que l'acide est presque totalement dissocié.

- Petite devant 1 quand  $pK_a$  est grand devant 7,  $[\text{A}^-] \ll [\text{HA}]$

## II.4. Calcul de pH de solutions simples :

### II.4.1. pH de l'eau pure :

L'eau pure a un pH égal à 7. En effet, l'eau pure est une solution neutre, c'est à dire que :

$$[\text{OH}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-7} \text{ mole par litre à } 25^\circ\text{C}.$$

### II.4.2. pH d'une solution d'un monoacide fort :



$[\text{AH}] = C_A$  et le pH est donné par la formule :

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

Seulement applicable quand  $C_A$  est supérieur à  $10^{-6}$  moles par litre.

### II.4.3 pH d'une solution de diacide fort :



$[\text{H}_3\text{O}^+] = 2C_A$  et le pH est donné par la formule :

$$\text{pH} = -\log 2 C_A \text{ ou } \text{pH} = -\log N_A$$

#### II.4.4. pH d'une solution de base forte :

- le pH est donné par la formule :  $\text{pH} = 14 + \log C_B$ ,  $C_B$  étant la concentration de  $A^-$
- Pour calculer le pH de solutions de base faible, d'acide faible et de mélange d'acide faible avec sa base conjuguée, il faut se servir de la formule générale de  $H_3O^+$  qui est :

$$[H_3O^+] = K_a * ((C_A - [H_3O^+] + [OH^-]) / (C_B + [H_3O^+] - [OH^-]))$$

- Afin que cette formule puisse être utilisée il faut faire deux approximations qui sont différentes suivant la solution étudiée.

#### II.4.5. pH d'une solution d'acide faible :

Il faut négliger  $[OH^-]$  par rapport à  $[H_3O^+]$  et  $C_A$ .

$[H_3O^+]$  est très négligeable devant  $C_A$ .

On obtient alors une formule permettant de calculer le pH :

$$\text{pH} = 1/2\text{pKa} - 1/2\log C_A$$

#### II.4.6. pH d'une solution de base faible

Il faut négliger  $[H_3O^+]$  par rapport à  $[OH^-]$  et  $C_B$ .

$[OH^-]$  est très négligeable devant  $C_B$ .

On obtient alors :

$$\text{pH} = 7 + 1/2\text{pKa} + 1/2 \log C_B$$

#### II.4.7. pH d'un mélange d'acide faible avec sa base conjuguée (solution tampon) :

Il faut négliger  $[OH^-]$  par rapport à  $C_A$  et  $C_B$ .

Il faut négliger  $[H_3O^+]$  par rapport à  $C_A$  et  $C_B$ .

On a donc :

$$\text{pH} = \text{pKa} + \log C_B/C_A$$

#### II.4.8. pH des solutions ampholytes

On appelle ampholytes ou amphotères des ions ou des molécules qui interviennent dans deux couples acide-base différents, une fois comme acide, une fois comme base.

Le calcul du pH doit tenir compte du pKa de chacun des deux équilibres en jeu:



Le pH n'est pas lié à la concentration de la solution : il est égal à la moyenne arithmétique des pKa:

$$\text{pH} = (1/2) \text{pKa}_1 + (1/2) \text{pKa}_2$$

#### II.4.9. pH des solutions salines :

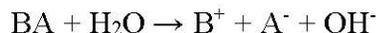
##### II.4.9.1. Sels d'acides faibles monoprotiques et de base forte

Ces sels se dissocient totalement suivant l'expression générale :



Pour les sels sodiques, B<sup>+</sup> sera l'ion Na<sup>+</sup> présent à la concentration C<sub>sel</sub> de la solution. La nature de l'anion A<sup>-</sup> dépend de l'acide faible dont dérive le sel : pour les sels dérivés de l'acide nitreux (ou nitrite d'hydrogène), A<sup>-</sup> est l'ion nitrite NO<sub>2</sub><sup>-</sup> ; pour les sels dérivés de l'acide acétique (ou éthanoïque), A<sup>-</sup> est l'ion acétate (ou éthanoate) CH<sub>3</sub>-COO<sup>-</sup> ; pour les sels dérivés de l'acide formique (ou méthanoïque), A<sup>-</sup> est l'ion formate (ou formiate, ou méthanoate) HCOO<sup>-</sup>.

Les ions A<sup>-</sup> captent une petite quantité d'ions H<sup>+</sup> provenant de l'équilibre de dissociation de l'eau ce qui déplace cet équilibre vers la droite. Il se forme donc des ions hydroxyle OH<sup>-</sup> ; le milieu devient légèrement basique. On peut représenter cette réaction d'hydrolyse du sel par l'équation globale :



La relation  $K_a = [\text{A}^-] \cdot [\text{H}^+] / [\text{HA}]$  caractérisant ;  $\text{HA} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{A}^-$  l'équilibre peut être résolue en considérant que  $[\text{A}^-] \simeq C_{\text{sel}}$  et  $[\text{HA}] \simeq [\text{OH}^-]$ , ce qui fournit :

$$K_a = [\text{H}^+] C_{\text{sel}} / [\text{OH}^-] \simeq [\text{H}^+]^2 C_{\text{sel}} / 10^{-14}$$

soit, en passant au logarithme

$$\text{pH} = 7 + 1/2 (\text{pKa} + \log C_{\text{sel}})$$

**Exemple :** pour une solution à 0,1 mol/L d'acétate de sodium (pKa = 4,75 pour l'acide acétique)

$$\text{pH} = 7 + 1/2 (4,75 + \log 0,1) = 8,87.$$

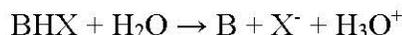
##### II.4.9.2. Sels de bases faibles monovalentes et d'acide fort :

Ces sels se dissocient totalement suivant l'expression générale :



Pour les chlorures,  $\text{X}^-$  sera l'ion  $\text{Cl}^-$  présent à la concentration  $C_{\text{sel}}$  de la solution. La nature du cation  $\text{BH}^+$  dépend de la base faible dont dérive le sel : pour les sels dérivés de l'ammoniac,  $\text{BH}^+$  est l'ion ammonium  $\text{NH}_4^+$ .

Les ions  $\text{B}^+$  captent une petite quantité d'ions  $\text{OH}^-$  provenant de l'équilibre de dissociation de l'eau, ce qui déplace cet équilibre vers la droite. Il se forme donc des ions  $\text{H}^+$  ; le milieu devient légèrement acide. On peut représenter cette réaction d'hydrolyse du sel par l'équation globale :



La relation  $K_b = [\text{BH}^+] 10^{-14} / ([\text{B}] [\text{H}^+])$  caractérisant l'équilibre  $\text{B} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{BH}^+ + \text{OH}^-$  peut être résolue en considérant que  $[\text{BH}^+] \simeq C_{\text{sel}}$  et  $[\text{B}] \simeq [\text{H}^+]$ , ce qui fournit :

$$K_a = ([\text{B}] [\text{H}^+] / [\text{BH}^+] \simeq [\text{H}^+]^2 / C_{\text{sel}}$$

Soit, en passant au logarithme.

$$\text{pH} = 1/2 (\text{p}K_a - \log C_{\text{sel}})$$

## II.5. Prédiction des réactions :

Évolution d'une réaction acido-basique.

Soit la réaction d'équation-bilan :  $\text{A}_1 + \text{B}_2 \rightleftharpoons \text{B}_1 + \text{A}_2$ .

La constante associée est :

$$K = \frac{[\text{B}_1][\text{A}_2]}{[\text{A}_1][\text{B}_2]}$$

Multiplions le numérateur et le dénominateur par  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  :

$$K = \frac{[\text{B}_1][\text{A}_2]}{[\text{A}_1][\text{B}_2]} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{B}_1]}{[\text{A}_1]} \times \frac{[\text{A}_2]}{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{B}_2]} = \frac{K_{\text{acide 1}}}{K_{\text{acide 2}}}$$

Cette relation est toujours vraie si l'acide 1 est écrit à gauche dans l'équation-bilan de la réaction étudiée :



Si  $K > 1000$  la réaction peut être considérée comme étant totale vers la droite. Le réactif en défaut ou les deux réactifs A1 et B2 (s'ils sont initialement placés dans des proportions stœchiométriques) disparaissent quasi complètement.

Si  $K < 0,001$ , la réaction est très limitée vers la droite.

Si  $0,001 < K < 1000$  la réaction conduit à un équilibre chimique. Les quatre espèces chimiques sont présentes dans la solution aqueuse.

Règle du gamma direct : La réaction entre un acide A1 et une base B2 est totale si :

- sur l'échelle des pKa ci-dessus un gamma direct peut relier les réactifs et les produits.
- la différence des pka des deux couples est supérieure à 3 (on a alors  $K > 1000$ ).

**Exemple :**

1- L'équation-bilan (1)  $CH_3COOH + HO^- \longrightarrow CH_3COO^- + H_2O$  correspond-elle à une réaction très avancée ?

2- L'équation-bilan (2)  $CH_3COOH + H_2O \rightleftharpoons CH_3COO^- + H_3O^+$  correspond-elle à une réaction très avancée ?

**Solution :**

1- (e) Représentons sur une échelle les pKa des couples concernés par la réaction d'équation-bilan :



Sur l'échelle des pKa, on encadre les espèces présentes en quantité notable au début de la réaction.

La constante réduite associée à (1)  $CH_3COOH + HO^- \longrightarrow CH_3COO^- + H_2O$  est :

$$K = [\text{CH}_3\text{COO}^-] / [\text{CH}_3\text{COOH}] [\text{HO}^-]$$

Multiplions haut et bas par  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  :

$$K = [\text{H}_3\text{O}^+] [\text{CH}_3\text{COO}^-] / [\text{CH}_3\text{COOH}] [\text{HO}^-] [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$K = K_{a1} / K_{eau}$$

$$K = 10^{-4,8} / 10^{-14} = 10^{9,2}$$

La réaction (1) est quasi totale car  $K > 1000$  ce qui équivaut à dire :

- un gamma direct joint les réactifs et les produits sur l'échelle ci-dessus. (tracer ce gamma direct).

- la différence des pKa des 2 couples est  $> 3$

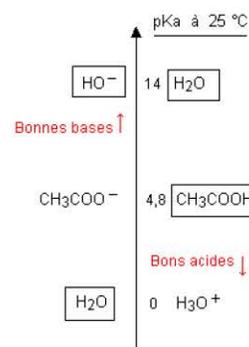
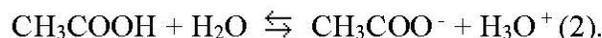
On utilise une flèche simple pour écrire l'équation de la réaction (1).

2- La constante associée à la réaction : (2)  $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$  est :

$$K = [\text{H}_3\text{O}^+] [\text{CH}_3\text{COO}^-] / [\text{CH}_3\text{COOH}] = 10^{-4,8}$$

La réaction (2) est très limitée car  $K < 0,001$  (gamma inverse, différence des pKa  $> 3$ ) (tracer ce gamma inverse).

On utilise donc une double flèche pour écrire l'équation de la réaction qui n'a pratiquement pas lieu :



## II. 6. Dosage acide basique :

Le but du dosage d'une solution d'acide par une solution de base est généralement de déterminer la concentration de l'espèce dosée, ici celle de la solution d'acide.

### II.6.1 dosage acide fort avec base forte :

- Lorsqu'on connaît la concentration initiale de l'espèce dosée, ici l'acide, il est possible de calculer les coordonnées (ici ( $V_B$  ; pH)) de tous les points de la courbe de dosage par le calcul. On parle alors de courbe théorique.
- Lors d'un dosage, on ne connaît, à priori, que 4 données :  $C_A$ ,  $C_B$ ,  $V_A$ ,  $V_B$ .
- Toutes les concentrations, autres que  $C_A$ ,  $C_B$ , dont nous aurons besoin pour calculer les points de la courbe théorique, devront donc être exprimées en fonction de  $C_A$ ,  $C_B$ ,  $V_A$ ,  $V_B$ .

#### Remarque :

Tout au long du dosage, les ions provenant de la dissociation de l'eau seront toujours présents dans la solution, nous ne les mentionnerons donc pas à chaque fois. De plus, ceux-ci seront en plus faibles concentrations que les autres espèces qui nous intéressent, nous négligerons donc leur influence sur le pH.

$C_B$  : Concentration initiale de la solution de base forte

$V_B$  : Volume de la solution de base forte

$C_A$  : Concentration initiale de la solution d'acide fort

$V_A$  : Volume de solution d'acide fort

$V_e$  : Volume équivalent (de solution d'acide fort ou de base forte)

**1<sup>er</sup> Point : Au point de départ :** On a une solution de notre espèce à doser, "pure". Dans notre exemple, on a une solution d'acide chlorhydrique. L'acide étant totalement dissocié dans l'eau, on a donc en solution :

-Provenant de l'acide dissocié :  $H_3O^+$  et  $Cl^-$

-Provenant de l'ionisation de l'eau :  $H_3O^+$  et  $OH^-$

-Le solvant :  $H_2O$

On a  $V_B=0$

Comme le pH est essentiellement influencé par les ions  $H_3O^+$  provenant de la dissociation de l'acide, on peut calculer le pH théorique par

$$pH = -\log C_A = -\log [H_3O^+]_{\text{départ.}}$$

**2<sup>ème</sup> Point : le départ du dosage :**

On a  $C_B \cdot V_B < C_A \cdot V_A$

Dans notre exemple, on ajoute des moles de base forte, c'est-à-dire des moles de  $OH^-$ , à la solution à doser. Ce nombre de moles est calculé par le produit  $C_{B0} \cdot V_B$ . Ces moles de base forte ( $OH^-$ ) réagissent quantitativement avec l'acide fort.

Cependant, seule une partie de l'acide est neutralisée tant que l'on n'a pas atteint le point équivalent. La totalité de l'acide à doser étant dissociée et sous forme de  $H_3O^+$ , la quantité d'acide non neutralisé correspond au nombre de moles de  $H_3O^+$  restant en solution.

Le nombre de moles d'acide non neutralisé et donc de  $H_3O^+$  restant en solution correspond

à la différence entre le nombre de mole d'acide mis au départ,  $C_{A0} \cdot V_A$ , et le nombre de moles d'acide neutralisées. Comme le nombre de moles d'acide neutralisées est égal au nombre de moles de base ajoutées à la solution à doser, celui-ci vaut  $C_{B0} \cdot V_B$ .

$$n(H_3O^+) \text{ en solution} = n(\text{acide})_{\text{départ}} - n(\text{acide})_{\text{neutralisée}} = C_A \cdot V_A - C_B \cdot V_B$$

Simultanément au dosage, on effectue aussi une dilution du mélange, puisque l'ajout de base modifie constamment le volume de la solution en cours de dosage. La concentration de l'acide varie donc à chaque ajout de base, non seulement à cause de la neutralisation, mais aussi à cause de la variation de volume.

On obtient donc la concentration d'acide et donc de  $\text{H}_3\text{O}^+$  restant avec  $C = n/v$

$$V_{\text{total}} = V_A + V_B$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{C_A \cdot V_A - C_B \cdot V_B}{V_{\text{total}}}$$

Puis avec la formule ci-dessous, on peut calculer le pH théorique correspondant.

$$\text{pH} = -\log \frac{C_A \cdot V_A - C_B \cdot V_B}{V_{\text{total}}}$$

### 3<sup>ème</sup> Point (le point équivalent) :

$$\text{On a } C_A \cdot V_A = C_B \cdot V_B$$

Au point équivalent  $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-]$  Tout l'acide est neutralisé  $\text{pH}=7$ .

### 4<sup>ème</sup> Point (Après le point équivalent) : $C_B \cdot V_B > C_A \cdot V_A$

On a totalement neutralisé l'acide qu'on avait au départ dans la solution à doser. On n'a donc plus de ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  provenant de l'acide. Ceux encore présents en solution proviennent de l'auto-ionisation de l'eau.

En continuant à ajouter de la base, on augmente "simplement" la quantité de base et donc de ions  $\text{OH}^-$  en solution. On dit qu'on ajoute un excès de base.

L'espèce en solution qui régit le pH est les ions  $\text{OH}^-$  provenant de la base forte ajoutée (on néglige ceux provenant de l'auto-ionisation de l'eau).

On peut donc assimiler la solution de dosage à une solution de base forte, car même si la solution à doser contient les ions  $\text{Cl}^-$  provenant de l'acide dosé, ceux-ci sont spectateurs, car ils n'influencent pas le pH.

Le pH théorique peut donc être calculé par la formule suivante :

$$\text{pH} = 14 + \log [\text{OH}^-]$$

Il reste cependant encore à déterminer  $[\text{OH}^-]$ .  $[\text{OH}^-]$  ne correspond pas à  $C_B$  !! Pour calculer  $[\text{OH}^-]$ , il faut tenir compte de 2 facteurs

- la dilution

- le fait qu'une partie d'ion  $\text{OH}^-$  ajoutés depuis le début du dosage, a été neutralisée lors du dosage de l'acide.

