

## **Généralités**

### ***I - Solutions aqueuses***

- 1) Dissolution moléculaire et dissolution ionique
- 2) Electrolytes forts et faibles
- 3) Différentes expressions de la concentration :
- 4) Préparation d'une solution

### ***II - Réactions Acido-Basiques***

- 1) Notion d'acide et de Base (théorie de BRÖNSTED)
- 2) Force des acides et des bases
- 3) Calcul de pH des solutions aqueuses
- 4) Solution tampon
- 5) Dosages Acido-basiques - Courbes de neutralisations

### ***III - Réactions d'Oxydo-Réduction***

- 1) Notion du Degré d'oxydation
- 2) Définitions
- 3) Potentiel d'oxydoréduction
- 4) Réaction d'oxydoréduction
- 5) Piles électrochimiques
- 6) Dosage d'oxydo-réduction

## CHIMIE DES SOLUTIONS

### INTRODUCTION

La **chimie des solutions** est la branche de la chimie qui s'intéresse à toutes les réactions en solution.

La **chimie des solutions** englobe un grand nombre de thèmes dont l'intérêt est le plus souvent le **dosage** d'un composé en milieu liquide. On s'intéressera dans le cadre de ce cours uniquement aux **solutions aqueuses**.

En chimie plusieurs réactions peuvent être possibles, on est souvent amené à faire le choix des plus plausibles, de calculer des concentrations des espèces en solution, ce qui constitue les bases fondamentales des techniques de chimie analytique.

Par ailleurs, la plupart des liquides ne sont pas des corps purs constitués d'une seule espèce chimique mais des **mélanges**. Suivant la composition de ces mélanges, on les appellera « mélanges » ou « solutions » : si l'un des constituants du mélange est en gros excès par rapport à tous les autres composants de ce mélange, alors il s'agit d'une **solution** ; l'espèce chimique en excès s'appelle le **solvant** et toutes les autres espèces présentes sont des **solutés**.

Les étudiants seront alors capables :

- D'écrire les réactions susceptibles de se produire dans une solution aqueuse.
- D'identifier les différentes espèces en solution et calculer leurs concentrations respectives.
- De doser ces espèces.

Les buts visés sont :

→ Connaître la chimie des **acides** et des **bases** qui est essentielle pour comprendre le fonctionnement de nombreuses réactions chimiques. On utilisera une définition classique des acides et des bases, qui fait jouer à **l'eau** un rôle important dans la chimie acide-base. On introduit ensuite le concept de **pH**, qui est une mesure commode de l'acidité d'une solution. On montrera ce qui amène à distinguer, parmi les acides, des **acides dits faibles** et d'autres dits **forts**, de même pour les bases. Le thème central est le **calcul du pH** d'une solution **en fonction de la concentration** en acide ou en base.

→ Aborder les réactions **d'oxydo-réductions** qui sont une autre grande classe des réactions chimiques qui mettent en jeu le **transfert d'électrons**. En effet, le fonctionnement d'une pile électrochimique, l'obtention industrielle de certains composés minéraux tel que la soude ou le zinc, la corrosion des métaux...sont des exemples de réactions d'oxydoréduction.

→ Définir la **complexation** et la **solubilité** d'un soluté. Il s'agira de donner quelques généralités sur les **Réactions de complexations**, en particulier les complexes des métaux de transition qui sont des molécules constituées d'un ou de plusieurs centre(s) métallique(s) (Ti, Fe, Ni, etc.) lié(s) à un certain nombre de « ligands », et les **Réactions de dissolution-précipitation** ce qui revient à l'étude **d'un équilibre hétérogène entre une phase solide d'un composé peu soluble dans l'eau et une phase liquide contenant les ions dissouts du composé**. On définit en particulier, entre autres, la **solubilité** d'un soluté et le produit de solubilité.

## CHAPITRE 1 : LES REACTIONS ACIDO-BASIQUES

### I-NOTIONS FONDAMENTALES

#### 1-Rappels de quelques définitions en chimie des solutions

**Solution :** Mélange **homogène** de deux ou plusieurs espèces chimiques pures (sans qu'il y ait de réaction chimique), en phase gazeuse, liquide ou solide.

**Solvant :** C'est un milieu dispersant ; qui est présent en plus grande quantité et qui se trouve dans le même état physique que la solution. C'est en général, le liquide dans lequel se fait la solution.

**Soluté :** C'est le corps dissous (dispersé) dans le solvant ; peut-être un solide (sucre, sel...), un liquide (HCl) ou un gaz (O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>)

Lorsque le *solvant* utilisé est de l'eau, on appelle cette solution une solution aqueuse.

→ **Solutions électrolytiques :** c'est une solution qui permet le passage d'un **courant électrique** car elle contient des ions mobiles qui assurent le passage du courant.

Les ions transportent une charge électrique à travers la solution ; les **anions** (-) sont attirés vers l'**anode**, et les **cations** (+) sont attirés vers la **cathode**.

#### Les types d'électrolytes

- **Electrolyte fort :** soluté qui se dissocie complètement sous forme d'ions en solution.



- **Electrolyte faible :** soluté qui est partiellement ionisé ou dissocié en solution.



- **Non - électrolyte :** soluté qui ne se dissocie pas, ou très faiblement, en ions en solution. Il reste majoritairement sous forme moléculaire.

→ **Solvation :** Soit un électrolyte fort (ex : NaCl) complètement dissocié par l'eau. Les ions Cl<sup>-</sup><sub>aq</sub> et Na<sup>+</sup><sub>aq</sub> en solution sont entourés par des molécules de solvant, c'est le phénomène de solvation.

→ **Solide ionique :** il est constitué d'anions et de cations d'électronégativité très différentes, régulièrement disposés dans l'espace.

**Exemple :** le sel de table : chlorure de sodium NaCl : Na<sup>+</sup>,Cl<sup>-</sup>.

L'ensemble est électriquement neutre.

→ **Molécule polaire**

#### a) Molécule de chlorure d'hydrogène

Dans la molécule de chlorure d'hydrogène **HCl**, l'atome de chlore et l'atome d'hydrogène mettent en commun un doublet d'électrons constituant ainsi une liaison covalente entre eux. Mais ce partage n'est pas symétrique. D'où l'apparition d'une charge partielle sur les atomes +δe et -δe.



#### b) Molécule d'eau

- Une **liaison** entre deux atomes est **polarisée** si ces deux atomes ont des électronégativités différentes.

- Une **molécule** dont les barycentres des charges positives et négatives ne sont pas confondus est **polaire, si non elle est non polaire**.

**Exemples :** H<sub>2</sub>O est polaire et CO<sub>2</sub> est non polaire (molécule symétrique).

## 2 - La concentration

Soit un soluté X présent dans une solution, on peut définir sa concentration dans la solution en par différentes relations :

- **La concentration molaire C ou molarité M** : C'est le rapport de la quantité de matière n de X (en mole) contenue dans un certain volume V de solution, exprimé en litre (litre). La concentration molaire ou molarité a pour unité la mol/L. Elle est donnée par la formule suivante :

$$C = \frac{n \text{ (mol)}}{V \text{ (L)}} \text{ avec } n = \frac{m}{M} \text{ (mol)}$$

**Exemple** : La concentration molaire C en éthanol C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O (m = 9,36 g) dans 0,1 litre.

Dans un premier temps on calcule la quantité de matière d'éthanol que représente m = 9,36 g. Il faut donc calculer la masse molaire moléculaire de l'éthanol :

La masse molaire M est :  $M(\text{C}_2\text{H}_6\text{O}) = 2.M_C + 6.M_H + M_O = 2 \times 12 + 6 + 16 = 46 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

- **La concentration massique C'** : C'est le rapport de la masse de composé X contenu dans un certain volume de solution. La masse est exprimée en kg ou en g et le volume est en L. (1 L = 1 dm<sup>3</sup> et 1 ml = 1 cm<sup>3</sup>) (1L=1kg pour l'eau car  $\rho = 1 \text{ g/cm}^3$ ).

$$C' = \frac{m \text{ (g)}}{V \text{ (L)}}$$

- **La molalité (M)** : exprime la quantité de soluté contenue dans 1 kg de solvant.

$$M = \frac{\text{Nombre de moles de soluté}}{\text{Masse du solvant (Kg)}}$$

- **La normalité N** : exprime le nombre d'équivalents-grammes de soluté par litre de solution. L'équivalent-gramme est la quantité de substance comprenant une mole des entités considérées. Elle dépendra de la nature de la réaction utilisée. C'est le nombre de mole d'équivalents P de : (H<sup>+</sup>) ou (OH<sup>-</sup>) pour une réaction acido/basique et le nombre d'équivalents d'électrons pour une réaction d'oxydo/réduction.

$$N = \frac{n \text{ (mol d'équivalents de soluté)}}{V \text{ (L)}}$$

N est liée à la concentration par la relation :  $N = P \times C$

**Exemples** : pour un monoacide HCl → H<sup>+</sup> + Cl<sup>-</sup> ; P = 1 car HCl libère 1H<sup>+</sup> et N = 1.C.

**Pour une dibase** : Ca(OH)<sub>2</sub> → Ca<sup>2+</sup> + 2 OH<sup>-</sup> ; P = 2 car Ca(OH)<sub>2</sub> libère 2OH<sup>-</sup> donc N = 2.M.

MnO<sub>4</sub><sup>-</sup> + 8H<sup>+</sup> + 5e<sup>-</sup> → Mn<sup>2+</sup> + H<sub>2</sub>O ; P = 5 ; MnO<sub>4</sub><sup>-</sup> met en jeu 5 e<sup>-</sup> donc N = 5 M car

## 3 - Calcul du titre d'une solution.

Il est important de savoir exprimer le **titre** (c'est à dire la **concentration**) d'une solution. Pour cela, il est indispensable de savoir convertir des quantités de matière en masses (et inversement) ou de savoir calculer la masse d'un certain volume de solution.

### a) Exemple de calcul du titre d'une solution

Soit une solution aqueuse de nitrate de sodium NaNO<sub>3</sub> de concentration molaire C = 1,05 mol.l<sup>-1</sup>.

Déterminez sa concentration massique : C<sub>m</sub>, son pourcentage p(%) en masse et la fraction molaire X<sub>Na</sub> et X<sub>NO<sub>3</sub></sub> ; des ions constituants NaNO<sub>3</sub>. (Le nitrate de sodium se dissocie totalement en ions nitrate NO<sub>3</sub><sup>-</sup> et sodiumNa<sup>+</sup> dans l'eau)

**Données** : Masses molaires atomiques de : Na = 23,0 g mol<sup>-1</sup> ; N = 14,0 g mol<sup>-1</sup> ; O = 16,0 g mol<sup>-1</sup>  
<sup>1</sup> masse volumique de la solution = 1,025 kg.l<sup>-1</sup>

Réponse :  $C_m = 89,25 \text{ g.l}^{-1}$        $p(\%) = 8,7 \%$        $X_{\text{Na}} = X_{\text{NO}_3} = 50 \%$

### b) Dilution, mélange de plusieurs solutions.

On appelle **dilution** le fait de diminuer la valeur de la concentration d'un constituant X d'une solution en ajoutant à cette solution soit un certain volume de solvant pur, soit une certaine quantité d'une autre solution moins concentrée en X. La nouvelle concentration molaire du composé X s'obtiendra en additionnant les quantités de matières de X et en divisant par le volume total de la nouvelle solution.

En première approximation, ce volume total est très proche de la somme  $V_1 + V_2$  et la nouvelle concentration  $C_f$  vaut :

$$C_f = \frac{C_1V_1 + C_2V_2}{V_1 + V_2}$$

#### Exemple :

On mélange 500 ml d'une solution d'acide sulfurique à la concentration  $C = 1 \text{ mol.l}^{-1}$  et 350 ml d'une solution d'acide sulfurique à la concentration de  $0,45 \text{ mol.l}^{-1}$ .

Quelle est la concentration de la solution obtenue ?