En se basant sur un raisonnement similaire à celui présenté précédemment pour trouver

$$[\text{H}_3\text{O}^+], \text{ on peut calculer } [\text{OH}^-] \text{ comme suit : } [\text{OH}^-] = \frac{CB.VB - CA.VA}{VT}$$

$$\text{pH} = 14 + \log\left(\frac{CB.VB - CA.VA}{VT}\right)$$

**Exemple :**

On peut résumer le dosage par le tableau ci-dessous avec un exemple :

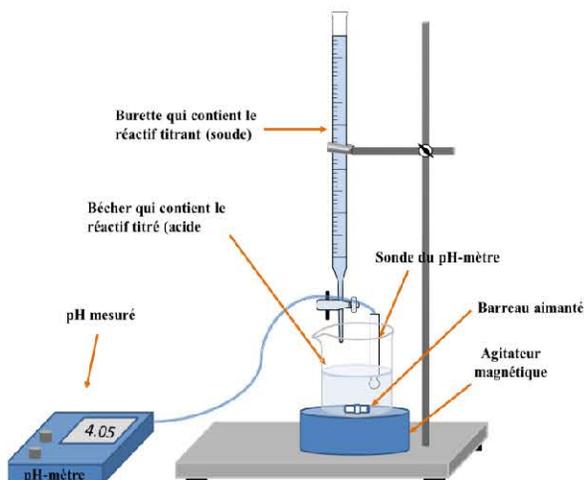
Dosons 50 ml d'une solution d'acide chlorhydrique en la neutralisant avec une solution d'hydroxyde de sodium de concentration  $C_B = 0,1 \text{ M}$ .

La réaction du dosage est la suivante :



Cette réaction correspond à l'ajout de ions  $\text{OH}^-$ , provenant de la base forte, qui vont réagir quantitativement avec les ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  de l'acide pour déplacer l'équilibre suivant vers la droite :  $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^- \rightleftharpoons 2 \text{H}_2\text{O}$

Pour doser l'acide, on ajoute progressivement l'hydroxyde de sodium dans la solution d'acide chlorhydrique et on mesure le pH après chaque addition de base.



NaOH ajouté	Espèce dominante en solution	Formules appliquées	Calculs (basés sur notre exemple)	pH
0 ml	Au départ $H_3O^+$	Solution d'acide fort $CA = CB \cdot Ve / VA$ $pH = -\log CA$ $= -\log (CB \cdot Ve / VA)$	$0.1 \cdot 12 / 50 = 2.4 \cdot 10^{-2} M$ $pH = -\log 2.4 \cdot 10^{-2}$	1.62
5 ml	Entre le départ et l'équivalence $H_3O^+$	$[H_3O^+] = \frac{CA \cdot VA - CB \cdot VB}{VA + VB}$ $pH = -\log [H_3O^+]$ $= -\log \frac{CA \cdot VA - CB \cdot VB}{VA + VB}$	$[H_3O^+] = \frac{0.024 \cdot 50 - 0.1 \cdot 5}{55}$ $= 1.27 \cdot 10^{-2} M$ $pH = -\log 1.27 \cdot 10^{-2}$	1.89
12 ml	Au point équivalent $[H_3O^+] = [OH^-]$	Tout l'acide est neutralisé.	$CAVA = CBVe$	7
15 ml	Après le point équivalent $OH^-$	Solution de base forte $[OH^-] = \frac{CB \cdot VB - CA \cdot VA}{VA + VB}$ $pH = 14 + \log [OH^-]$ $= 14 + \log \frac{CB \cdot VB - CA \cdot VA}{VA + VB}$	$[OH^-] = \frac{0.1 \cdot 15 - 0.024 \cdot 50}{65}$ $= 4.62 \cdot 10^{-3} M$ $pH = 14 + \log 4.62 \cdot 10^{-3}$	11.7
20 ml	Après le point équivalent $OH^-$	Solution de base forte $[OH^-] = \frac{CB \cdot VB - CA \cdot VA}{VA + VB}$ $pH = 14 + \log [OH^-]$ $= 14 + \log \frac{CB \cdot VB - CA \cdot VA}{VA + VB}$	$[OH^-] = \frac{0.1 \cdot 20 - 0.024 \cdot 50}{70}$ $= 1.14 \cdot 10^{-2} M$ $pH = 14 + \log 1.14 \cdot 10^{-2}$	12.1

### II.6.2. Titrage d'un acide faible monoprotique par une base forte

(Par exemple acide éthanoïque (acétique) par Na OH)



$V_B=0$

- Le pH du milieu acide faible de départ se calcule par la relation :

$$pH = 1/2 (pK_a - \log C_a)$$

• **Le point avant le point équivalent :**

$$C_A V_A > C_B V_B$$

Dans la zone de demi-neutralisation, le pH du milieu tampon, contenant les deux espèces  $\text{CH}_3\text{COOH}$  et  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  en concentrations voisines, se calcule par la relation d'Henderson-Hasselbalch :

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = \text{pK}_a + \log \left\{ \frac{C_B V_B}{(C_A V_A - C_B V_B)} \right\}$$

où  $[\text{A}^-]$  est la concentration en base ajoutée ou en sel formé  $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$ ,  $[\text{HA}]$  la concentration en acide restant  $[\text{CH}_3\text{COOH}]$  et  $X$  le degré de neutralisation ( $[\text{CH}_3\text{COO}^-]/C_B$ ) avec  $C_B$  la concentration initiale en acide faible. Dans la zone tampon,  $X$  est voisin de 0,5 et le pH est proche du  $\text{pK}_a$ .

- **Au point équivalent** ( $C_B V_B = C_A V_A$ ), le pH du milieu sel d'acide faible et de base forte se calcule, comme pour une base faible, par la relation :

$$\text{pH} = 7 + 1/2 (\text{pK}_a + \log \left( \frac{C_B V_B}{V_T} \right))$$

- **Au-delà du point équivalent**, le pH du milieu base forte se calcule par la relation :

$$\text{pH} = 14 + \log \left( \frac{C_B V_B - C_A V_A}{V_T} \right)$$

### II.6.3. Titrage d'une base faible par un acide fort

(par exemple :  $\text{NH}_4\text{OH}$  par  $\text{HCl}$ )

La courbe est symétrique de la courbe acide faible + base forte ci-dessus.

Au départ :

le pH du milieu base faible se calcule par la relation :  $\text{pH} = 7 + 1/2 (\text{pK}_a + \log C_B)$

Dans la zone de demi-neutralisation :

le pH du milieu tampon se calcule par la relation d'Henderson - Hasselbalch :

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \left( \frac{C_B V_B - C_A V_A}{C_A V_A} \right)$$

**Au point équivalent :**

le pH du milieu sel de base faible et d'acide fort se calcule, comme pour acide faible, par la

$$\text{relation : } \text{pH} = 1/2 (\text{pK}_a - \log \left( \frac{C_A V_A}{V_T} \right))$$

**Après l'équivalence :**

Le pH du milieu acide fort se calcule par la relation :

$$\text{pH} = -\log \left( \frac{\text{CA.VA} - \text{CB.VB}}{\text{VT}} \right).$$

**II.6.4. Titrage d'un acide polyprotique faible par une base forte :**

Conformément à la dissociation progressive des acides di- et polyprotiques, leurs réactions de neutralisation ne se font également pas-à-pas. Par exemple, dans le titrage de l'acide orthophosphorique ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) par une base forte comme NaOH, les réactions suivantes se produisent successivement :

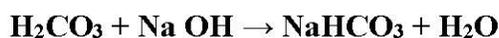


En conséquence, la courbe de titrage  $\text{H}_3\text{PO}_4 - \text{NaOH}$  n'a pas un, mais trois points d'équivalence. Le premier point d'équivalence est atteint après qu'une mole de NaOH ait été ajoutée par mole de  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ; le second après deux moles de NaOH; et le troisième après l'addition de trois moles de NaOH.

**II.6.5. Titrage d'un acide faible biprotique par une base forte**

Pour un acide diprotique représenté par  $\text{H}_2\text{A}$ ,

Par exemple acide carbonique par Na OH :



- Le pH du milieu acide faible de départ se calcule par la relation :

$$\text{pH} = 1/2 (\text{pK}_{a1} - \log C_A)$$

- Au quart de la neutralisation, le pH du **milieu tampon 1**, contenant les deux espèces  $\text{H}_2\text{CO}_3$  et  $\text{HCO}_3^-$  en concentrations voisines, est proche du  $\text{pK}_{a1}$
- A la demi-neutralisation, l'espèce carbonatée prépondérante présente dans le milieu est  $\text{HCO}_3^-$  et le pH est égal à la moyenne des deux  $\text{pK}_a$  :

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

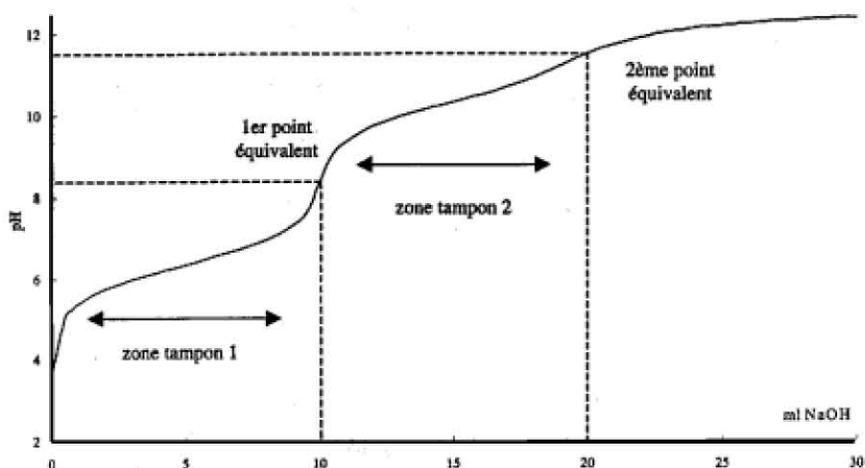
- Aux trois-quarts de la neutralisation, le pH du **milieu tampon 2**, contenant les deux espèces  $\text{HCO}_3^-$  et  $\text{CO}_3^{=}$  en concentrations voisines, est proche du  $\text{pK}_{a2}$

- Au point équivalent, la forme prépondérante dans le milieu est  $\text{CO}_3^{2-}$  et le pH se calcule comme pour une base faible, par la relation :

$$\text{pH} = 7 + 1/2 (\text{pK}_{a2} + \log \left( \frac{\text{CB.VB}}{\text{V}_T} \right))$$

- Au-delà du point équivalent, le pH du milieu base forte se calcule par la relation :

$$\text{pH} = 14 + \log \left( \frac{\text{CB.VB} - \text{CA.VA}}{\text{VACA}} \right)$$



### II.7. Les Indicateurs colorés :

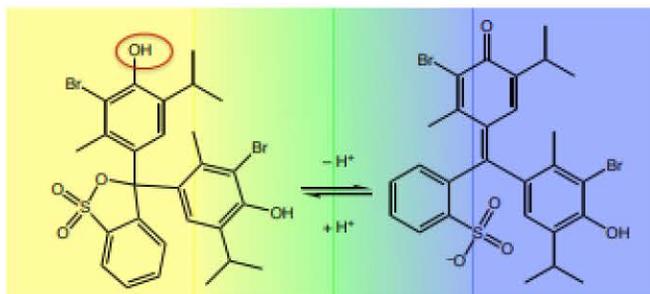
Un indicateur est un acide faible dont la forme acide  $\text{HIn}$  est caractérisé par une couleur différente de celle de sa base conjuguée  $\text{In}^-$ .



Le point de virage de l'indicateur est le pH auquel les concentrations des deux formes

$$\text{HIn et In}^- \text{ sont égales : } [\text{HIn}] = [\text{In}^-] \Rightarrow K_a = [\text{H}_3\text{O}^+] / c^0 \Rightarrow \text{pH} = \text{pK}_a.$$

**Exemple :** Bleu de bromothymol,  $\text{pK}_a = 6.8$ .



**Choix d'un indicateur :**

Un indicateur acide-base doit être choisi de sorte que son point de virage soit proche du pH du point d'équivalence du titrage.

	Zone de virage	Couleur acide	Couleur basique
Bleu de thymol	1.2 – 2.8	rouge	jaune
Hélianthine	2.1 – 4.4	orange	jaune
Rouge de méthyl	4.2 – 6.3	rouge	jaune
Bleu de bromothymol	6.0 – 7.6	jaune	bleu
Rouge de crésol	7.2 – 8.8	jaune	rouge
Phénolphtaléine	8.3 – 10.0	incolore	rouge
jaune d'alizarine	10.1 – 12.0	jaune	rouge

**Exercices:**

**Exercice 01 :**

Calculer la concentration initiale en mol.L<sup>-1</sup> des solutions :

a) HCl de pH = 3,9

b) CH<sub>3</sub>COOH de pH = 4,3

Réponse : a) C<sub>0</sub> = 10M

b) C<sub>0</sub> = 1,91.10M.

**Exercice 02 :**

Trois solutions aqueuses ont même pH.

A contient 0,03 mol.L<sup>-1</sup> de CH<sub>3</sub>CHCl-COOH (acide 2-chloropropanoïque)

B contient 0,6 mol.L<sup>-1</sup> de ClCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOH (acide 3-chloropropanoïque)

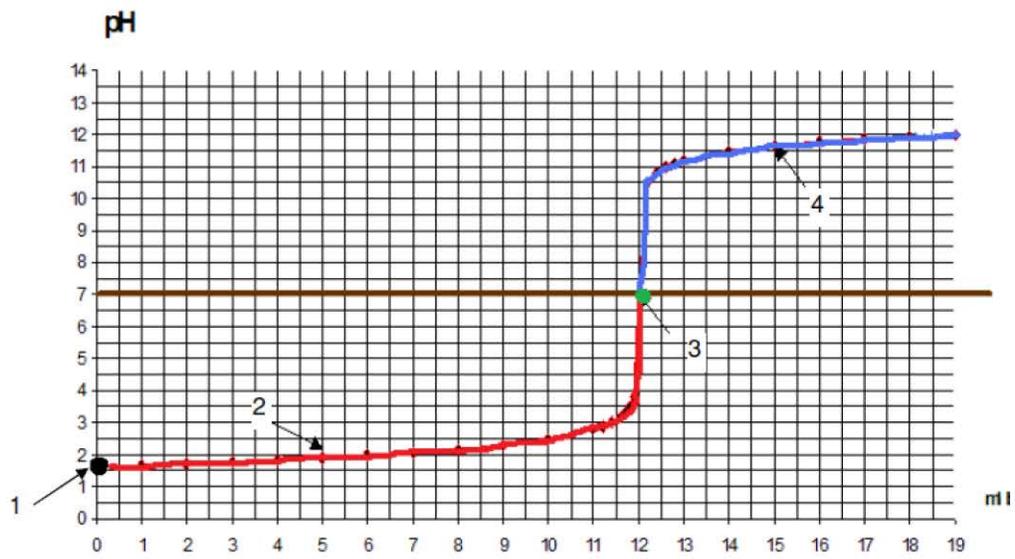
C contient 0,007 mol.L<sup>-1</sup> de HCl.

- a) Quel est le pH commun à A, B et C ?
- b) Calculer le taux de dissociation  $\alpha$  pour chaque acide
- c) Calculer  $K_a$  et  $pK_a$  pour A et B.

**Exercice 03 :**

Le dosage par volumétrie de 10 cm<sup>3</sup> ( $V_B$ ) d'une solution aqueuse de base alkylamine R-NH<sub>2</sub>, de concentration  $C_B$  inconnue, par une solution aqueuse HCl ( $C_A$ ) de pH égal à 2,3 conduit à une courbe expérimentale de neutralisation  $pH = f(V_{HCl})$  ou  $pH = f(V_A)$ , représentée ci-contre.

- 1) Commenter la position du point 3 sur la courbe. Calculer la concentration  $C_B$  en mol.L<sup>-1</sup>.
- 2) De la forme de la courbe, déduire la force de la base (forte ou faible).
- 3) Pour chacun des points 1, 2, 3, et 4 :
  - a) Ecrire l'équation de la réaction prépondérante déterminant le pH de la solution.
  - b) Donner la relation permettant le calcul du pH de la solution en justifiant brièvement les approximations utilisées.
  - c) Calculer le pH de la solution en 2, 3 et 4 seulement.
  - d) Calculer la concentration en mol.L<sup>-1</sup> de l'espèce R-NH<sub>2</sub>.



### III. REACTIONS D'OXYDO-REDUCTION

#### III.1. Définitions

La première définition de réduction peut mieux se comprendre grâce à l'étymologie. Réduire vient du latin *reducere* : ramener. Réduire un métal, c'est le « ramener » à son état neutre.

Dans une réaction d'oxydoréduction :

L'élément qui cède un ou des électron(s) est appelé « **réducteur** ».

L'élément qui capte un ou des électron(s) est appelé « **oxydant** ».

On peut utiliser un moyen mnémotechnique utilisant les voyelles et les consonnes : **Réducteur = Donneur, Oxydant = Accepteur.**

Le réducteur s'oxyde (réaction d'oxydation), l'oxydant se réduit (réaction de réduction).

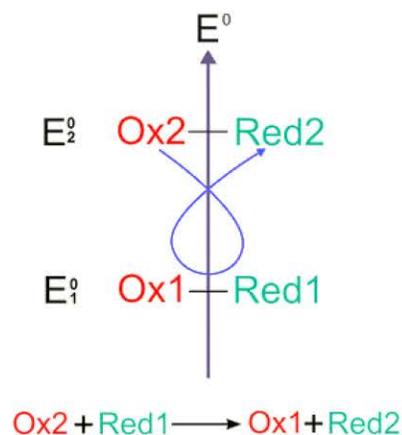
L'oxydoréduction se compose donc de deux demi-réactions : une oxydation et une réduction.

#### Couples oxydant-réducteur

Un réducteur oxydé devient un oxydant et inversement, un oxydant réduit devient un réducteur.

On définit ainsi le « couple oxydant-réducteur » (aussi appelé « couple redox ») qui se compose de l'oxydant et du réducteur conjugué (l'oxydant réduit). On le note sous la forme : « oxydant / réducteur ».

Prévision du sens d'une réaction d'oxydoréduction en utilisant la règle du gamma.



### III.2. Reactions D'oxydoreduction

Faisons agir l'acide chlorhydrique sur du zinc. On a l'équation bilan :



En solution aqueuse, certains corps sont ionisés, on écrit :



Les ions  $\text{Cl}^-$  sont présents au départ et à l'arrivée, ils ne prennent pas part à la réaction qui fait passer l'élément zinc de la forme atomique à la forme ionique et l'élément hydrogène de la forme ionique à la forme atomique. On écrit donc :



Si on tient compte de l'hydratation des  $\text{H}^+$  :



On vient de voir que l'élément zinc et l'élément hydrogène se transforment. On écrit les équations relatives à ces deux transformations : ce sont des demi-équations dont la somme doit donner l'équation complète écrite ci-dessus :



La première nous montre que les atomes de zinc libèrent deux électrons qui sont capturés par les ions hydrogène (deuxième demi-équation).

On dit que le métal zinc est oxydé tandis que les ions hydrogènes sont réduits : une oxydation est une perte d'électrons, une réduction est un gain d'électrons. L'espèce chimique qui capte les électrons est l'oxydant, celle qui libère les électrons le réducteur.

Oxydation : perte d'électrons.

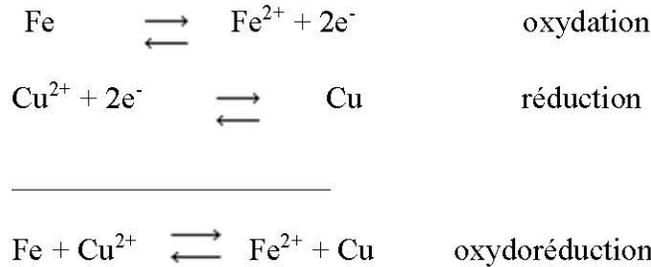
Réduction : gain d'électrons.

Oxydant : capteur d'électrons.

Réducteur : donneur d'électrons.

La réaction générale s'appelle une réaction d'oxydoréduction.

Autre exemple : quand on plonge une lame de fer dans une solution de sulfate de cuivre.

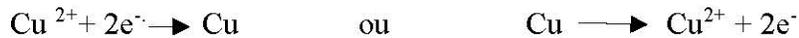


$\text{Cu}^{2+}$  est l'oxydant, Fe est le réducteur

Si on fait l'inverse, lame de cuivre dans sulfate de fer, il ne se passe rien, ainsi que pour une lame d'argent dans du sulfate de cuivre. Par contre il se passe quelque chose avec un lame de cuivre dans une solution de nitrate d'argent.

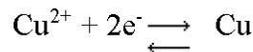
### III.2.1. COUPLES OXYDANT-REDUCTEUR

D'après la fin du paragraphe précédent, on voit que, selon les conditions expérimentales, une demi-réaction peut avoir lieu dans un sens ou dans l'autre, par exemple :

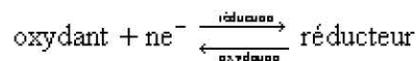


suivant que nous sommes en présence d'atomes de Fe ou d'ions Ag .

On peut donc écrire :

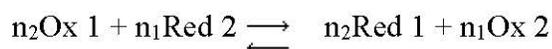
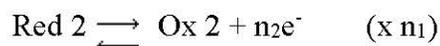


En généralisant :



$\text{Cu}^{2+}$  et Cu forment un couple d'oxydoréduction noté Ox/Red, ils sont dits conjugués et on représente ce couple par  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$ .

Toute réaction d'oxydoréduction peut être considérée comme une interaction entre deux couples Ox/Red notés 1 et 2 :



On ne sait pas dans quel sens la réaction a réellement lieu. Pour cela, il faut classer les différents couples les uns par rapport aux autres : le couple le plus réducteur est celui qui donne toujours la réaction de réduction, le plus oxydant celui qui donne toujours la réaction d'oxydation.

On peut constituer une pile avec deux lames métalliques trempant dans deux récipients contenant chacun un sel du métal correspondant, ces deux récipients étant reliés par un pont conducteur. Suivant les métaux, la fem de la pile est variable. On peut donc établir un classement quantitatif des différents couples en prenant un couple comme référence ( $\text{H}^+/\text{H}_2$ ). On parle alors de potentiel standard d'oxydoréduction  $E^0$ . Un extrait de ce classement est :

**Couple :**  $\text{Cl}_2/\text{Cl}^-$  ;  $\text{Ag}^+/\text{Ag}$  ;  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$  ;  $\text{H}^+/\text{H}_2$  ;  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}$  ;  $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$  ;  $\text{Al}^{3+}/\text{Al}$

$E^0$  (V) : +1,36   +0,80   +0,34   0   -0,44   -0,76   -1,67

Plus le potentiel standard d'oxydoréduction est grand, plus l'oxydant du couple a un pouvoir oxydant élevé.

Quand on prend deux couples, celui qui a le potentiel le plus élevé va oxyder l'autre, c'est-à-dire va donner la demi-réaction de réduction.

Si on utilise ces deux couples pour faire une pile, celui qui a le potentiel d'oxydoréduction le plus élevé sera le pôle positif.

Une réaction d'oxydoréduction se fera spontanément dans le sens où le couple de plus grand potentiel normal d'oxydoréduction sera présent au départ sous sa forme oxydante.

**III.2.2. Dosage D'oxydoréduction :**

On peut déterminer la concentration molaire volumique d'une solution d'ions fer (II)  $Fe^{2+}$ , en la faisant réagir avec une solution contenant des ions permanganates  $MnO_4^-$  en milieu acide.

Les ions permanganates vont oxyder les ions  $Fe^{2+}$  en ions  $Fe^{3+}$ , tandis qu'eux vont être réduits en ions  $Mn^{2+}$ . Cette réaction est possible car  $E^0 (MnO_4^-/Mn^{2+}) > E^0 (Fe^{3+}/Fe^{2+})$ .

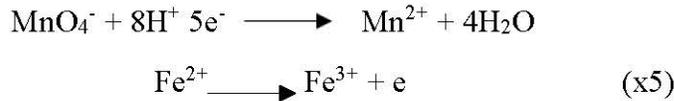
On verse dans un bécher un volume  $V_1$  de la solution contenant les ions  $Fe^{2+}$  de concentration  $C_1$  inconnue, ainsi que quelques gouttes d'acide sulfurique. Dans la burette on verse la solution de permanganate violette, de concentration  $C_2$  connue. Au début la solution est jaunâtre puis à une goutte bien précise, elle devient rose : on a versé un volume  $V_E$  de permanganate. Au début les ions  $MnO_4^-$  réagissent avec les ions  $Fe^{2+}$  et donnent des ions  $Mn^{2+}$  incolores puis quand tous les ions  $Fe^{2+}$  se sont transformés en  $Fe^{3+}$ , les ions  $MnO_4^-$  restent dans la solution ce qui donne cette coloration rosée. On a les réactions suivantes :



Il faut équilibrer les éléments :



Il faut équilibrer les charges en jouant sur le nombre d'électrons :



A l'équivalence, le nombre d'électrons cédés par la solution réductrice de  $Fe^{2+}$  est égal au nombre d'électrons captés par la solution oxydante de  $MnO_4^-$ . Comme un ion  $Fe^{2+}$  libère un  $e^-$  alors qu'un ion  $MnO_4^-$  en capte 5, il faut 5 fois plus de  $Fe^{2+}$  que de  $MnO_4^-$  : il faut multiplier la deuxième demi-équation par 5.

Si  $n_1$  est le nombre de moles d'ions  $Fe^{2+}$  présents initialement et  $n_2$  le nombre de moles d'ions  $MnO_4^-$  versés pour atteindre le point d'équivalence, on a :

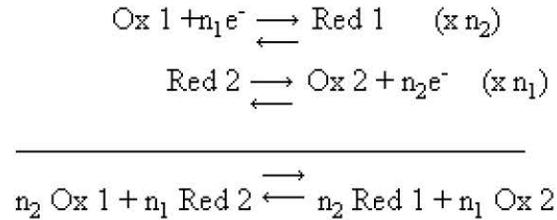
$$n_1 = 5n_2$$

Comme  $C = n/v$  :

$$C_1 V_1 = 5.C_2 V_2$$

d'où  $C_1$ .

D'une manière générale :



On a alors :

$$n_1.C_1.V_1 = n_2.C_2.V_2$$

$C_1$  et  $V_1$  étant la concentration et le volume de l'oxydant et  $C_2$  et  $V_2$  ceux du réducteur,  $n_1$  est le nombre de moles d'électrons captés par une mole d'oxydant et  $n_2$  le nombre de moles d'électrons cédés par 1 mole de réducteur.

### III.3. Nombre d'oxydation d'un élément :

Le nombre d'oxydation (**n.o.**) ou degré d'oxydation (**d.o.**) représente la charge de chaque ion fictif de l'élément dans l'espèce chimique considérée.

Nombre d'oxydation est égale 0 pour un élément appartenant à un corps pur simple

(Ex :  $H_2$ ,  $O_2$ , Ag,  $Cl_2$ ).

On l'exprime *en chiffres romains* pour le différencier de la charge d'un ion réel.

n.o.=+1 pour (H dans  $H^+$ )

n.o=-1 pour (Cl dans  $Cl^-$ ).

n.o (élément dans une molécule ou un ion complexe  $(A_\alpha B_\beta)^z$  tel que :

$$\alpha.n.o(A) + \beta.n.o(B) = Z.$$

**Ex :** Quel est l'n.o. du chlore dans :

L'acide perchlorique,  $HClO_4$  :  $(Cl) + 4(-2) + (+1) = 0$  ; n.o Cl = +7

L'oxyde chloreux,  $\text{Cl}_2\text{O}_3$  :  $2(\text{Cl}) + 3(-2) = 0$  ; n.o Cl = +3

Le chlorure d'hydrogène,  $\text{HCl}$  :  $(\text{Cl}) + (+1) = 0$  ; n.o Cl = -1

L'ion hypochlorite,  $\text{ClO}^-$  :  $(\text{Cl}) + (-2) = -1$  ; n.o Cl = +1

L'ion chlorate,  $\text{ClO}_3^-$  :  $(\text{Cl}) + 3(-2) = -1$  ; n.o ; Cl = +5

#### III.4. Équilibre des équations de réaction

L'équation chimique équilibrée décrit avec précision la quantité des réactifs et des produits dans une réaction chimique. La loi sur la conservation des états de masse dit que dans une réaction chimique la masse ne peut pas être créée ni détruite. Cela signifie que l'équation chimique doit avoir, au niveau des deux côtés de l'équation, le même nombre d'atomes de chaque élément. Pour que l'équation soit équilibrée, les sommes des charges électriques des deux côtés doivent aussi être égales.

Guide pour l'équilibrage des équations redox

1. étape : Écrire l'équation non équilibrée
2. étape : Séparer l'équation en deux réactions partielles
  - a) Déterminer les nombres d'oxydation pour chaque atome
  - b) Identifier et écrire tous les couples redox en réaction
  - c) Combiner ces couples redox en deux réactions partielles
3. étape : Équilibrer les atomes dans chaque équation partielle
  - a) Équilibrer tous les autres atomes sauf H et O
  - b) Équilibrer les charges en ajoutant  $\text{H}^+$  ou  $\text{OH}^-$
  - c) Équilibrer l'oxygène en ajoutant des molécules  $\text{H}_2\text{O}$
4. étape : Égaliser le nombre d'électrons perdus et reçus dans des réactions partielles
5. étape : Additionner les équations partielles
6. étape : Simplifier l'équation

Et enfin, il faut toujours vérifier l'équilibre de la charge et des éléments

### III.4.1. La méthode du changement des nombres d'oxydation

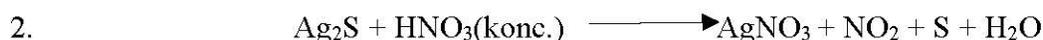
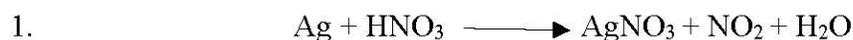
La méthode du changement des nombres d'oxydation est une manière facile et simple d'équilibrer les équations d'oxydoréduction. Elle est basée sur le fait que l'augmentation du nombre de réactif d'oxydoréduction qui sont oxydé doit être égale à la réduction des nombres d'oxydation des réactifs qui sont réduits. Le processus est décrit ci-dessous.

L'équation chimique équilibrée décrit avec précision la quantité des réactifs et des produits dans une réaction chimique. La loi sur la conservation des états de masse dit que dans une réaction chimique la masse ne peut pas être créée ni détruite. Cela signifie que l'équation chimique doit avoir, au niveau des deux côtés de l'équation, le même nombre d'atomes de chaque élément. Pour que l'équation soit équilibrée, les sommes des charges électriques des deux côtés doivent aussi être égales.

### III.4.2. La méthode des demi-réactions :

L'équation redox est divisée en deux équations aux dérivées partielles : l'une pour les réactions d'oxydation et de réduction. Chacune de ces demi-réactions s'équilibre séparément et après elles se somment pour donner une équation redox équilibrée.

EX : Equilibrer les réactions redox suivantes en utilisant la méthode du nombre d'oxydation en milieu acide

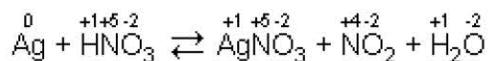


**1<sup>o</sup>étape :** Écrire une équation non équilibrée ('équation squelette') qui contient tous les réactifs et produits de la réaction chimique. Pour obtenir meilleurs résultats il faut écrire la réaction dans la forme ionique.

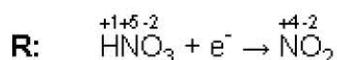
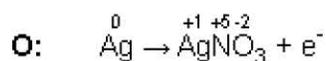


**2<sup>o</sup>étape :** Séparer l'équation en réactions partielles. La réaction redox n'est que la réaction où se déroulent simultanément les réactions d'oxydation et de la réduction.

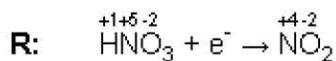
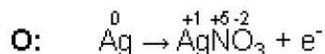
a) Déterminer les nombres d'oxydation pour chaque atome qui apparaît dans la réaction. Le nombre d'oxydation est une mesure du degré d'oxydation dans la molécule.



b) Identifier et écrire les couples redox de tous les atomes qui ont été oxydés (auxquels le nombre d'oxydation a augmenté) et de tous les atomes qui ont été réduits (auxquels a diminué le nombre d'oxydation). Ecrivez le transfert d'électrons. Attention, le nombre d'atomes qui ont été oxydés ou réduits sur les deux côtés de l'équation doit être égal. Si nécessaire, écrivez les coefficients stœchiométriques en face de l'espèce.

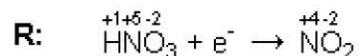
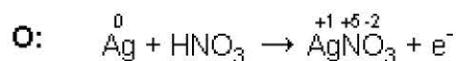


c) Combiner ces couples redox en deux réactions partielles : l'une pour l'oxydation, et l'autre pour la réduction

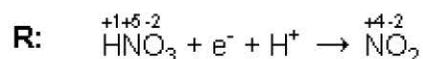
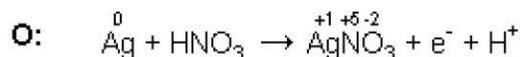


**3<sup>o</sup> étape** : Équilibrer les atomes dans chaque équation partielle. Une équation chimique doit avoir le même nombre d'atomes de chaque élément sur les deux côtés de l'équation. Les atomes s'équilibrent en ajoutant un coefficient adéquat devant la formule. La formule même ne change jamais. Chaque équation partielle s'équilibre séparément.

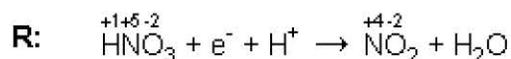
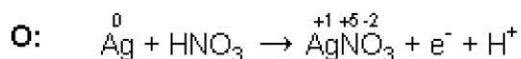
a) Équilibrer les atomes autres que l'oxygène et l'hydrogène. Pour cela on peut utiliser tout type qui apparaît dans l'équation donnée. Mais attention, les réactifs ne peuvent être ajoutés que sur le côté gauche de l'équation, et les produits sur le côté droit.