Réponse :  $C_f = \frac{1 \times 500 + 0,45 \times 350}{500 + 350}$       Donc :  $C_f = 0,77 \text{ mol.l}^{-1}$

## 4- Préparations des solutions (toujours utiles en TP)

### a) Préparation d'une solution par dissolution d'un composé solide.

**Exemple :** Préparer un volume  $V$  de solution de concentration  $C$  d'un composé X (solide).

- Calculer la masse  $m$  du composé X à dissoudre dans le volume  $V$  de la fiole.

La masse  $m$  à dissoudre vaut :  $m = M_x \cdot C \cdot V$  où  $M_x$  est la masse molaire du composé X.

- Introduire la masse calculée dans la fiole de volume  $V$ , et agiter la solution.

### b) Préparation d'une solution par dilution d'une solution de concentration connue.

- **Objectifs :**

Préparer un volume  $V$  de solution d'un composé X à la concentration  $C$  par dilution d'une solution de X à la concentration  $C_0$  connue et supérieure à  $C$ .

On appellera « *solution mère* » cette solution plus concentrée à partir de laquelle on va préparer la nouvelle solution dite « *solution diluée* » moins concentrée que la solution mère.

- **Choix et calculs préliminaires :**

Calculons le volume  $V_0$  de la solution mère de concentration  $C_0$  à introduire dans la fiole.

On sait que :  $C_0 \cdot V_0 = C \cdot V$  ( le nombre de mole est le même  $n_0 = n$  ) d'où  $V_0 = \frac{C \cdot V}{C_0}$

### c) Préparation d'une solution par dilution d'une solution commerciale très concentrée

- **Objectifs :**

Préparer un volume  $V$  de solution d'un composé X à la concentration  $C$  par dilution d'une solution commerciale de X. Les indications apparaissant sur l'étiquette de la bouteille contenant la solution commerciale sont la densité  $d$  de la solution, et le pourcentage en masse  $P$  (%) produit X.

- La densité  $d$  est le rapport de la masse volumique de la solution à la masse volumique de l'eau.

$$d(\text{solution}) = \rho(\text{sol})/\rho(\text{eau}) \quad \text{et} \quad \rho(\text{sol}) = m(\text{sol})/V(\text{sol}) \quad (\text{unité : g/L})$$

**Exemple :**

Calcul du volume  $V_0$  de la solution commerciale à introduire dans la fiole :  $V_0 = \frac{C.V.100.M_X}{P.d_{\text{eau}}}$

Expression dans laquelle  $C$  est en mol.  $L^{-1}$ ,  $V$  et  $V_0$  en ml,  $M_X$  la masse molaire de  $X$  en  $g. mol^{-1}$  et  $\rho_{\text{eau}}$  la masse volumique de l'eau = 1000  $g/L$ .

Soit à préparer, par exemple, 200 ml de solution d'acide chlorhydrique (HCl) à 0,50 mol.l par dilution d'une solution commerciale de densité  $d = 1,16$  et dont le pourcentage en masse  $P$  est 37%.

(On appliquera la relation ci-dessus avec  $M_X = M_{\text{HCl}} = 36,5 g.mol^{-1}$ ,  $\rho_{\text{eau}} = 1000 g.l^{-1}$ ,  $d = 1,16$ ,  $C = 0,50 mol.l^{-1}$  et  $V = 200 ml$ ).

$$V_0 = \frac{0,5 \times 200 \times 100 \times 36,5}{37 \times 1,16 \times 1000} = 8,50 \text{ ml}$$

### 5) Pourcentage ou Fraction molaire (X) :

La fraction molaire du soluté est le rapport du nombre de moles de soluté par le nombre de moles de la solution  $n(\text{solution})$  avec  $n(\text{solution}) = n(\text{solvant}) + n(\text{soluté})$ .

$$x(X) = \frac{n(X)}{n_{\text{sol}}}$$

**Exemple :** Calculer la fraction molaire de la glycine dans une solution aqueuse de molalité 14 mol/kg. D'après l'expression de la molalité on peut dire qu'un kilogramme d'eau contient 14 mol de glycine. On calcul d'abord la quantité de matière d'eau contenue dans un kilogramme :

$$n(H_2O) = \frac{m(H_2O)}{M(H_2O)} = \frac{1000}{18}$$

$$n(H_2O) = 55,55 \text{ mol}$$

$$x(H_2O) = \frac{n(H_2O)}{n(H_2O) + n(\text{glycine})}$$

$$x(H_2O) = \frac{55,55}{55,55 + 14} = 0,8$$

$$x(\text{glycine}) = \frac{n(\text{glycine})}{n(H_2O) + n(\text{glycine})}$$

$$x(\text{glycine}) = \frac{14}{69,55} = 0,2$$

### 6) Coefficient de dissociation $\alpha$ et sa dépendance avec la concentration

Le coefficient de dissociation  $\alpha$  d'un composé chimique est défini par :

$$\alpha = \frac{\text{nombre de mole dissocié}}{\text{nombre de mole initial}} = \frac{x}{n_0}$$

Il décrit l'état d'avancement à l'équilibre des réactions chimiques.  $\alpha$  est un nombre sans dimension compris entre 0 et 1 : Si  $\alpha = 1 \Rightarrow$  Réaction totale.

**Exemple :** Dissociation d'un acide faible AH de concentration initiale  $C_0$  peut donc s'écrire :

	$HA + H_2O \rightleftharpoons A^- + H_3O^+$	
t initial	$n_0$	$0 \quad 0$
t Après dissociation	$n_0 - x$	$x \quad x$ avec : $x = \alpha n_0$ : nombre de moles qui réagit
	$n_0 - \alpha n_0$	$\alpha n_0 \quad \alpha n_0$
ou encore	$C_0 - \alpha C_0$	$\alpha C_0 \quad \alpha C_0$ à volume constant de la solution

## II : LES REACTIONS ACIDO-BASIQUES

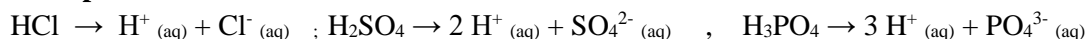
### I- Historique des notions d'acide et de base.