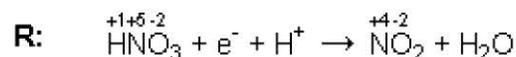
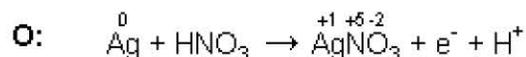
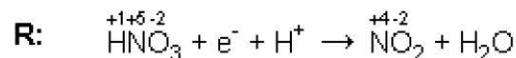
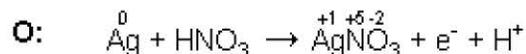
b) Équilibrer les charges. Chez les réactions dans le milieu acide les charges s'équilibrent en ajoutant l'ion  $\text{H}^+$  sur le côté où manquent les charges positives.



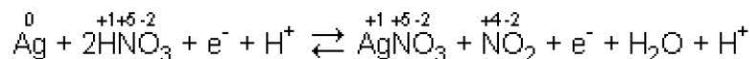
c) Équilibrer les atomes d'oxygène. Vérifions si le nombre d'atomes d'oxygène sur le côté gauche de l'équation est adéquat à leur nombre sur le côté droit. S'il n'est pas égal, il faut l'équilibrer en ajoutant de l'eau sur le côté où manquent les atomes d'oxygène.



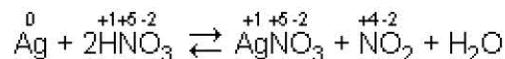
**4° étape :** Égaliser le nombre d'électrons perdus et reçus. Étant donné que le nombre d'électrons libérés dans la réaction d'oxydation doit être égal au nombre d'électrons reçus dans la réaction de la réduction, il faut multiplier les deux équations par le facteur qui donnera le plus bas multiplicateur commun.



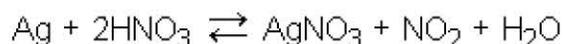
**5° étape :** Additionner les équations partielles. Deux équations partielles se somment comme les équations algébriques ordinaires chez lesquelles les flèches fonctionnent comme un signe d'égalité. Les équations partielles se somment de manière que sur un côté soient tous les produits, et sur l'autre tous les réactifs.



**6° étape :** Simplifier l'équation. Les espèces qui apparaissent sur les deux côtés de l'équation se coupent. S'il est nécessaire, toute l'équation se divise par le plus grand diviseur commun, pour que les coefficients soient minimales.



Et enfin, il faut toujours vérifier l'équilibre de la charge et des éléments. Tout d'abord, assurez-vous que la somme des différents types d'atomes sur un côté de l'équation est égale à la somme des mêmes atomes sur l'autre côté.

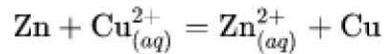


**III.5. Piles électrochimiques :**

Nous avons défini les réactions d'oxydo-réduction comme l'ensemble des réactions chimiques pour lesquelles il y avait un échange d'électrons entre les réactifs.

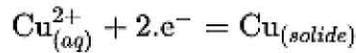
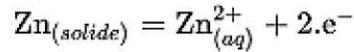
Nous avons même exploité cette définition pour décomposer la réaction d'oxydo-réduction en deux demi réactions associées aux couples oxydant / réducteur. Une demi réaction implique l'oxydation et l'autre la réduction.

Considérons par exemple la réaction qui consiste à faire réagir du zinc métallique avec des ions cuivre II en solution. La réaction s'écrit :



Cette expérience nous apprend que cette réaction libère de l'énergie sous forme de chaleur qui se manifeste par une augmentation de la température de la solution.

Nous aurions pu écrire la réaction précédente comme la combinaison de deux demi réactions pour faire apparaître l'échange d'électrons :



Cette écriture nous suggère que l'énergie chimique dégagée par la réaction pourrait être récupérée sous forme d'énergie électrique associé à l'échange d'électrons entre les deux réactifs plutôt que sous la forme de chaleur.

Dans cette perspective nous pouvons essayer de réaliser chacune des deux demi réactions en séparant l'oxydant et le réducteur chacun dans un compartiment distinct.

**III.5.1. Définition d'une pile:**

Une pile électrochimique est un générateur qui transforme de l'énergie chimique fournie par une réaction d'oxydoréduction spontanée en énergie électrique.

**III.5.2 Description :**

Une pile est composée de : Deux compartiments séparés appelés demi-piles contenant chacun une électrode (matériau conducteur, en général des métaux ou du carbone) et une solution électrolytique

- Un pont salin ou une paroi poreuse reliant les 2 demi-piles.

Chaque demi-pile est composée des espèces d'un couple oxydant/réducteur.

Souvent le couple est formé d'un ion métallique  $Mn^+$  et du métal M.

L'électrode alors constituée du métal M.

Dans certains cas, l'électrode est constituée d'un matériau conducteur inerte. L'oxydant et le réducteur du couple sont alors dans la solution.

Le pont salin est constitué d'un tube en U creux rempli d'une solution gélifiée conductrice concentrée (ou d'une simple feuille de papier imbibé d'une solution conductrice).

Les ions présents dans le pont salin (en général  $K^+$  et  $Cl^-$  ou  $NO_3^-$ ) n'interviennent pas dans la réaction d'oxydoréduction.

Leur rôle est de permettre le passage du courant dans la pile et d'assurer la neutralité électrique des solutions.

**Exemple : Pile Daniell :**

On associe une demi-pile de couple  $Cu^{2+}/Cu$  et une demi-pile  $Zn^{2+}/Zn$  reliées par un pont salin.

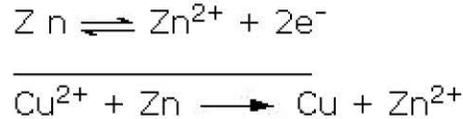
Dans un bécher contenant une solution de sulfate de cuivre (II) à 0,10 mol.L<sup>-1</sup>, trempe une lame de cuivre et dans un autre bécher contenant une solution de sulfate de zinc à 0,10 mol.L<sup>-1</sup>, trempe une lame de zinc.

Dans la pile inventée par M. Daniell, le pont salin est remplacé par une paroi poreuse.

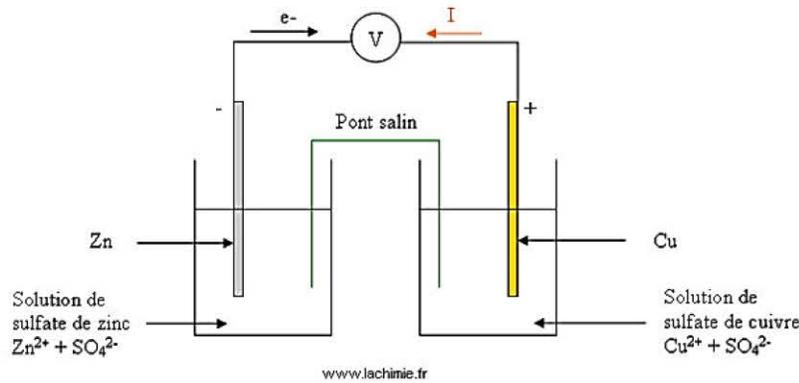
**Fonctionnement d'une pile Daniell**

D'après les potentiels respectifs de chaque couple rédox :  $E^\circ_{Cu^{2+}/Cu} = 0.34 \text{ V}$

et  $E^\circ_{Zn^{2+}/Zn} = - 0.76 \text{ V}$ , il va y avoir oxydation du zinc (dissolution du zinc métallique) et dépôt de cuivre.



D'après les potentiels standards, le zinc va s'oxyder : la plaque de Zn sera donc l'anode. Le Cuivre va se réduire (dépôt de cuivre), la plaque de cuivre sera la cathode.



Les potentiels dans chacune des demi-piles s'écrivent (équation de Nernst)

$$Zn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Zn \rightarrow E_{Zn} = E^\circ_{Zn^{2+}/Zn} + \frac{0,059}{2} \log \frac{[Zn^{2+}]}{1} \text{ > anode}$$

$$Cu^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cu \rightarrow E_{Cu} = E^\circ_{Cu^{2+}/Cu} + \frac{0,059}{2} \log \frac{[Cu^{2+}]}{1} \text{ > cathode}$$

Par

convention, une pile est représentée comme ci-dessous :



Le pôle + est toujours placé à droite et le pôle - à gauche

Application numérique :

$$[\text{Cu}^{2+}] = 0.1 \text{ mol/}$$

$$[\text{Zn}^{2+}] = 0.1 \text{ mol/L}$$

$$E^\circ \text{Cu}^{2+}/\text{Cu} = 0.34 \text{ V}$$

$$E^\circ \text{Zn}^{2+}/\text{Zn} = - 0.76 \text{ V}$$

On obtient :  $E = 1.1 \text{ V}$

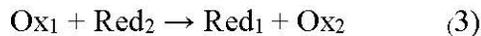
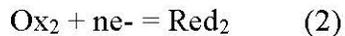
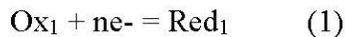
Remarque : Le pont salin permet le passage des ions pour conserver l'électroneutralité.

### III.5. Aspects thermodynamiques

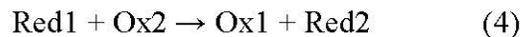
Considérons tout d'abord un système électrochimique à l'équilibre, comprenant un couple redox  $\text{Ox}_1/\text{Red}_1$  intervenant à l'électrode « 1 » et un couple  $\text{Ox}_2/\text{Red}_2$  intervenant à l'électrode « 2 ». Pour simplifier, ces deux couples sont supposés mettre en jeu le même nombre d'électrons « n » par mole de réactif. On suppose que le potentiel d'équilibre de l'électrode « 1 »,  $E_{\text{eq}1}$ , est supérieur à celui de l'électrode « 2 »,  $E_{\text{eq}2}$ .

La réaction-bilan (3) qui a lieu dans la cellule résulte de la combinaison des deux demi-réactions redox (1) et (2) :

(3) = (1) – (2) de façon à équilibrer le bilan électronique :



Compte tenu de l'hypothèse  $E_{\text{eq}1} > E_{\text{eq}2}$ , cette réaction bilan (3) est caractérisée par une variation d'enthalpie libre de réaction négative  $\Delta_r G_3 < 0$ . Elle tend à avoir lieu spontanément, de la gauche vers la droite, dans un générateur. En revanche, dans un électrolyseur, on peut théoriquement réaliser la réaction inverse (4), à condition d'apporter au système l'énergie électrique nécessaire grâce à un générateur extérieur.



Cette réaction (4) est associée à une variation d'enthalpie libre positive :  $\Delta_r G_4 = - \Delta_r G_3$ .

Ces variations d'enthalpie libre de réaction sont liées à la tension thermodynamique de cellule à courant nul,  $\Delta E_{th}$ , appelée aussi potentiel d'équilibre de la cellule [2] et définie comme la grandeur positive résultant de la différence entre les potentiels d'équilibre (calculables par la relation de Nernst) des deux électrodes de la cellule :

$$-n F \Delta E_{th} = -n F (E_{eq1} - E_{eq2}) = \Delta rG_3 = - \Delta rG_4 \quad (5)$$

Rappelons que lorsqu'une charge infinitésimale  $dq$  s'écoule, le système échange avec l'extérieur un travail électrique  $\delta W$ , qui est égal à la variation d'enthalpie libre de la réaction réversible qui s'opère à pression et température constante :

$$\delta W = -\Delta E_{th} dq = -n F \Delta E_{th} d\xi. \quad (6)$$

Cette grandeur est négative pour une transformation spontanée (dans une pile). L'avancement de la réaction,  $\xi$ , s'exprime en mol. Par convention,  $d\xi$  est positif lorsque la cellule fonctionne en générateur.

Ce résultat se retrouve aussi en écrivant la condition d'équilibre sous une forme qui fait intervenir l'enthalpie libre électrochimique :

$\delta W_e$  représente le travail électrique (énergie reçue par le système : elle est négative ici car c'est un fonctionnement en pile) Pour une évolution à T et P constantes :  $dG = \delta W_e - T\delta S_{irr}$

Dans des conditions proches de la réversibilité, alors  $\delta S_{irr} = 0$  et on a ces égalités importantes

$$\Delta rG = -nFE$$

$n$  représente le nombre d'électrons échangés,  $E$  est la force électromotrice (fém) de la pile.

**A l'équilibre chimique, l'enthalpie libre de réaction est nulle :  $\Delta rG = 0$  ce qui implique  $E = 0$ .**

Cette relation reste valable lorsque tous les constituants physicochimiques de la pile sont dans leur état standard :

$$\Delta rG^\circ(T) = - n.F.E^\circ(T)$$

$\Delta rG^\circ(T)$  est l'enthalpie libre standard à T

$E^\circ(T)$  est la force électromotrice standard (fém) de la pile

$E^\circ$  est la fem standard de la pile et elle ne dépend que de la température T :  $E = E^\circ(T)$ .

Détermination de grandeurs standard de réactions

L'enthalpie libre standard de réaction  $\Delta_r G^\circ(T)$  de la réaction d'oxydoréduction.



s'écrit :  $\Delta_r G^\circ(T) = -n.F.E^\circ(T) = -n.F.(E_1^\circ - E_2^\circ)$

$E^\circ(T)$  étant la fém standard à la température T

Il est possible d'établir les autres expressions des grandeurs standard de réaction :

$$\Delta_r G^\circ(T) = -n.F.E^\circ(T)$$

$$\Delta_r H^\circ(T) = -n.F.E^\circ(T) + n.F.T.dE^\circ(T)/dT$$

$$\Delta_r S^\circ(T) = n.F.dE^\circ(T)/dT$$

### Formule de Nernst

Le même abus d'écriture permet d'attribuer à la demi-équation de réduction  $\text{Ox} + n e^- = \text{Red}$ , l'enthalpie libre  $\Delta_r G = -n.F.E(\text{Ox/Red})$ .

Avec  $\Delta_r G = \mu_{\text{Red}} - \mu_{\text{Ox}}$  et  $\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i$  pour chaque espèce, en séparant les termes standards des termes d'activité, on arrive bien à une expression du type

$$E = E^\circ + (RT/nF). \ln(a_{\text{Ox}}/a_{\text{Red}}) \text{ dans laquelle } E^\circ \text{ représente le potentiel standard du couple.}$$

### Relation entre enthalpie libre standard de réaction et potentiels standards des couples impliqués

Pour l'équation schématique  $b_2 \text{Ox}_2 + a_1 \text{Red}_1 = b_1 \text{Ox}_1 + a_2 \text{Red}_2$ , échangeant  $n$  électrons, on obtient, par combinaison des deux demi-équations rédox la relation  $\Delta_r G^\circ = -n.F.(E_2^\circ - E_1^\circ)$ .

$$b_2 \text{Ox}_2 + a_1 \text{Red}_1 = b_1 \text{Ox}_1 + a_2 \text{Red}_2 ; \Delta_r G^\circ = -n.F.(E_2^\circ - E_1^\circ)$$

On a par ailleurs  $\Delta_r G^\circ = -RT \ln K^\circ$ . On en déduit la relation  $RT \ln K^\circ = n.F.(E_2^\circ - E_1^\circ)$

Bien veiller à la cohérence des signes : si la réaction est quantitative dans le sens direct, on a  $\Delta_r G^\circ < 0$  et  $K^\circ > 1$ . On peut dire aussi que  $\text{Ox}_2$  est l'oxydant le plus fort et que l'on a donc  $E_2^\circ > E_1^\circ$ . En effet, dans une cellule électrochimique fonctionnant à l'état standard, les électrons du circuit métallique se dirigent spontanément vers l'électrode (2), de potentiel plus élevé, pour réduire  $\text{Ox}_2$ .



### III.5. Electrodes :

#### III.5.1 Définition :

C'est un conducteur électronique (metal, graphite, semi-conducteur : dont les porteurs de charge sont des électrons) en contact avec un conducteur ionique (solution ionique, sel fondu, solide ionique)

L'électrode, c'est l'ensemble des deux conducteurs. Parfois, on parle d'électrode pour le conducteur électronique.

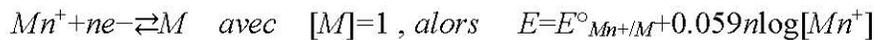
#### III.5.2. Notion de potentiel d'électrode:

La f.e.m.  $E$  d'une pile permet de mesurer la différence de potentiel entre deux électrodes métalliques : il n'est pas possible d'accéder expérimentalement au potentiel d'une électrode (lame de cuivre ou lame de zinc). Afin de pouvoir fixer cependant le potentiel d'une électrode, on utilise un potentiel origine, fixé par convention

#### III.5.3. Electrode du 1er Type :

##### III.5.3.1 Electrode Métal-Ion:

Un métal plonge dans une solution d'un de ses sels. On retrouve l'expression de Nernst :



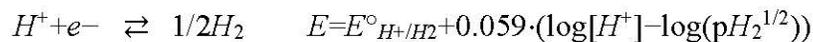
Exemple : Quel est le potentiel d'une électrode de zinc plongée dans une solution  $10^{-3}M$  de sulfate de zinc ?

$$[Zn^{2+}] = 10^{-3}, \quad n=2, \quad E^\circ_{Zn^{2+}/Zn} = -0.76 \text{ Volt} \quad \text{donc} \quad E = -0.76 + 0.0592 \log 10^{-3} = -0.85 \text{ Volt}$$

- **Electrode à gaz**

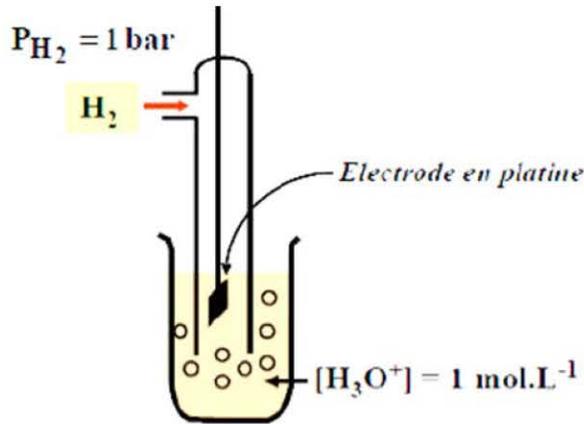
Un gaz est en équilibre au-dessus d'une solution qui contient sa forme oxydée ou réduite

- Electrode à hydrogène: on a

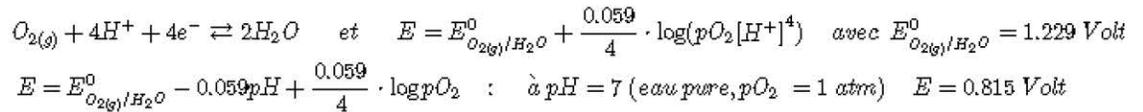


c'est à dire :  $E = -0.059 \cdot (pH + 1/2 \log pH_2)$ .

L'électrode normale est telle que  $pH_2 = 1 \text{ atm}$  donc  $E = -0.059 \cdot pH$



- o Electrode à oxygène : lame de platine servant d'anode dans l'électrolyse de l'acide sulfurique dilué ( $O_2/H_2O$ ) :

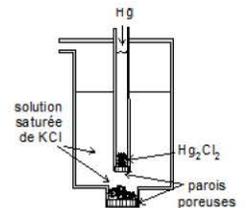
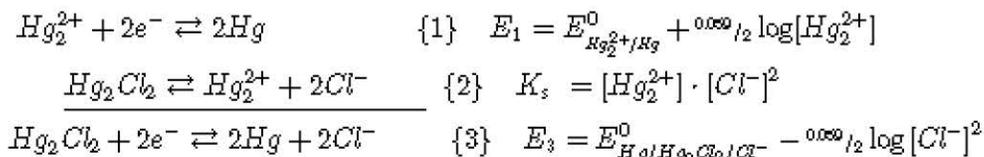


### III.5.3.2 Electrode anionique :

L'électrode est constituée d'un métal au contact d'un de ses sels halogénés ( $Cl^-$  ou  $Br^-$ ) peu soluble.

**Par exemple :**  $Hg|Hg_2Cl_2|KCl$  ;  $E_{Hg/Hg_2Cl_2/Cl^-}^0 = 0.241 \text{ Volt}$ , au calomel ( $Hg_2Cl_2$ )  
 $Ag|AgCl|KCl$  ;  $E_{Ag/AgCl/Cl^-}^0 = 0.222 \text{ Volt}$ , électrode d'argent ( $AgCl$ ).

Dans le cas de l'électrode au calomel, les équilibres concernés sont :



En identifiant ( $E_1=E_3$ ), il vient :

$$\left. \begin{aligned} E_{Hg/Hg_2Cl_2/Cl^-}^0 - E_{Hg_2^{2+}/Hg}^0 &= 0.059/2 \log [Cl^-]^2 + 0.059/2 \log [Hg_2^{2+}] \\ \text{avec } E_{Hg/Hg_2Cl_2/Cl^-}^0 &= E_{Hg_2^{2+}/Hg}^0 - 0.059/2 pK_s \end{aligned} \right\}$$

Avec  $E_{Hg_2^{2+}/Hg}^0 = 0.792 \text{ Volt}$  et  $pK_s = 17.74$  ( $K_s = 1.8 \cdot 10^{-18}$ ),  
 $E_{Hg/Hg_2Cl_2/Cl^-}^0 = 0.268 \text{ Volt}$

Ce sont en fait des électrodes à  $Cl^-$  (anioniques) et les potentiels standards sont dépendants de la concentration en  $KCl$  du pont ionique.

En pratique, ces électrodes sont utilisées comme électrode de référence sous 2 formes :

- Electrodes combinées (2 électrodes dont une de référence :  $Ag|AgCl|KCl$ )  
;  $KCl \ 3M$  ;  $E_{Ag|AgCl}^0 = 0.222 \text{ Volt}$
- Electrode de référence (électrode au calomel,)  $Hg|Hg_2Cl_2|KCl$   
;  $KCl \ \text{saturé}$  ,  $E_{Hg|Hg_2Cl_2/Cl^-}^0 = 0.268 \text{ Volt}$

### III.5.3. 3. Electrode du 3ème type : Electrode redox

Une électrode d'un métal inerte (Platine) plonge dans une solution redox (exemple : mélange  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$ ).

On a alors l'expression du potentiel d'électrode :

$$\text{Pour la demi reaction : } ox + ne \rightleftharpoons red \quad E = E_{ox/red}^0 + (0.059/n) \cdot \log [ox][red]$$

Exemple : Solution contenant  $10^{-2}$  mole/l ions  $Fe^{2+}$  et  $10^{-1}$  mole/l ions  $Fe^{3+}$ .

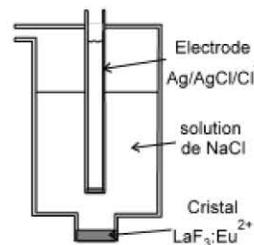
$$[Fe^{3+}] = 10^{-1}, [Fe^{2+}] = 10^{-2}, n=1, E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 = 0.77 \text{ Volt} \text{ donc } E = 0.77 + 0.059 \cdot \log 10^{-1} 10^{-2} = 0.829 \text{ Volt}$$

### III.5.3.4. Electrodes du 4ème type : les électrodes spécifiques :

Ces électrodes mesurent l'activité d'un ion.

L'expression du potentiel est du type :  $E = A + (RT/zF) \cdot \text{Log} xF^-$  avec  $A = \text{Cte}$ ,  $z$  charge de l'ion,  $x$  étant l'activité de l'ion dont on cherche la concentration.

L'électrode à ion  $F^-$  utilise une membrane solide (un cristal de  $LaF_3 : Eu^{2+}$ , conducteur  $F^-$ ). Les ions  $F^-$  peuvent être échangés entre le cristal et la solution aqueuse dont on veut mesurer la concentration en  $F^-$ . Il n'y a pas de réaction d'oxydo-réduction.



### Exercices:

#### Exercice 01 :

On réalise la pile Daniell en utilisant : - un bécher renfermant 100cm<sup>3</sup> d'une solution molaire de sulfate de cuivre dans laquelle plonge une plaque de cuivre ; un autre bécher renfermant 100 cm<sup>3</sup> d'une solution molaire de sulfate de zinc dans la quelle plonge une lame de zinc.

1) On intercale un milliampèremètre entre deux fils conducteurs reliant les deux plaques de cuivre et zinc. Que se passe-t-il ?

2) On ajoute un tube U renversé rempli d'une solution de sulfate de sodium. Que se passe-t-il ?

Remarque pour cette question : s'il y a un courant électrique :

- Indiquer son sens.

- Préciser la nature et le sens du déplacement des porteurs de charges assurant le courant électrique dans les différents éléments de la chaîne ; mettre en évidence la continuité du courant électrique.

- Indiquer les pôles de la pile.

3) Calculer la force électromotrice de la pile, en précisant nettement sa définition.

$$E^\circ (\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,337 \text{ V} ; E^\circ (\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,763 \text{ V}.$$

#### Exercice 02 :

On considère l'électrode de référence au calomel (ECS) suivante à 25°C

1) Calculer son potentiel à l'équilibre

2) On réalise la pile suivante, l'électrode au calomel précédente a Une lame de platine plongeant dans une solution de fer (II) et fer (III) De concentration molaire identique égale à 0,1 mol/l. Les deux électrodes sont reliées par un pont ionique. On néglige la ddp De la jonction Hg(l) /Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> / KCl (1mol/l) // Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup> (0,1mol/l) /Pt.

a- Faire le schéma de la pile

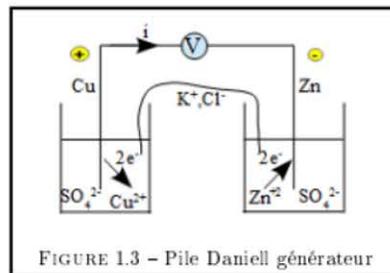
b- On place entre les deux pôles un voltmètre de très grande résistance. Calculer la valeur lue sur le voltmètre.

Données : Potentiels standard à pH = 0

$$E^\circ (\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}) = 0,790 \text{ V} ; E^\circ (\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,770 \text{ V} ; K_s (\text{Hg}_2\text{Cl}_2) = 6,4 \cdot 10^{-18}.$$

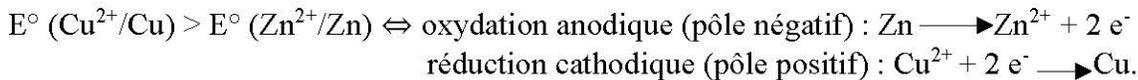
**Solution d'exercice 01 :**

Définition d'une pile : siège des réactions redox spontanées (une pile transforme une réaction chimique en énergie électrique) Schéma d'une pile : (-) Red1/ Ox1 // Ox2 / Red 2 (+)



1) Le circuit électrique est ouvert donc rien ne se passe.

2) Le circuit électrique est fermé par conduction ionique permet d'avoir une réaction redox :



-Le passage des électrons d'anode à travers le fil métallique vers la cathode : le sens du courant Électrique est l'inverse du sens de migration des e<sup>-</sup> : c'est-à-dire de cathode vers l'anode.

- Le passage des ions à travers le pont salin :

Les cations sont attirés par la cathode.

Les anions sont attirés par l'anode.

- Le pôle négatif est l'anode ; le pôle positif est la cathode.

Schéma d'une pile : (-) Zn / Zn<sup>2+</sup> // Cu<sup>2+</sup> / Cu (+)

3) Calcule de la force électromotrice (f.e.m) :  $\Delta E = E(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) - E(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})$

$$E(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) + 0,059/2 + \log [\text{Cu}^{2+}] = 0,337 + 0,059/2 + \log 1 = 0,3665 \text{ V}$$

$$E(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) + 0,059/2 + \log [\text{Zn}^{2+}] = -0,763 + 0,059/2 + \log 1 = -0,7335 \text{ V}$$

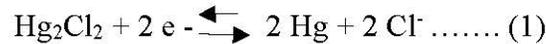
$$\text{f.e.m} = + 1,1 \text{ V.}$$

**Solution d'exercice 02 :**

1- le couple d'oxydoréduction relatif à cette électrode est formé de l'élément mercure au nombre

D'oxydation 1 et du même élément au nombre d'oxydation 0.

Le potentiel d'équilibre correspond à la réaction d'électrode suivante :



Elle est la combinaison des deux équations suivantes :



$$E(\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}) = E(\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}) = E(\text{Hg}(1)/\text{Hg}(0))$$

La relation de Nernst s'écrit :

$$E_{(\text{ECS/ESH})} = E^\circ(\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}) + 0,059/2 \log 1/[\text{Cl}^-]^2 \dots\dots\dots(1)$$

$$= E^\circ(\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}) + 0,059/2 \log [\text{Hg}_2^{2+}]$$

$$E_{(\text{ECS})} = E^\circ(\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}) + 0,059/2 \log K_s / [\text{Cl}^-]^2 \dots\dots\dots(2)$$

On peut conclure à partir des réactions (1) et (2):  $E(\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}) = E^\circ(\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}) + 0,06/2 \log K_s$

$$E^\circ(\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}) = 0,79 + (0,059/2) \log(6,4 \cdot 10^{-18}) = 0,282 \text{ V.}$$

$$(1) \Leftrightarrow E_{(\text{ECS/ESH})} = 0,282 + 0,059/2 \log 1/1 = 0,282 \text{ V (KCl = 1M)}$$

**Exercice 03 :**

On considère la pile formée en plongeant une lame de plomb dans une solution de nitrate de plomb II et une lame de cuivre dans une solution de nitrate de cuivre II.

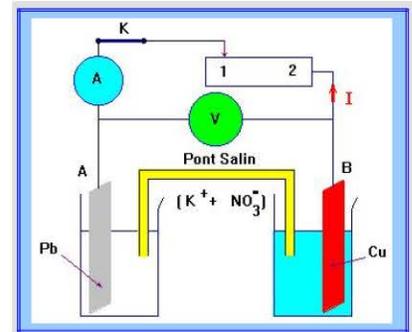
A l'aide du montage schématiser ci-dessus,

on a déterminé la caractéristique  $U_{AB} = f(I_{AB})$ .

L'exploitation du graphe a donné la relation suivante :

$$U_{AB} = -0,60 + 5,4 I_{AB}$$

- a)- En déduire les grandeurs caractéristiques de la pile.
- b)- Indiquer sur le schéma la polarité de l'ampèremètre et du voltmètre permettant de lire directement les valeurs de  $U_{AB}$  et  $I_{AB}$  sur les appareils.
- c)- En déduire la polarité de la pile.
- d)- Donner de schéma conventionnel de la pile.
- e)- Au niveau de quelle lame s'effectue l'oxydation ?
- f)- Écrire l'équation des réactions aux électrodes, puis celle de la réaction qui a lieu quand la pile débite.
- g)- Lorsque la pile débite, comment évolue les masses des lames ?
- h)- Quel est le réactif limitant le plus probable ?



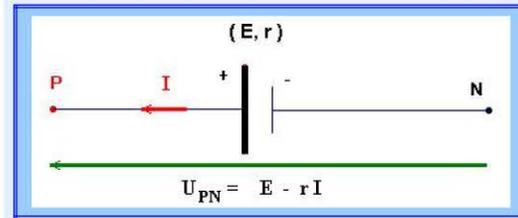
**Solution d'exercice 03 :**

Pile formée en plongeant une lame de plomb dans une solution de nitrate de plomb II et une lame de cuivre dans une solution de nitrate de cuivre II.

A l'aide du montage schématiser ci-dessus, on a déterminé la caractéristique  $U_{AB} = f(I_{AB})$ .

L'exploitation du graphe a donné la relation suivante :  $U_{AB} = -0,60 + 5,4 I_{AB}$

- a)- Grandeurs caractéristiques de la pile.
- Loi d'ohm aux bornes d'une pile.



Une pile est caractérisée par sa force électromotrice :

- f.é.m. **E (grandeur positive)** et sa résistance interne **r (grandeur positive)**.
- La relation :  $U_{AB} = -0,60 + 5,4 I_{AB}$  donne :  $U_{BA} = 0,60 - 5,4 I_{AB}$
- f.é.m. **E** :

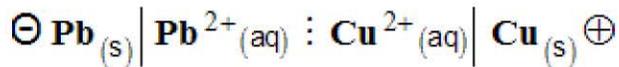
  - c'est la tension à vide de la pile c'est-à-dire la valeur de la tension entre ses bornes lorsqu'elle ne débite aucun courant
  - Ici, f.é.m. **E = 0,60 V**.
  - Résistance interne : **r = 5,4 Ω**.

b) - Polarité des différents appareils.

c)- Polarité de la pile.

- L'électrode **A** constitue le pôle négatif de la pile
- L'électrode **B** le pôle positif de la pile car  $U_{AB} < 0$ .

d)- Schéma conventionnel :

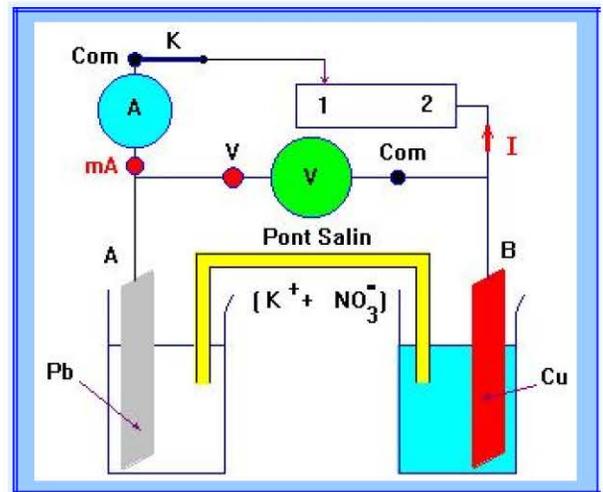


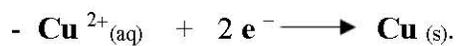
e)-

- L'oxydation s'effectue à l'anode. C'est le pôle négatif de la pile.

f)- Réactions aux électrodes et réaction qui a lieu quand la pile débite.

- À l'anode se produit l'oxydation du plomb métal.
- Cette réaction cède des électrons :
- $\text{Pb}_{(s)} = \text{Pb}^{2+}_{(aq)} + 2 e^-$
- À la cathode se produit la réduction des ions cuivre II.
- Cette réaction consomme des électrons :





- Réaction lorsque la pile débite :



g) - Au cours de la transformation chimique qui se produit lorsque la pile débite, la masse de l'électrode de plomb diminue alors que celle de l'électrode de cuivre augmente.

h) - Le réactif limitant le plus probable est ion cuivre II.