#### 1) Théorie d'ARRHENIUS. (1859-1927)

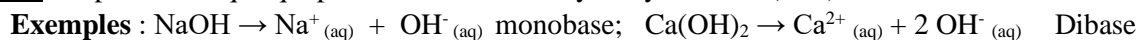
En 1886, Arrhenius (Suédois) donne les définitions suivantes pour un acide et une base en solution :

**Acide** : Espèce chimique qui peut libérer des ions hydrogène,  $H^+$ .

**Exemples** :



**Base** : Espèce chimique qui peut libérer des ions hydroxydes,  $OH^-$  ( $OH^-$ )



- ✓ Pour Arrhenius, les bases sont toujours des hydroxydes, alors qu'il peut en exister d'autres. (exemple :  $NH_3$ )
- ✓ Dans l'eau, un proton,  $H^+_{(aq)}$ , en réalité va s'associer avec une molécule d'eau pour former l'ion hydronium,  $H_3O^+_{(aq)}$ . On utilise  $H^+_{(aq)}$  ou  $H_3O^+_{(aq)}$  indifféremment :

$H^+_{(aq)}$  est plus commode et  $H_3O^+_{(aq)}$  est plus réaliste

L'ionisation d'un acide peut donc être écrite de deux façons :

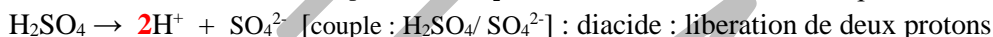


## 2) Acides/bases de BRONSTED (1879–1947) et LOWRY (1874–1936)

En 1923 BRONSTED (BROENSTEDT) (Suédois) et LOWRY (Anglais) ont énoncé chacun de son côté, une **théorie** très **importante** pour le **calcul** des **pH**. Elle est valable pour tous les solvants.

→ **Un acide** est une espèce (molécule ou ion) susceptible de céder un ou plusieurs protons ( $H^+$ ) : un **acide** est un **donneur** de protons.

**Exemples** :



→ **Une base** est une espèce (molécule ou ion) susceptible de capter un ou plusieurs protons.

**Exemples** :



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.

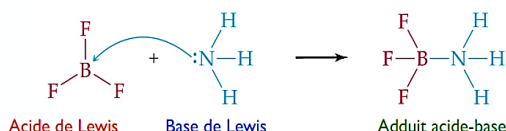
## 3) L'acido-basicité selon LEWIS (1875-1946)

Presque à la même époque (vers 1923) que les auteurs précédents (Bronsted et Lowry), Lewis (Américain) proposa une définition des acides et bases beaucoup plus générale :

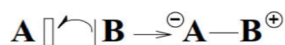
- L'acide de Lewis est un **accepteur d'électrons** et la base un **donneur d'électrons**.
- L'acide de Lewis est une entité chimique ayant une case quantique vide qui peut recevoir un doublet électronique.

**Exemple** :  $_5BF_3$  et  $_7NH_3$ .

Le bore à l'état excité a 3 électrons célibataire sur sa couche de valence et une case quantique vide, qui peut recevoir un doublet électronique.  $BF_3$  est donc un acide de Lewis par rapport au bore. L'azote dans la molécule  $NH_3$  possède un doublet électronique libre qu'il peut céder au bore, donc c'est une base de Lewis. La molécule formée est la suivante :



Un acide de Lewis A reçoit grâce à sa vacance électronique un doublet venant d'une base de Lewis B par la liaison **dative**.



### Remarques

- Le proton n'a plus de rôle particulier.
- Par contre la définition des acides par Lewis est beaucoup plus générale, puisqu'elle englobe toute espèce comportant une case (ou orbitale) vide dans ces conditions  $H^+$  est lui-même un acide.

L'acide de Lewis est souvent un cation métallique et la base est un anion ou une base de Bronsted.

### Les chapitres suivants se basent essentiellement sur la définition de BRONSTED

## III - Equilibres acido-basiques en milieu aqueux

### 1) Notion de couple Acide/Base

- Une espèce chimique A possédant une liaison A - H polarisée (A étant plus électronégatif que H) est capable de céder un proton  $H^+$ . Elle est appelée **acide** et est notée **AH**.
- Une espèce chimique possédant un doublet non liant est capable de capter un proton  $H^+$  est appelée **base** et est notée  $A^-$ .
- À tout acide AH correspond une base  $A^-$  dite base conjuguée (et réciproquement). L'ensemble des deux composés constituent un **couple acido-basique** noté **AH/  $A^-$** .
- Une demi-équation acido-basique traduit l'échange formel de protons entre les deux **AH** et  $A^-$ .

Un couple acide/base est constitué d'un acide HA et d'une base conjuguée  $A^-$ . En solution dans l'eau, ils sont reliés par l'équation :



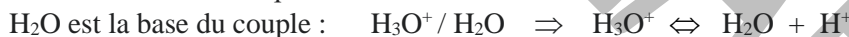
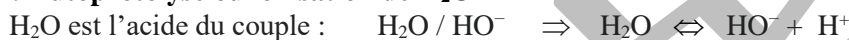
De la même manière on définit une base B et son acide conjugué  $HB^+$  en solution dans l'eau :



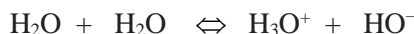
**Exemples de couples:**  $CH_3CO_2H / CH_3CO_2^-$        $NH_4^+ / NH_3$        $C_2H_5CO_2H / C_2H_5CO_2^-$

*Certains composés peuvent se comporter à la fois comme un acide ou comme une base, ils sont dits : amphotères ou ampholytes.*

→ **Exemple : Autoprotolyse ou ionisation de  $H_2O$**



La réaction bilan d'autoprotolyse de l'eau est :



Cette réaction est caractérisée par une constante d'équilibre  $K_e$ , appelée le produit ionique de l'eau, qui dépend uniquement de la température. Elle est définie par :

$$K_e = [H_3O^+][OH^-] = 10^{-14} \quad \text{à } T = 25^\circ C$$

$$K_e = [H_3O^+][OH^-] = 1,2 \cdot 10^{-15} \quad \text{à } T = 0^\circ C$$

### 2) La réaction acide base

C'est une réaction qui met en jeu un transfert de  $H^+$  (proton) entre deux couples Acides-Bases. Les ions  $H^+$  n'apparaissent plus dans l'équation-bilan.