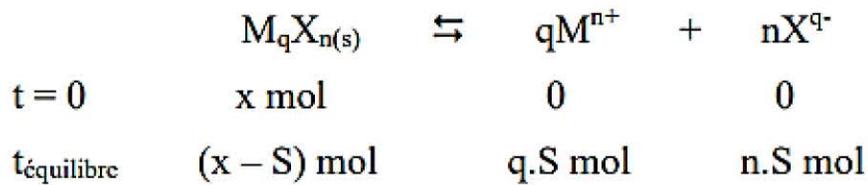
IV. SOLUBILITE

IV.1 Solubilité et produit de solubilité

IV.1.1 Définition :

- La solubilité molaire notée « S » d'un solide ionique est définie comme la quantité maximale de ce solide qu'on peut dissoudre par litre de solution. Elle s'exprime en mol.L<sup>-1</sup>.
- Le produit de solubilité (ou la constante de solubilité) noté « K<sub>s</sub> » d'un solide ionique correspond à la constante d'équilibre de la réaction de dissolution de ce solide.

Soit, dans le cas général, la réaction de dissolution suivante :



Cet équilibre est caractérisé par la constante d'équilibre :  $K_{eq} = \frac{[M^{n+}]^q \cdot [X^{q-}]^n}{[M_qX_n]_{(s)}}$

La concentration d'un solide étant une constante, essentiellement indépendante de la température et de la pression, on peut écrire :  $K_{eq} \cdot [M_qX_n]_{(s)} = [M^{n+}]^q \cdot [X^{q-}]^n = \text{constante}$

Cette constante est nommée produit de solubilité, représentée par le symbole K<sub>s</sub>.

Par ailleurs, les concentrations molaires des ions s'écrivent :  $[M^{n+}] = q.S$  et  $[X^{q-}] = n.S$

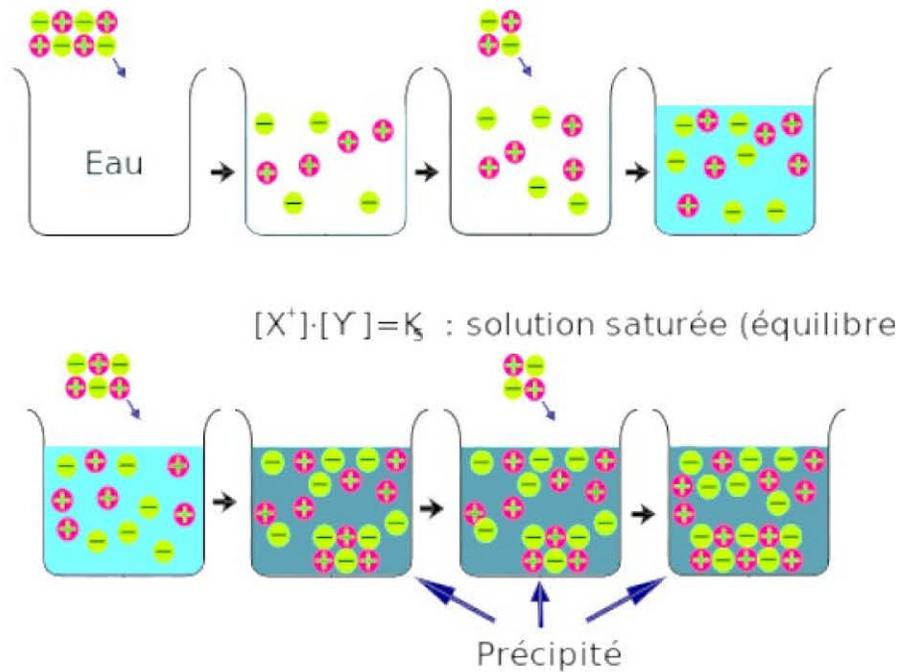
le produit de solubilité s'écrit alors :  $K_s = (q.S)^q \cdot (n.S)^n$

le K<sub>s</sub> ainsi exprimé permet de calculer la solubilité S. Celle-ci est égale à la molarité de la partie dissoute du corps pur. On obtient :  $S^{n+q} = \frac{K_s}{q^q \cdot n^n}$

## IV.2 Notion de solubilité-saturation :

Lorsqu'un soluté a la propriété de se dissoudre dans un solvant, on dit de ce soluté qu'il est soluble.

Comme il a été mentionné ci-haut, une solution est dite saturée lorsqu'on ne peut plus y dissoudre de soluté. Il est donc possible d'observer, en laboratoire, une solution saturée lorsqu'un dépôt de soluté solide au fond de la solution est visible. Ainsi, le solvant a dissous la quantité maximale de soluté qu'il pouvait.

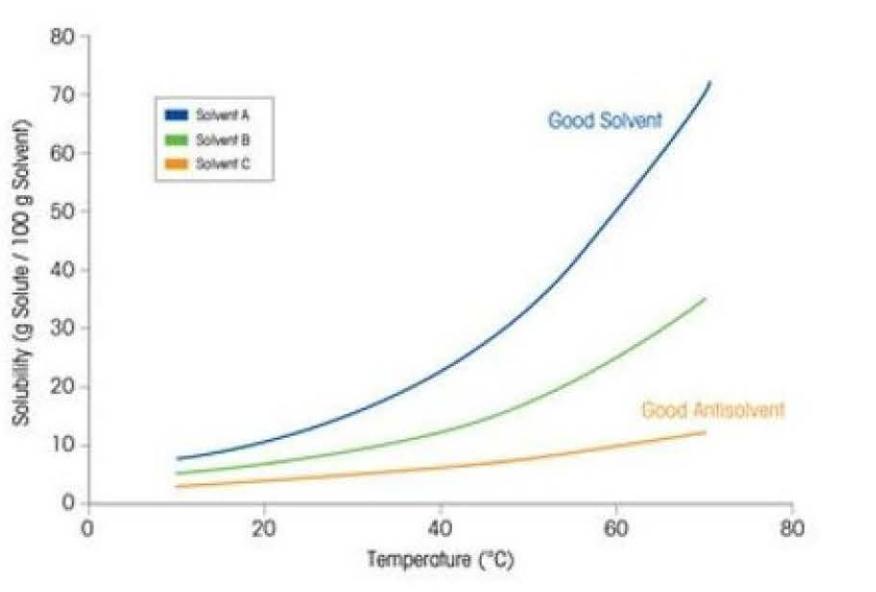


Pour tout soluté mis en solution dans un volume défini de solvant, il existe à une température donnée une limite de concentration, au-delà de laquelle le corps ne peut plus être dissous, c'est la solubilité maximale.

## IV.3 Représentation graphique :

Les courbes de solubilité sont couramment utilisées pour illustrer la relation entre la solubilité, la température et le type de solvant. En disposant du tracé de la température en fonction de la solubilité, les scientifiques créent le cadre nécessaire pour développer le procédé de cristallisation désiré. Ici, la solubilité du produit donné dans le solvant A est élevée, ce qui signifie qu'une plus grande quantité de produit peut être cristallisée par unité de masse de solvant. Le solvant C a une

faible solubilité à toutes les températures, ce qui indique qu'il pourrait être utile d'ajouter un anti-solvant pour ce produit.



Une fois qu'un solvant approprié a été choisi, la courbe de solubilité devient un outil essentiel dans le développement d'un procédé de cristallisation efficace. À l'aide de cette courbe, la concentration et la température de départ ou le ratio d'anti-solvant peuvent être choisis. Le rendement théorique peut également être calculé et les premières décisions importantes concernant le développement de la cristallisation peuvent être prises.

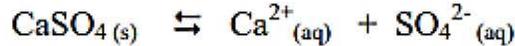
#### IV.4. Influence de l'ion commun :

Dans certains cas il arrive de calculer la solubilité d'une solution contenant déjà un des ions qui composent le solide. Cette situation illustre l'effet de l'ion commun qui se caractérise par la diminution de la solubilité. Exemple :

- Soit une solution saturée de  $K_2Cr_2O_7$ , à l'équilibre on a :

A cette solution on ajoute des ions  $K^+$  sous forme de KCl ou des ions  $Cr_2O_7^{2-}$  sous forme de  $Na_2Cr_2O_7$ . D'après le principe de Le Châtelier, l'équilibre se déplace dans le sens  $2 \rightleftharpoons$  le système évolue dans le sens qui tend à faire diminuer la concentration en ions  $K^+$  ou ( $Cr_2O_7^{2-}$ ), donc vers la formation du précipité  $K_2Cr_2O_7$  (s) en diminuant la solubilité du composé insoluble.

- Soit la solution saturée de sulfate de calcium dans l'eau pure (pKs = 4,6) :



$$S = [\text{Ca}^{2+}(\text{aq})] = [\text{SO}_4^{2-}(\text{aq})]$$

$$K_s = [\text{Ca}^{2+}(\text{aq})] \cdot [\text{SO}_4^{2-}(\text{aq})] \Rightarrow S = \sqrt{K_s} = (2,5 \cdot 10^{-5})^{1/2} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

On ajoute à cette solution 0,2 M de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, dans ce cas on peut négliger la concentration des ions SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> provenant de la dissolution de CaSO<sub>4</sub> (s) dans l'eau pure et poser : [SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (aq)] ≈ 0,2 M La nouvelle solubilité du sulfate de calcium devient alors :

$$S = [\text{Ca}^{2+}(\text{aq})] = K_s / [\text{SO}_4^{2-}(\text{aq})] = 2,5 \cdot 10^{-5} / 0,2 = 1,25 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

On conclut de ce résultat que la molarité des ions [SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (aq)] donc la solubilité S du sulfate de calcium, ne peut pas dépasser 1,25.10<sup>-4</sup> . C'est environ 10<sup>-3</sup> fois moins que sa solubilité dans l'eau pure. Donc l'équilibre est déplacé dans le sens de formation du précipité. NB/ même si on ne néglige pas [SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (aq)] = 1,25.10<sup>-4</sup> M, on l'aurait perdue lors de l'arrondi de [SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (aq)]<sub>total</sub> = 1,25.10<sup>-4</sup> + 0,2 = 0,200125 ≈ 0,2 M.

#### IV.5. Influence du pH sur la solubilité:

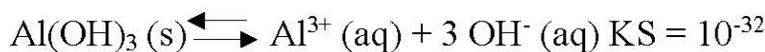
##### Solubilité des hydroxydes amphotères :

De nombreux cations métalliques M<sup>n+</sup> forment en présence d'ions hydroxydes OH<sup>-</sup> des précipités d'hydroxydes métalliques M(OH)<sub>n</sub> (s). L'équilibre de dissolution s'écrit :

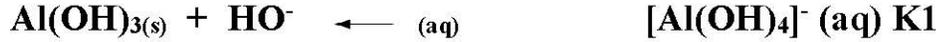


Certains hydroxydes présentent un caractère amphotère acidobasique : ils jouent à la fois le rôle de base dans le couple M<sup>n+</sup>/M(OH)<sub>n</sub> (s) et celui d'acide dans le couple M(OH)<sub>n</sub> (s)/[M(OH)<sub>n+p</sub>]<sup>p-</sup>.

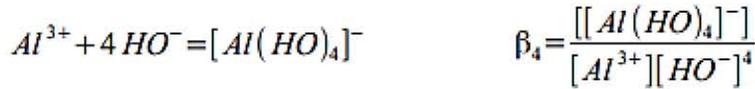
**Etude des hydroxydes de l'aluminium** : Par ajout d'ions OH<sup>-</sup> à une solution d'Al<sup>3+</sup>, il apparaît l'hydroxyde amphotère Al(OH)<sub>3</sub> (s) dès lors que l'équilibre ci-dessous est vérifié :



Par ajout d'un excès d'ions OH<sup>-</sup>, l'hydroxyde amphotère se redissout par formation du complexe tétrahydroxoaluminate  $\longrightarrow$  (III) [Al(OH)<sub>4</sub>]<sup>-</sup> selon :



1- Déterminer la valeur de  $K_1$  sachant que la constante globale de formation du complexe est  $\beta_4=10^{34}$



$$K_s = [\text{Al}^{3+}][\text{HO}^-]^3$$

$$K_1 = \frac{[\text{Al(OH)}_4]^-}{[\text{HO}^-]} = K_s \times \beta_4$$

AN :  $K_1=10^2$

On considère une solution contenant des ions  $\text{Al}^{3+}$  à la concentration  $1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$ .

Diagramme d'existence de  $\text{Al(OH)}_3(\text{s})$  :

- 1- Déterminer le pH d'apparition de l'hydroxyde d'aluminium  $\text{Al(OH)}_3(\text{s})$ .
- Au début de précipitation, le produit de solubilité est vérifié  $[\text{Al}^{3+}] = 1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$ .

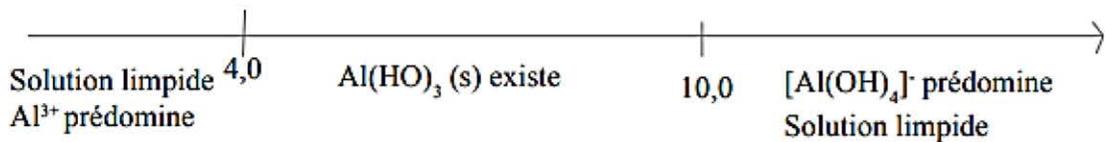
$$[\text{HO}^-] = \left[ \frac{K_s}{[\text{Al}^{3+}]} \right]^{1/3} \quad \text{AN : } [\text{HO}^-] = 10^{-10} \text{ mol/L}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_e + \log[\text{HO}^-] = 4,0$$

3- Déterminer le pH de disparition de l'hydroxyde d'aluminium  $\text{Al(OH)}_3(\text{s})$ . La disparition du précipité est lié à  $K_1$ , à ce moment la, tout l'aluminium doit être sous forme  $[\text{Al(OH)}_4]^-$

$\text{pH}=10$

En déduire le diagramme d'existence de  $\text{Al(OH)}_3(\text{s})$  en fonction du pH.



Expression de la solubilité  $s$  de  $\text{Al(OH)}_3(\text{s})$  en fonction du pH :

5- Donner l'expression de s en fonction des concentrations des ions présents en solution.  $s = [Al^{3+}] + [Al(OH)_4^-]$

6- Exprimer la solubilité en fonction des constantes d'équilibres et de  $h = [H_3O^+]$ .

On note  $\omega$  la concentration en ions hydroxydes.

$$s = \frac{K_s}{\omega^3} + K_1 \omega \quad \text{or} \quad \omega = \frac{K_e}{h}$$

$$s = \frac{K_s}{K_e^3} h^3 + \frac{K_1 K_e}{h}$$

#### IV.5. Influence de la complexation sur la solubilité :

L'augmentation de la solubilité d'un composé peu soluble est due au déplacement de l'équilibre vers la droite (principe de Châtelier). Une des raisons conduisant à ce déplacement est liée à l'existence d'un ion commun dans la solution. La réaction de complexation est, elle aussi capable de produire le même effet. Considérons un sel MB peu soluble mis en présence d'un ligand noté L. Deux équilibres sont en compétition : 1- la solubilisation du sel MB décrit par la constante de solubilité  $K_s$ .



2- la formation d'un complexe  $ML_n$ , décrit par la constante de complexation noté  $K_f$  (ou  $\beta_n$ ) On définit un complexe comme un édifice polyatomique, constitué d'un atome ou d'un cation métallique central (M) entourés de molécules ou ions appelés ligands (L : une base de Lewis neutre ou chargé négativement).



A retenir que plus  $K_f$  est grand plus le complexe est stable Exemple : Soit une solution saturée de AgCl à l'équilibre :



Dont l'expression de la constante de complexation est

$$K_f = \frac{[[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+]}{[\text{Ag}^+].[\text{NH}_3]^2}$$

L'addition de  $\text{NH}_3$  conduit au remplacement des molécules d'eau qui hydratent l'ion  $\text{Ag}^+$  (aq) par des molécules de  $\text{NH}_3$ . Ainsi, la réaction (1) est donc fortement déplacée vers la droite, ce qui entraîne une diminution de la concentration en ions  $\text{Ag}^+$  ce qui implique une augmentation de la solubilité de  $\text{AgCl}_{(s)}$ .

En conclusion la complexation augmente la solubilité d'un composé peu soluble en la présence d'un ligand.

Les réactions de complexation ont de très nombreuses applications et permettent d'expliquer bon nombre de phénomènes biologiques. Par exemple la formation de l'oxyhémoglobine, par fixation d'une molécule d'oxygène avec le fer (II) de l'hémoglobine, sert de véhicule à l'oxygène. De sorte que ce complexe se chargera d'échanger le dioxygène contre le dioxyde de carbone pour ramener ce dernier vers le poumon où le cycle se renouvelle.

#### IV.6. Influence du potentiel sur la solubilité :

Utilisation de potentiels cellulaires pour mesurer les produits de solubilité.