**Acide<sub>1</sub> + Base<sub>2</sub> ⇌ Base<sub>1</sub> + Acide<sub>2</sub> : c'est l'équation bilan**



L'équation bilan est :  $\text{NH}_4^+(\text{aq}) + \text{HO}^-(\text{aq}) \Leftrightarrow \text{NH}_3(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ .

### 3) Milieu acide, milieu basique

a) **Dissociation d'un acide HA dans l'eau :**  $\text{HA} + \text{H}_2\text{O} \Leftrightarrow \text{A}^- + \text{H}_3\text{O}^+$

=> Une solution est **acide** si :  $[\text{H}_3\text{O}^+] > [\text{OH}^-]$ .

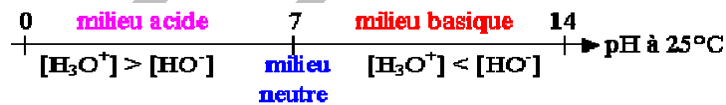
**Exemple :**  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} \Rightarrow [\text{OH}^-] = \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{10^{-14}}{10^{-3}} = 10^{-11} \text{ mol.L}^{-1}$

b) **Dissociation d'une base B dans l'eau :**  $\text{B} + \text{H}_3\text{O}^+ \Leftrightarrow \text{HB}^+ + \text{HO}^-$

=> Une solution est **basique** si :  $[\text{H}_3\text{O}^+] < [\text{OH}^-]$ .

**Exemple:**  $[\text{OH}^-] = 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1} \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_e}{[\text{OH}^-]} = \frac{10^{-14}}{10^{-4}} = 10^{-10} \text{ mol.L}^{-1}$

#### Echelle d'acidité et pH



Cette échelle basée sur la **concentration en ions H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>** n'est pas très pratique, car les concentrations peuvent varier de 10<sup>-14</sup> à 1. Une autre échelle a été mise en place pour pouvoir comparer plus facilement l'acidité, il s'agit de **l'échelle de pH**.

### 4) Mesure de l'acidité - Notion de pH (potentiel à hydrogène)

Le **pH** d'une solution « **potentiel Hydrogène** » est défini par la relation :

$$\mathbf{pH = - \log[H_3O^+]} \quad (\text{sans unité})$$

où log est la fonction logarithmique à base 10 et [H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>] est la concentration en ions H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>.

En réalité :  $\text{pH} = -\log a_{\text{H}^+} = -\log(\gamma_{\text{H}^+} \cdot [\text{H}^+])$  où  $a_{\text{H}^+}$  est l'activité,  $\gamma_{\text{H}^+}$  est le coefficient d'activité et [H<sup>+</sup>] la concentration.

*Dans le cas des solutions peu concentrées (diluées), le coefficient d'activité  $a_{\text{H}^+}$  de H<sup>+</sup> est voisin de 1 ; et on écrit alors que :*  $\mathbf{pH = - \log[H^+] = - \log[H_3O^+]}$ .

**Exemple :** Si une solution acide a une concentration en H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> égale à 10<sup>-6</sup> son pH = -log 10<sup>-6</sup> = 6. Par conséquent, connaissant le pH, on peut retrouver la concentration en ions [H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>] par la relation suivante :

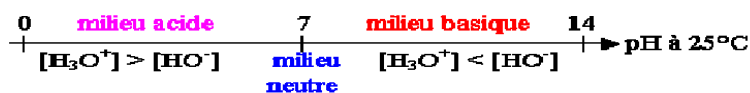
$$\mathbf{[H_3O^+] = 10^{-pH}}$$

Sur l'échelle des pH, l'acidité ne varie donc que de 0 à 14 :  $\mathbf{0 < pH < 14}$

Notons que lorsque le pH augmente, la concentration en H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> diminue.

- Une solution est dite neutre si [H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>] = 10<sup>-7</sup> son pH = 7.
- Une solution est **acide** si [H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>] > 10<sup>-7</sup> mol.l<sup>-1</sup>, c'est à dire son pH < 7
- Une solution est **basique** si [H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>] < 10<sup>-7</sup> mol.l<sup>-1</sup>, c'est à dire son pH > 7.

#### **Echelle de pH :**



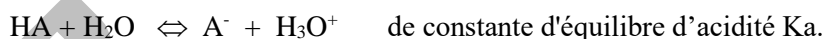
### 5) Force des acides et des bases

Une réaction chimique peut être totale ou équilibrée. Elle dépend de la force des réactifs mis en jeu dans la réaction.

**a) Constante d'acidité :  $K_a$  et  $pK_a$**

La définition de Bronsted laisse supposer qu'un acide fort cède facilement un proton  $H^+$  et qu'une base forte capte facilement un proton.

L'application de la **loi d'action de masse** aux **équilibres** acido-basiques apporte une définition quantitative de la force des acides et des bases. La constante d'acidité  $K_a$  est la constante d'équilibre associée à l'équation de la **réaction d'un acide avec l'eau** :



$K_a$  est la **constante d'acidité** du couple acide base  $AH/A^-$ ,

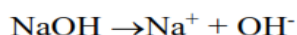
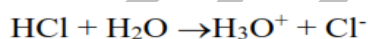
$$K_a = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[AH]}$$

et le  $pK_a$  du couple acide/base  $AH/A^-$  est :  **$pK_a = -\log(K_a)$**  ou  **$K_a = 10^{-pK_a}$**

- Plus la constante d'acidité  $K_a$  d'un couple  $AH/A^-$  est **grande**, plus  $pK_a$  est petit, plus l'acide **AH est fort** et sa base conjuguée  $A^-$  est faible.
- Plus la constante d'acidité d'un couple  $AH/A^-$  est petite, plus  $pK_a$  est grand, plus l'acide **AH est faible** et sa base conjuguée  $A^-$  forte.

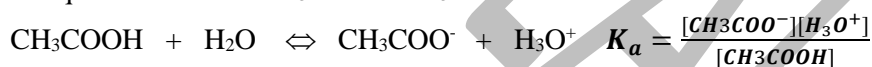
**Remarque : Le pH mesure l'acidité ou la basicité d'une solution et non la force de l'acide ou la base en solution.**

- Le  $pK_a$  mesure la force propre de l'acide ou de sa base conjuguée indépendamment de sa concentration.
- Un acide ou une base est forte si leurs réactions avec l'eau est totale : l'acide ou la base forte sont entièrement dissociés dans l'eau où le **réactif limitant est totalement consommé**.



- Pour un acide ou une base très forte, le  **$pK_a < 0$** . *La solution a un pH plus faible.*
- Si un acide ou une base sont faibles, ils se dissocient partiellement dans l'eau, on parle d'un équilibre de dissociation.

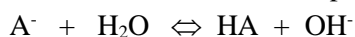
Couple acide acétique/ion acétate :  $CH_3COOH/CH_3COO^-$



A  $T = 25^\circ C$ :  $K_a = 1,58 \cdot 10^{-5}$  et  $pK_a = 4,8$

**b) Constante de basicité**

De la même manière on définit la constante de basicité par rapport à une base  $A^-$  en considérant la réaction suivante :



On la note  $K_b(T)$  :  **$K_b(T) = \frac{[HA][OH^-]}{[A^-]}$**  et  **$pK_b = -\log(K_b)$**  ou  **$K_b = 10^{-pK_b}$**

- Plus  $K_b$  est grande plus la base est forte et son acide conjugué est faible.
- La base la plus forte est celle qui capte facilement des protons, la solution a un pH plus élevé.

**c) Relations entre  $K_a$  et  $K_b$  ou  $pK_a$  et  $pK_b$**

On peut constater que :  **$K_b \cdot K_a = [H_3O^+].[OH^-] = K_e$**

Où  $K_e$  est le produit ionique de l'eau qui correspond à la réaction d'ionisation de l'eau :



Cette réaction est également appelée **autoprotolyse de l'eau** et sa constante  **$K_e$**  dépend de la température :  **$K_e = 10^{-14}$  à 25°C.**

Donc :  **$K_a \cdot K_b = K_e = 10^{-14}$**       Ou bien :  **$pK_a + pK_b = pK_e = 14$**

Cette relation est générale, elle s'applique à toute solution aqueuse, quelle que soit l'origine des ions  $H_3O^+$  et  $OH^-$  et quelles que soient les autres espèces présentes en solution.

Elle est souvent utilisée pour déterminer les  $K_b$  des bases faibles à partir des  $K_a$  de leurs acides conjugués.

#### d) Diagramme de prédominance

**Définition :** Une espèce A est prédominante par rapport à une espèce B si :  $[A] > [B]$

Pour déterminer les domaines de prédominance en fonction du pH, on cherche la relation donnant le pH d'une solution aqueuse contenant un acide A et sa base B :

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

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

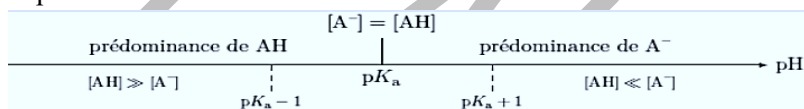
Puisque :  **$pH = -\log[H_3O^+]$**  et  **$pK_a = -\log K_a$** .

On obtient alors :  **$pH = pK_a + \log \frac{[A^-]}{[AH]}$**

On a donc trois situations possibles :

- Si  $[A^-] > [AH]$ , alors  $pH > pK_a$ ,  $A^-$  prédomine par rapport à AH
- Si  $[A^-] < [AH]$ , alors  $pH < pK_a$ . AH prédomine par rapport à  $A^-$
- Si  $[A^-] = [AH]$ , alors  $pH = pK_a$  : Frontière entre les cas précédents

D'où le diagramme de prédominance suivant :



### IV - Relations quantitatives

#### 1) Méthode du calcul du pH des solutions aqueuses

Pour calculer le pH d'une solution, il faut chercher à déterminer la concentration des ions  $[H_3O^+]$ . Pour cela il faut suivre les étapes suivantes :

→ Ecrire les réactions des équilibres chimiques des espèces en solution.

→ Ensuite écrire les 4 relations suivantes à partir de la réaction étudiée :

- **Conservation de la matière (C.M) :** Bilan de matière de la réaction
- **Neutralité électrique de la solution (E.N.S) :**  $\Sigma[\text{anions}] = \Sigma[\text{cations}]$
- **Produit ionique de l'eau :**  $K_e = [H_3O^+][OH^-]$  : réaction en solution aqueuse
- **Constante d'acidité ;  $K_a$  :**  $K_a = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[AH]}$  ou  $K_b$  lorsqu'elle existe

**Remarque :** concernant la neutralité électrique : En général on doit vérifier :  $\Sigma C_{i+} Z_{i+} = \Sigma C_{j-} |Z_{j-}|$   
 $C_i$  : concentration de l'espèce i ;  $Z_i$  : sa charge

#### 2) Exemple de calcul du pH des solutions acide/base

La méthode appliquée pour calculer le pH des solutions aqueuses (acide ou basique) est principalement basée sur les équations établies précédemment.

L'objectif est d'exprimer la concentration en ions,  $[H_3O^+]$

en fonction des paramètres connus tels que :  $K_a$ ,  $K_e$  et  $C_a$  pour calculer le pH.

Mais, pour plusieurs cas de solutions, il est difficile de déterminer cette concentration. Pour surmonter ce problème, on peut faire **des approximations justifiées**.