Étant donné que les tensions sont relativement faciles à mesurer avec précision à l'aide d'un voltmètre, les méthodes électrochimiques offrent un moyen pratique de déterminer les concentrations de solutions très diluées et les produits de solubilité ( $K_{sp}$ ) de substances peu solubles. Comme vous l'avez appris précédemment, les produits de solubilité peuvent être très petits, avec des valeurs inférieures ou égales à  $10^{-30}$ . Les constantes d'équilibre de cette ampleur sont pratiquement impossibles à mesurer avec précision par des méthodes directes, nous devons donc utiliser des méthodes alternatives plus sensibles, telles que les méthodes électrochimiques.

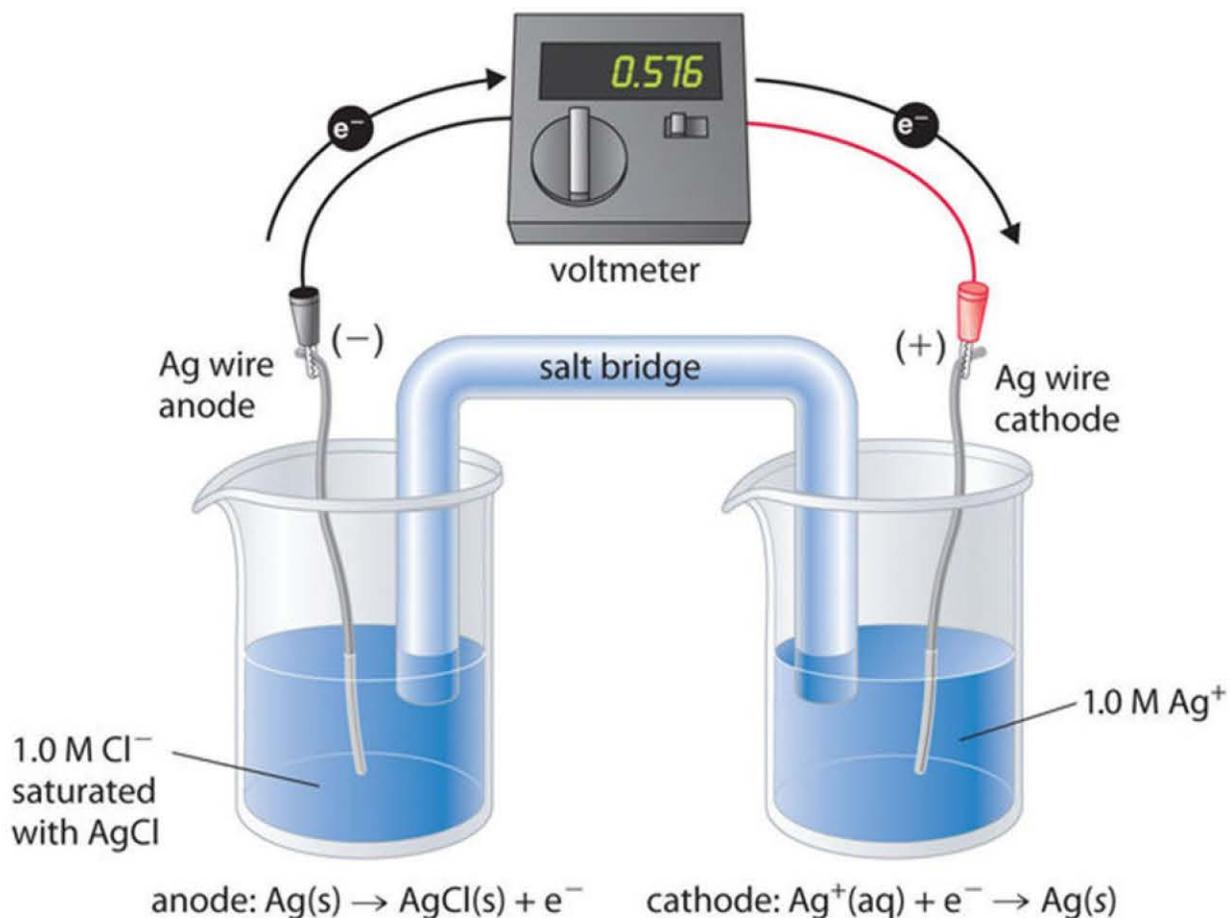


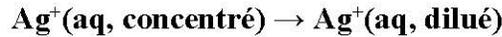
Figure : Cellule galvanique (« concentration ») pour mesurer le produit de solubilité de l'AgCl. Un compartiment contient un fil d'argent immergé dans une solution de 1,0 M d'Ag<sup>+</sup>, et l'autre compartiment contient un fil d'argent immergé dans une solution de 1,0 M Cl<sup>-</sup> saturée d'AgCl. Le potentiel dû à la différence dans [Ag<sup>+</sup>] entre les deux cellules peut être utilisé pour déterminer K<sub>sp</sub>. Pour comprendre comment une cellule électrochimique est utilisée pour mesurer un produit de solubilité, considérons la cellule illustrée à la Figure 20.6.120.6.1, qui est conçue pour mesurer le produit de solubilité du chlorure d'argent :

$$K_{sp} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-].$$

Dans un compartiment, la cellule contient un fil d'argent immergé dans une solution de 1,0 M d'Ag<sup>+</sup>; l'autre compartiment contient un fil d'argent immergé dans une solution de 1,0 M Cl<sup>-</sup> saturée d'AgCl. Dans ce système, la concentration d'ions Ag<sup>+</sup> dans le premier compartiment est égale à K<sub>sp</sub>. Nous pouvons le voir en divisant les deux côtés de l'équation pour K<sub>sp</sub> par [Cl<sup>-</sup>] et en substituant:

$$\begin{aligned}
 [\text{Ag}^+] &= \frac{K_{sp}}{[\text{Cl}^-]} \\
 &= \frac{K_{sp}}{1.0} = K_{sp}.
 \end{aligned}$$

La réaction cellulaire globale est la suivante :



Ainsi, la tension de la cellule de concentration due à la différence de  $[\text{Ag}^+]$  entre les deux cellules est la suivante :

$$\begin{aligned}
 E_{\text{cell}} &= 0 \text{ V} - \left( \frac{0.0591 \text{ V}}{1} \right) \log \left( \frac{[\text{Ag}^+]_{\text{dilute}}}{[\text{Ag}^+]_{\text{concentrated}}} \right) \\
 &= -0.0591 \text{ V} \log \left( \frac{K_{sp}}{1.0} \right) \\
 &= -0.0591 \text{ V} \log K_{sp} \qquad \dots(1)
 \end{aligned}$$

En fermant le circuit, nous pouvons mesurer le potentiel causé par la différence de  $[\text{Ag}^+]$  dans les deux cellules. Dans ce cas, la tension mesurée expérimentalement de la cellule de concentration à 25 °C est de 0,580 V. Résolution de l'équation (1) pour  $K_{sp}$ ,

Ainsi, une seule mesure du potentiel peut fournir les informations dont nous avons besoin pour déterminer la valeur du produit de solubilité d'un sel peu soluble.

$$\begin{aligned}
 \log K_{sp} &= \frac{-E_{\text{cell}}}{0.0591 \text{ V}} = \frac{-0.580 \text{ V}}{0.0591 \text{ V}} = -9.81 \\
 K_{sp} &= 1.5 \times 10^{-10}
 \end{aligned}$$

Ainsi, une seule mesure du potentiel peut fournir les informations dont nous avons besoin pour déterminer la valeur du produit de solubilité d'un sel peu soluble.

**Exercices:**

**Exercice 1 : Calculs de solubilité**

Calculer la solubilité du chlorure d'argent AgCl ( $pK_{S(AgCl)} = 9,7$ ) et du chlorure de plomb PbCl<sub>2</sub> ( $pK_{S(PbCl_2)} = 4,9$ ) d'abord dans l'eau pure, puis dans une solution de chlorure de sodium de concentration

$$C_0 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

Donner dans un premier temps une équation vérifiée par la solubilité impliquant les produits de solubilité et le cas échéant  $C_0$ , puis la résoudre lorsque cela est possible.

**Solution d'exercice 01 :**

**1. Chlorure d'argent dans l'eau pure :**

Bilan de matière:

	AgCl	=	Ag <sup>+</sup>	+	Cl <sup>-</sup>
Etat initial	Excès		0		0
<b>État d'équilibre</b>	<b>Excès</b>		<b>S</b>		<b>S</b>

Loi d'action des masses : dans l'état d'équilibre,

$$s \times s = s^2 = K_s \text{ d'où } s = \sqrt{pK_s} = 10^{-pK_s/2} = 1,4 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

**Chlorure de plomb dans l'eau pure :**

Bilan de matière:

	PbCl <sub>2</sub>	=	Pb <sup>2+</sup>	+	2 Cl <sup>-</sup>
état initial	Excès		0		0
<b>état d'équilibre</b>	<b>Excès</b>		<b>S</b>		<b>2S</b>

Loi d'action des masses : dans l'état d'équilibre,

$$s \times (2s)^2 = 4s^3 = K_s \text{ d'où } s = \sqrt[3]{K_s/4} = 10^{-pK_s/3}/\sqrt[3]{4} = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

**3.Chlorure d'argent dans une solution de NaCl :**

il faut maintenant prendre en compte le fait que la concentration « initiale » (état fictif après mélange et avant réaction) est non nulle.

Bilan de matière:

	<b>AgCl</b>	=	<b>Ag<sup>+</sup></b>	+	<b>Cl<sup>-</sup></b>
état initial	Excès		0		C <sub>0</sub>
<b>état d'équilibre</b>	<b>Excès</b>		<b>S'</b>		<b>C<sub>0</sub> + 2S'</b>

Loi d'action des masses : dans l'état d'équilibre,

$$S'(C_0 + s') = Ks$$

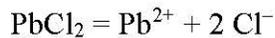
L'équation se résout exactement (polynôme de degré 2), mais on peut aussi noter comme que  $s \ll C_0$  et comme

$s' < s$  (effet d'ion commun) alors  $C_0 + s' \approx C_0$ , ce qui permet de simplifier le résultat en

$$s' \approx Ks/C_0 = 2,0 \cdot 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

**4.Chlorure de plomb dans une solution de NaCl :**

Bilan de matière :



	<b>AgCl</b>	=	<b>Ag<sup>+</sup></b>	+	<b>Cl<sup>-</sup></b>
état initial	Excès		0		C <sub>0</sub>
<b>état d'équilibre</b>	<b>Excès</b>		<b>S'</b>		<b>C<sub>0</sub> + 2S'</b>

Loi d'action des masses : dans l'état d'équilibre,

$$S'(C_0 + 2s')^2 = Ks.$$

Cette équation n'est pas possible à résoudre analytiquement (en fait elle l'est, mais les formules ne sont pas à connaître). Une résolution numérique donne

$$S' = 1,1 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

On vérifie bien que  $s' < s$  : on retrouve l'effet d'ion commun

### Exercice 02 : Précipitations compétitives :

On dispose d'une solution contenant les ions  $\text{Cl}^-$  et  $\text{I}^-$  à la même concentration  $C_0 = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  à laquelle on ajoute progressivement une solution de nitrate d'argent. Deux précipités peuvent apparaître,  $\text{AgCl}$  et  $\text{AgI}$ . Les précipitations sont dites compétitives. Elles sont successives si, au moment où la deuxième précipitation commence, la concentration restante du premier anion est inférieure à 1% de sa valeur initiale, et simultanées sinon.

Données :  $K_{\text{S}(\text{AgCl})} = 1,6 \cdot 10^{-10}$  et  $K_{\text{S}(\text{AgI})} = 7,9 \cdot 10^{-17}$ .

1 - Déterminer la concentration minimale en  $\text{Ag}^+$  à partir de laquelle se forme chaque précipité. En déduire celui qui apparaît le premier dans le bécher.

2 - Les précipitations sont-elles successives ou simultanées ?

### Solution Exercice 02 : Précipitations compétitives

La concentration  $[\text{Ag}^+]$  dans le bécher part de 0 et augmente progressivement, mais en particulier elle est « à la première goutte versée » inférieure au seuil de précipitation des deux précipités.

1 Calculons la concentration en  $\text{Ag}^+$  au tout début de la précipitation, c'est-à-dire lorsque l'équilibre vient d'être atteint mais que la concentration en  $\text{I}^-$  et  $\text{Cl}^-$  est encore quasiment égale à  $C_0$ . Au tout début de la précipitation de  $\text{AgCl}$ ,

$$K_{\text{S}(\text{AgCl})} = [\text{Ag}^+]_{\text{min,AgCl}} C_0 \quad \text{d'où} \quad [\text{Ag}^+]_{\text{min,AgCl}} = K_{\text{S}(\text{AgCl})} C_0 = 1,6 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

De même, au tout début de la précipitation de  $\text{AgI}$ ,

$$K_{\text{S}(\text{AgI})} = [\text{Ag}^+]_{\text{min,AgI}} C_0 \quad \text{d'où} \quad [\text{Ag}^+]_{\text{min,AgI}} = K_{\text{S}(\text{AgI})} C_0 = 7,9 \cdot 10^{-14} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

C'est donc le **précipité d'iodure d'argent** qui apparaît en premier.

2 Ici, les précipitations sont successives si lorsque la précipitation de  $\text{AgCl}$  commence ( $[\text{Ag}^+] = [\text{Ag}^+]_{\text{min,AgCl}}$ ) la concentration restante en ions  $\text{I}^-$  est inférieure à 1% de sa valeur initiale, c'est-à-dire inférieure à  $0,01C_0$ . Comme le solide  $\text{AgI}$  est bien sûr présent, alors à cet instant d'après la LAM

$$K_{\text{S}(\text{AgI})} = [\text{Ag}^+]_{\text{min,AgCl}} [\text{I}^-]_{\text{restant}} \quad \text{d'où} \quad [\text{I}^-]_{\text{restant}} = K_{\text{S}(\text{AgI})} / [\text{Ag}^+]_{\text{min,AgCl}} = 4,9 \cdot 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Comme  $[\Gamma]_{\text{restant}} < C_0/100$  alors **les deux précipitations sont successives.**

## V. LES COMPLEXES

### V.1 Définition

Un complexe noté  $L_nI$  est un édifice polyatomique constitué par une entité centrale I (un atome ou un ion positif) entouré de n espèces L (molécules ou des ions négatifs) appelées ligands ou coordinats. Exemples :  $Fe(H_2O)_6^{2+}$  ;  $Fe(H_2O)_6^{3+}$  ;  $Pt(NH_3)_2Cl_2$  ;  $Cu(NH_3)_4^+$  : mononucléaire (comportant qu'une seule entité centrale) ; complexe binucléaire. La liaison entre l'entité centrale et les ligands est d'origine électrostatique ; liaison de coordination (dative).

Le nombre de ligands attachés à l'entité centrale est appelé indice de coordination du complexe par exemple ; l'indice de coordination du fer dans le complexe  $Fe(H_2O)_6^{2+}$  est égale à 6. Des ligands qui ne sont liés à l'entité centrale que par une seule liaison sont dits monodentates, les autres sont des ligands polydentates (les chélates).

### V.2. Nomenclature des complexes :

#### - Atome central.

Les règles ci-dessous sont édictées par l'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry).

**Formules** : l'atome central est indiqué en premier M, puis, dans l'ordre, les ligands négatifs (La), neutres (Ln) et positifs (Lc) ; la formule est placée entre crochet  $[M(La)(Ln)(Lc)]$  charge.

**Noms** : l'atome central est nommé en dernier ; les ligands apparaissent dans l'ordre négatifs, neutres et positifs ou bien dans l'ordre alphabétique.

- Le nombre d'oxydation de l'atome central est indiqué par un chiffre romain pour bien accentuer son caractère formel : Fe(II) ou FeII.

- Lorsque le complexe est anionique, le nom de l'atome central est muni du suffixe -ate:

#### - Nom des ligands.

✓ Anions : ils reçoivent le suffixe « o » :

$H^+$	hydruro	$OH^-$	hydroxo	$OCN^-$	cynato
$O^{2-}$	oxo	$S^{2-}$	thio	$SCN^-$	thiocyanato

I <sup>-</sup>	iodo	HS <sup>-</sup>	mercapto	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	phosphato
Br <sup>-</sup>	bromo	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	carbonato	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	nitrate
Cl <sup>-</sup>	chloro	C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	oxalato	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	nitrite
F <sup>-</sup>	fluoro	O <sub>2</sub> <sup>2-</sup>	peroxo	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	sulfate
CN <sup>-</sup>	cyano	HO <sup>2-</sup>	hydrogénoperoxo	CH <sub>3</sub> O <sup>-</sup>	méthoxo
S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	thiosulfato	SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	sulfite	CH <sub>3</sub> S <sup>-</sup>	méthylthio

Molécules, cations : nom inchangé.

Exceptions : - Le nombre de ligands est indiqué par les préfixes di-, tri-, tétra-, penta-, hexa-, etc.

H<sub>2</sub>O : aqua ; NH<sub>3</sub> : ammine ; CO : carbonyle ; NO : nitrosyle.

La charge totale du complexe, encore appelée nombre d'EWING-BASSET. C'est la charge portée par l'ensemble de l'édifice. On la note après le crochet de fin, comme une charge d'un ion simple ou d'un ion complexe.