Ainsi, deux types d'approximations sont généralement appliquées :

### Approximations 1 :

➤ Elle est basée sur la nature du milieu ou de la solution étudiée : acide ou basique

- Si la solution est acide, on néglige la concentration de  $OH^-$  devant  $H_3O^+$ :  $[H_3O^+] > [OH^-]$
- Si la solution est basique, on néglige la concentration de  $H_3O^+$  devant  $OH^-$ :  $[H_3O^+] < [OH^-]$

*Cette approximation est largement justifiée dans la plupart des cas, sauf si l'acide (ou la base) est très dilué, dans ce cas les concentrations de  $H_3O^+$  (ou  $OH^-$ ) provenant de l'autoprotolyse de l'eau ne peuvent pas être négligées devant celles provenant de l'acide (ou la base) car leurs concentrations deviennent importantes.*

*Ce cas intervient souvent au voisinage du  $pH = 7$ , entre  $6,5 < pH < 7,5$  ; où les concentrations de  $H_3O^+$  (ou  $OH^-$ ) sont importantes.*

### Approximation 2 :

➤ Elle est basée sur la force de l'espèce en solution : l'acide ou la base.

*Si l'acide AH est fort sa réaction de dissociation est totale, il ne reste plus d'acide AH à la fin de la réaction, et sa concentration  $[AH]$  peut être négligée devant celle de sa base conjuguée formée  $[A^-]$ .*

*Au contraire si l'acide AH est faible et peu dissocié dans l'eau on peut négliger la forme dissociée  $[A^-]$  devant la forme non dissociée  $[AH]$ .*

\* Pour un acide faible cette condition se traduit par :  $\frac{K_a}{C_0} \leq 0,01$ .

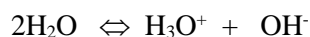
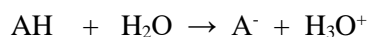
\* Pour une base faible la condition de validité devient :  $\frac{K_b}{C_0} \leq 0,01$ .

Ci-après quatre exemples de calcul de pH pour des solutions contenant un seul soluté (acide ou base). L'objectif étant à chaque fois de déterminer la concentration de  $[H_3O^+]$  pour calculer le pH.

#### a) Cas des solutions aqueuses d'Acides forts

Soit un monoacide fort AH de concentration  $C_a$  connue, totalement dissocié dans l'eau :

Les réactions chimiques qui interviennent en solution sont :



- Les espèces chimiques présentes en solution sont :  $H_2O$  ;  $A^-$  ;  $H_3O^+$  et  $OH^-$ . (Il n'y a plus de AH qui est totalement dissocié).
- On écrit les relations existantes entre les concentrations de ces espèces :
- Relation de conservation des espèces (C.M) :  $[A^-] = C_a$  (1)
- Relation d'électroneutralité de la solution (E.N.S) :  $[H_3O^+] = [A^-] + [OH^-]$  (2)
- Constantes d'équilibres : (l'acide AH est totalement dissocié : pas de  $K_a$  d'équilibre).
- Produit ionique de l'eau :  $[H_3O^+].[OH^-] = 10^{-14} = K_e$  (relatif à la deuxième réaction de l'eau).

Une fois ces équations sont établies, on peut effectuer des approximations justifiées pour simplifier le calcul mathématique qui aboutit à une expression simple de la concentration en  $[H_3O^+]$ . Ces approximations sont :

Pour le cas considéré, il s'agit de calculer le pH d'une solution d'acide fort :

$$\text{Des relations } \{1, 2\} \text{ on tire : } [H_3O^+] = C_a + [OH^-] \quad (3)$$

Donc le milieu étant très acide,  $[OH^-]$  est négligeable devant  $[H_3O^+]$  : (3)  $\Rightarrow [H_3O^+] = C_a$

$$\text{pH} = -\log[H_3O^+] = -\log C_a$$

Si l'acide AH est très dilué, le milieu est très dilué,  $[OH^-]$  apporté par la dissociation de l'eau n'est plus négligeable devant  $[H_3O^+]$ , dans ce cas il faut résoudre l'équation (3) :

$$[H_3O^+] = C_a + [OH^-] = C_a + \frac{K_e}{[H_3O^+]} \quad (\text{on remplace } [OH^-] \text{ par } K_e/[H_3O^+])$$

ce qui donne une équation du deuxième degré en  $[H_3O^+]$ , soit :

$$[H_3O^+]^2 - C_a \cdot [H_3O^+] - K_e = 0$$

qui admet comme solution positive :

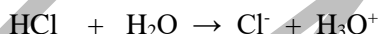
$$[H_3O^+] = \frac{C + \sqrt{C^2 + 4K_e}}{2}$$

$$\text{pH} = -\log[H_3O^+] = -\log\left(\frac{C + \sqrt{C^2 + 4K_e}}{2}\right)$$

**Exemple :**

a) Calculer à 25°C le pH d'une solution décimale de HCl ( $C_a = 0,1M$ )

L'acide est fort totalement dissocié :



$$[H_3O^+] = C_a > 10^{-6,5} ; \text{pH} = -\log[H_3O^+] = 1.$$

b) Calculer à 25°C le pH d'une solution de HCl ( $C_a = 10^{-8} M$ ) (très dilué)

On a  $C_a = 10^{-8} M < 10^{-6,5}$  ; donc on ne peut pas négliger  $[OH^-]$  devant  $[H_3O^+]$  car la quantité de  $[H_3O^+]$  fournie par la réaction d'autoprotolyse de l'eau est importante :

Donc, il faut résoudre l'équation de deuxième degré :  $[H_3O^+]^2 - C_a \cdot [H_3O^+] - K_e = 0$

$$[H_3O^+] = \frac{C + \sqrt{C^2 + 4K_e}}{2}$$

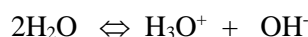
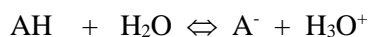
$$\text{pH} = -\log[H_3O^+] = -\log\left(\frac{C + \sqrt{C^2 + 4K_e}}{2}\right)$$

$$\text{pH} = 6,68$$

On obtient des valeurs de pH très différentes selon que la solution est concentrée ou diluée.

c) Cas d'acides faibles :

On considère un acide faible AH de concentration  $C_a$  :



- Les espèces chimiques présentes en solution sont :  $H_2O$  ;  $A^-$  ; AH ;  $H_3O^+$  et  $OH^-$ .