*Exemple:*

K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] : hexacyanoferrate(III) de potassium.

[Al(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>3+</sup> : ion hexaaquaaluminium (III)

[Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup> : ion tétraamminecuivre (II)

[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>4-</sup> : ion hexacyanoferrate (II)

[CuCl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> : ion tétrachlorocuprate (II).

[Fe(H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub>OH]<sup>2+</sup> : ion pentaquaahydroxofe (III)

[Cr(SCN)<sub>4</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> : ion tétrathiocyanatodiamminechromate (III)

[Fe(CO)<sub>5</sub>] : pentacarbonylfer (0)

[CrCl<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>]<sup>+</sup> : ion dichlorotétraaquadichrome (III)

### V.3. Formation de complexes en solution :

Soit un ion  $M$ , possédant des lacunes d'électrons, et un ligand  $L$ , molécule ou ion, supposons que  $M$  fixe  $n$  ligands  $L$  pour donner  $ML_n$  suivant l'équation globale :



Pour alléger l'écriture, nous omettons les charges de  $M$  et  $L$ .

Dans cet équilibre,  $M$  est un **accepteur** de ligands  $L$ ,  $ML_n$  est un **donneur** de ligands. Il existe une analogie entre le complexe  $ML_n$ , **donneur de ligands  $L$** , et le polyacide  $H_nA$ , **donneur de protons  $H^+$** .

Aussi peut-on, pour les complexes, définir un **couple accepteur donneur**,

par exemple :  $M / ML_n$ .

Cette équation peut être caractérisée par une constante d'équilibre, appelée **constante globale de formation du complexe** ou **constante de stabilité**, généralement notée  $\beta_n$ . Elle est telle que, à l'équilibre en solution aqueuse diluée :

$$\beta_n = K_f = \frac{[ML_n]}{[M][L]^n} = \text{constante globale de formation du complexe}$$

Constante globale de dissociation du complexe

Il s'agit de la constante d'équilibre associée à l'équilibre de dissociation du complexe :

$$ML_n = M + nL \quad K_d = \frac{[M][L]^n}{[ML_n]} = \frac{1}{K_f} = \text{Constante globale de dissociation du complexe}$$

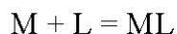
Comme pour les autres constantes d'équilibre, on travaille souvent en échelle log. On aura alors

$pK_d = -\log K_d = \log K_f$ . Toutes les constantes ne dépendent bien sûr que de la température.

Constantes de formation successives et constantes de dissociation successives

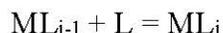
Soit une solution contenant l'atome (ou ion) central métallique. On ajout progressivement le ligand

$L$ . Il se forme successivement les complexes  $ML$ ,  $ML_1$  etc....



.....

.....



Pour chaque étape, on définit la constante d'équilibre suivante :

$$K_{d_i} = \frac{[ML_{i-1}][L]}{[ML_i]} = \frac{1}{K_{f_i}}$$
 Constantes de dissociation successive  
 O  $\Rightarrow$  simples entre les différentes constantes d'équilibre introduite :

$$pK_f = \sum_{i=1}^n pK_{f_i}$$

$$pK_d = \sum_{i=1}^n pK_{d_i}$$

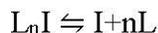
Le tableau ci-dessous donne quelque valeur de  $\beta_n$  pour divers complexes. Il faut noter que, très souvent,  $\beta_n \gg 1$ . On dit que la réaction de formation des complexes est **quantitative**, la réaction associée est totale.

#### V.4. Stabilité des complexes :

##### V.4.1 Constante de dissociation :

On désigne par la formule  $L_nI$  un complexe ; I est l'entité centrale entouré des n ligands L

En solution, on écrit l'équilibre de dissociation :



Auquel est associée la constante d'équilibre :

$$K_d = \frac{[I][L]^n}{[L_nI]} \quad pK_d = -\log K_d$$

$K_d$  : la constante de dissociation du complexe. Plus le complexe est stable, plus la constante  $K_d$  est petite et plus  $pK_d$  est grand. On utilise également la constante de formation  $K_f = 1/K_d$

##### Exemple :

Soit le complexe diammine argent (I) ;  $Ag(NH_3)_2^+$

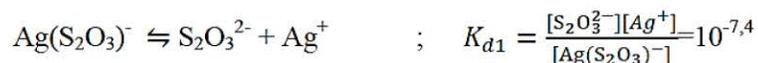
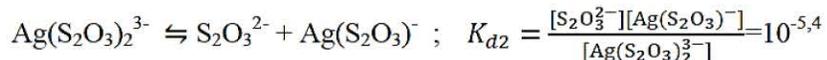
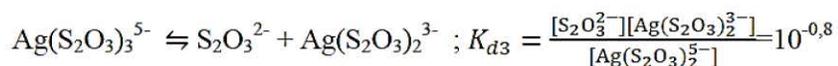
Equilibre de dissociation :  $Ag(NH_3)_2^+ \rightleftharpoons Ag^+ + 2NH_3$

$$K_d = \frac{[Ag^+][NH_3]^2}{[Ag(NH_3)_2^+]} \quad K_f = \frac{[Ag(NH_3)_2^+]}{[Ag^+][NH_3]^2}$$

Il existe une analogie formelle avec l'acido-basicité ;

Acide H <sub>n</sub> A	complexe L <sub>n</sub> I
Donneur de proton	donneur de ligands L
Polyacide complexe	polycoordoné
Acide faible	complexe stable
Base A <sup>n-</sup> avide de protons	entité centrale I avide de ligands
Couple acide/base	couple donneur/accepteur de ligands
pH=-log[H <sup>+</sup> ]	pL=-logL
constante d'acidité K <sub>a</sub>	constante de dissociation K <sub>d</sub>

En fait, très souvent, il faut envisager des réactions de dissociation successives ; par exemple, L'ion argent Ag<sup>+</sup> donne avec le ligand thiosulfate S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup> trois complexes successifs auxquels correspondent trois constantes de dissociation successives :



Notons que l'ordre des indices affectés aux constantes de dissociation est l'inverse de l'ordre des indices affectés aux constantes successives d'acidité (K<sub>d3</sub> correspondrait à K<sub>a1</sub>). Pour les complexes, l'indice i de la constante de dissociation K<sub>di</sub> correspond au nombre de ligands portés par le complexe envisagé. Enfin la constante de dissociation K<sub>d</sub> définie ci-dessus

Vérifie : 
$$K_d = \frac{[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]^3[\text{Ag}^+]}{[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_3^{5-}]} = K_{d1} \cdot K_{d2} \cdot K_{d3}$$

### V.5. Effet de potentiel sur la complexation :

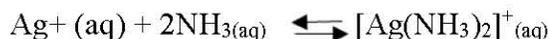
Une autre façon de modifier la concentration d'une espèce, qu'elle soit oxydante ou réductrice, consiste à introduire une espèce complexante dans le milieu.

Exemple, l'action du ligand ammoniac  $\text{NH}_3$  sur des ions tel que  $\text{Ag}^+$  (formation du complexe  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ ).

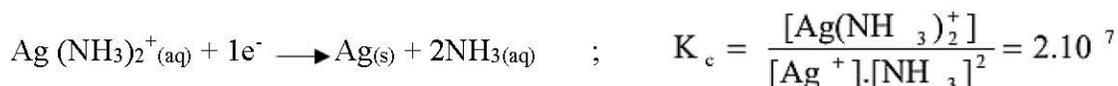
Considérant la demi-réaction redox :  $\text{Ag}^+(\text{aq}) + 1 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{s})$  avec  $E^\circ_{(\text{Ag}^+/\text{Ag})} = 0,8 \text{ V}$

Le potentiel redox s'écrit :  $E = E^\circ_{(\text{Ag}^+/\text{Ag})} + \frac{0,06}{1} \log \frac{[\text{Ag}^+]}{[\text{Ag}]}$   $[\text{Ag}]_{\text{s}} = 1$ .

L'addition de  $\text{NH}_3$  (ligand) entraîne une consommation des ions  $\text{Ag}^+$ , oxydant du couple, par la réaction de complexation quantitative d'équation :



Ainsi, la concentration en  $\text{Ag}^+$  diminue en même temps que le potentiel  $E \rightleftharpoons$  le pouvoir oxydant de  $\text{Ag}^+$  diminue. Dans ces conditions, on peut travailler avec le couple  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ / \text{Ag}$  de la demi-réaction :



Dans ce cas, la relation de Nernst s'écrit :

$$E = E^\circ_{(\text{Ag}^+/\text{Ag})} + \frac{0,06}{1} \log [\text{Ag}^+] = E^\circ_{(\text{Ag}^+/\text{Ag})} + \frac{0,06}{1} \log \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{K_c \cdot [\text{NH}_3]^2}$$

$$E = E^\circ_{(\text{Ag}^+/\text{Ag})} - 0,06 \log K_c + 0,06 \log \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{NH}_3]^2}$$

On pose  $E^\circ_{(\text{Ag}^+/\text{Ag})} \equiv E^\circ_{([\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+/\text{Ag})} = E^\circ_{(\text{Ag}^+/\text{Ag})} - 0,06 \log K_c$  qui correspond au potentiel de référence apparent du couple  $\text{Ag}^+ / \text{Ag}$  en présence du ligand  $\text{NH}_3$  et il correspond au couple  $(\text{Ag}^+ (\text{NH}_3)_2^+ / \text{Ag})$  Donc :

$$E^\circ_{([\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+/\text{Ag})} = 0,8 - 0,06 \log 2.10^7 = 0,36 \text{ V}$$

Il en résulte que le potentiel de référence  $E^\circ$  (0,8 V à 0,36 V) diminue lorsque les ions  $\text{Ag}^+$  sont complexés par le ligand  $\text{NH}_3$ .

## V.6. Effet du pH sur les complexes :

- Concerne le complexe dont le coordinaat est une base conjuguée d'un acide faible
  - ✓ Coordinaat susceptible de capter des ions hydroxonium  $\text{H}_3\text{O}^+$
  - ✓ Coordinaat pouvant exister sous différentes formes  $\text{HL}$ ,  $\text{H}_2\text{L}$ , ...  $\text{H}_i\text{L}$
- Si le coordinaat est une base conjuguée d'un acide fort  $\rightarrow$  le pH n'a aucune influence.
- **Exemple 1** : Stabilité de  $[\text{Fe}^{2+}]$  en fonction du pH

1- Solution aqueuse de  $[\text{FeF}]^{2+}$  a une concentration C.



$$K_s = [\text{FeF}^{2+}] / [\text{Fe}^{3+}] [\text{F}^-] = 10^{5.2}$$

3- On ajoute de l'acide HCl (en negligant la variation du volume).

$$K'_s = K_s / \alpha_{\text{Fe}} \cdot \alpha_{\text{F}}$$

$$\alpha_{\text{Fe}} = [\text{Fe}'] / [\text{Fe}^{3+}]$$

et

$$\alpha_{\text{F}} = [\text{F}'] / [\text{F}^-]$$

$\text{Fe}^{3+}$  ne participe à aucune equilibre acido-basique



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

$$[\text{Fe}'] = [\text{Fe}^{3+}]$$

$$[\text{F}'] = [\text{F}^-] + [\text{HF}]$$

$$\alpha_{\text{Fe}} = 1$$

$$\alpha_{\text{F}} = 1 + [\text{H}_3\text{O}^+] / K_a$$

$$K'_s = K_s / \alpha_{\text{Fe}} \cdot \alpha_{\text{F}} \quad \longrightarrow \quad K'_s = K_s / (1 + [\text{H}_3\text{O}^+] / K_a)$$

### Exercices:

#### Exercice 01 :

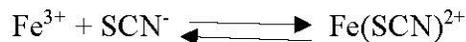
Complexation des ions Fe III : déplacement de complexe

Le complexe de constante de formation  $K_f$  la plus élevée, déplace les autres complexes

On réalise une solution contenant initialement des ions ferriques à  $10^{-3} \text{ molL}^{-1}$  et des ions thiocyanate à  $0,1 \text{ molL}^{-1}$ .  $K_{d1} = 0,01$  pour  $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$ . (couleur rouge)

1. Quelles sont les concentrations finales de  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{SCN}^-$ ,  $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$
2. Quelle quantité minimale de NaF faut il ajouter à 10 mL de la solution initiale pour faire disparaître totalement la coloration rouge.  $K_{d2} = 10^{-5.5}$  pour  $[\text{FeF}]^{2+}$ . (incolore).

#### Solution d'exercice 01 :



$$K_{f1} = 100 = \text{Fe}(\text{SCN})^{2+} / ([\text{Fe}^{3+}][\text{SCN}^-]) \quad (1)$$

initialement  $[\text{Fe}^{3+}] = 10^{-3}$  ;  $[\text{SCN}^-] = 0,1 \text{ molL}^{-1}$  grand excès

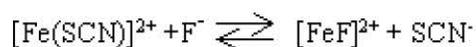
pratiquement tous les ions  $\text{Fe}^{3+}$  sont complexés

$$\text{Fe}(\text{SCN})^{2+} \text{ voisin } 10^{-3} \text{ molL}^{-1} .$$

$$[\text{SCN}^-] = 0,1 \cdot 10^{-3} = 9,9 \cdot 10^{-2} \text{ molL}^{-1} .$$

d'après (1)  $[\text{Fe}^{3+}] = 10^{-4} \text{ molL}^{-1}$  . approximation valable

Le complexe  $[\text{FeF}]^{2+}$  ayant une constante de formation 1000 fois supérieure à celle de  $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$  il va y avoir échange de ligand et la coloration rouge disparaît.



$$K = \frac{[\text{FeF}]^{2+} [\text{SCN}^-]}{[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+} [\text{F}^-]} = \frac{Kf_2}{Kf_1} = 3160$$

à la limite :  $[\text{FeF}]^{2+} = 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$  ;  $[\text{SCN}^-] = 0,1 \text{ molL}^{-1}$

$$\text{Fe}(\text{SCN})^{2+} = 3 \cdot 10^{-6} \text{ molL}^{-1}$$

$$\text{d'où } [\text{F}^-]_{\text{libre}} = 10^{-2} \text{ molL}^{-1}$$

$$\text{d'où } [\text{F}^-]_{\text{total}} = [\text{F}^-]_{\text{libre}} + [\text{FeF}]^{2+} = 1,1 \cdot 10^{-2} \text{ molL}^{-1}$$

soit  $1,1 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$  de NaF dans 10 mL

**Exercice 2:** complexes de l'ion  $\text{Ag}^+$  dans 1 L d'eau on met en solution, 0,05 mol  $\text{AgNO}_3$ , 0,05 mol  $\text{NH}_3$  et 2 mol  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ . On mesure alors :  $[\text{Ag}^+] = 0,018$  ;  $[\text{NH}_3] = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ molL}^{-1}$ .

1. Calculer les concentrations des espèces présentes en solution
2. Calculer  $K_d$  de  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+$ .
3. Dans 1 L d'eau on met en solution,  $10^{-3} \text{ mol}$   $\text{AgNO}_3$  et 2 mol  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ . Quel est le pH et que vaut le  $\text{pK}_a$  du couple  $(\text{NH}_4^+, \text{Ag}^+) / [\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+$

$$\text{pK}_d \text{ de } [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ = 7,2 ; \text{pK}_a (\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) = 9,2.$$

**Solution d'exercice 02:**

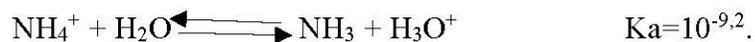
$$1- [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ = [\text{NH}_3]^2 [\text{Ag}^+] / 10^{-7,2} = 0,0178 \text{ molL}^{-1}.$$

bilan de l'argent :  $[Ag(NH_3)_2]^+ + [Ag(NH_3)]^+ + [Ag^+] = 0,05$

d'où  $[Ag(NH_3)]^+ = 0,0142 \text{ molL}^{-1}$ .

$$4- K_d = [Ag^+] [NH_3] / [Ag(NH_3)]^+ = 3,17 \cdot 10^{-4} .$$

Deux réactions sont susceptibles de se produire



$$K'a = 10^{-9,2} / 3,17 \cdot 10^{-4} = 2 \cdot 10^{-6} . \text{ pK'a} = 5,7$$

5- Bilan des ions hydronium formés dans ces deux réactions

$$[H_3O^+] = [NH_3] + [Ag(NH_3)]^+$$

$$[H_3O^+] = 10^{-9,2} [NH_4^+] / [H_3O^+] + 2 \cdot 10^{-6} [NH_4^+] [Ag^+] / [H_3O^+]$$

d'où  $[H_3O^+] = 7,2 \cdot 10^{-5} \text{ molL}^{-1}$ .  $\text{pH} = 4,14$

**Références :**

1. Chimie en solution aqueuse, Auteur : Alain Perche, Severine Canciani, Michel Carlier, Isabelle Müller : Université Lille1 – 2002.
2. Chimie en solution aqueuse, Auteur : Jean-Pierre Rabine : Université de Nice Sophia-Antipolis – 2002.
3. Cours et exercices de chimie des solutions, Nabila Aliouane-Zaidi, université Bejaia, 2015/2016.
4. Cours de chimie en solutions, Mohammed Hadj Youcef, université d'Oran, 2015/2016.