Nous avons ainsi les équations suivantes :

- Conservation de la matière :  $C_a = [HA] + [A^-]$
- Electroneutralité de la solution :  $[H_3O^+] = [A^-] + [OH^-] \rightarrow [A^-] = [H_3O^+] - [OH^-]$
- Constantes d'équilibres des deux réactions :

$$K_a = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[AH]} \quad \text{et} \quad K_e = [OH^-].[H_3O^+]$$

**Approximations :**

- Si le milieu est suffisamment acide, on peut négliger  $[OH^-]$  devant  $[H_3O^+]$  :  
 $([H_3O^+] \gg [OH^-])$  si **pH ≤ 6,5 et pH ≤ (pK<sub>a</sub> - 1)**.
- Si l'acide est faiblement ionisé :  $[A^-] \ll [AH]$ , pour pouvoir faire cette approximation, il faut vérifier que :  
**K<sub>a</sub>/C<sub>a</sub> < 10<sup>-2</sup>**

En appliquant ces approximations, on obtient :

$$[A^-] = [H_3O^+] - [OH^-] \quad \Rightarrow \quad [A^-] \approx [H_3O^+]$$

$$[AH] = C_a - [A^-] \quad \Rightarrow \quad [AH] \approx C_a$$

En reportant ces expressions dans la constante d'acidité K<sub>a</sub>, on obtient :

$$K_a = \frac{[H_3O^+]^2}{C_a}$$

$$[H_3O^+] = \sqrt{K_a \times C_a}$$

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

Si la deuxième approximation n'est pas valable, c-à-d que **K<sub>a</sub>/C<sub>a</sub> > 10<sup>-2</sup>**, alors on a :  $[A^-] = [H_3O^+]$  est toujours valable car le milieu est suffisamment acide.

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

Et 
$$K_a = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[AH]} = \frac{[H_3O^+][H_3O^+]}{C_a - [H_3O^+]} = \frac{[H_3O^+]^2}{C_a - [H_3O^+]}$$

**Ce qui donne :** 
$$[H_3O^+]^2 + K_a [H_3O^+] - K_a C_a = 0$$

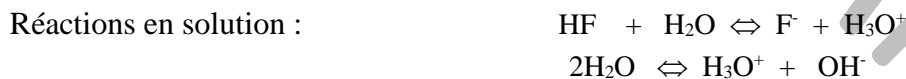
La résolution de l'équation précédente nous donne l'expression de la concentration des ions  $[H_3O^+]$ .

$$[H_3O^+] = \frac{-K_a + \sqrt{K_a^2 + 4K_a C_a}}{2} \quad \text{si} \quad \frac{K_a}{C_a} > 10^{-2} M^{-1}$$

$$pH = -\log\left(\frac{-K_a + \sqrt{K_a^2 + 4K_a C_a}}{2}\right)$$

**Exemple :**

Calculer le pH d'une solution aqueuse d'acide fluorhydrique HF (acide faible) de concentrations C<sub>1</sub> = 10<sup>-1</sup> M et C<sub>2</sub> = 10<sup>-3</sup> M. On donne à 25°C, pK<sub>a</sub>(HF/F<sup>-</sup>) = 3,18, pK<sub>e</sub> = 14.



Espèces présentes dans la solution : HF ; F<sup>-</sup> ; H<sub>2</sub>O ; H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> ; OH<sup>-</sup>

Conservation de la matière (CM) : C<sub>a</sub> = [HF] + [F<sup>-</sup>] avec C<sub>a</sub> : concentration initiale en acide

L'électroneutralité (ENS) :  $[H_3O^+] = [F^-] + [OH^-]$

Constantes d'équilibres : 
$$K_a = \frac{[F^-][H_3O^+]}{[HF]} = 10^{-pK_a} \quad \text{et} \quad K_e = [OH^-].[H_3O^+] = 10^{-14}$$

**Calcul de pH : pour C<sub>1</sub> = 10<sup>-1</sup> M**

Le milieu est acide, donc  $[H_3O^+] \gg [OH^-]$  et  $[H_3O^+] = [F^-]$

Le rapport **K<sub>a</sub>/C = 10<sup>-3,18</sup>/0,1 = 10<sup>-2,18</sup> < 10<sup>-2</sup>** donc : 
$$K_a = \frac{[H_3O^+]^2}{C_a}$$

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{1}{2}(\text{pK}_a - \log C_1) = 2,1$$

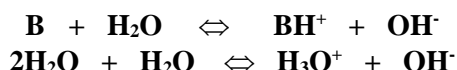
**Calcul de pH : pour  $C_2 = 10^{-3} \text{ M}$  :** Le rapport  $\text{K}_a/C = 10^{-3,18}/0,001 = 10^{-0,18} > 10^{-2}$   
donc :

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

#### d) Calcul de pH des solutions de bases

Comme dans le cas précédent des acides, il faut établir toutes les équations relatives aux réactions en solution des couples acido-basiques mis en jeu qui sont :  $\text{BH}^+/\text{B}$  et  $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$ .

- Les réactions par rapport à la base B de concentration initiale  $C_b$  :



Les espèces chimiques présentes en solution sont : B,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{BH}^+$  et  $\text{OH}^-$ .

- Conservation de la matière (CM) :  $C_b = [\text{B}] + [\text{BH}^+]$ ,
- Electroneutralité de la solution (ENS) :  $[\text{OH}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{BH}^+]$
- Constantes d'équilibres :  $K_b = \frac{[\text{OH}^-][\text{BH}^+]}{[\text{B}]}$  et  $K_e = [\text{OH}^-][\text{H}_3\text{O}^+]$

→ **pH d'une solution de base forte totalement dissociée ( $K_b$  n'existe pas) :**

Le milieu est basique, donc :  $[\text{OH}^-] \gg [\text{H}_3\text{O}^+]$  ; ENS  $\Rightarrow [\text{OH}^-] = [\text{BH}^+] = C_b$

$$\text{Avec : } [\text{OH}^-] = K_e/[\text{H}_3\text{O}^+] = C_b \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = K_e/C_b$$

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log K_e + \log C_b \quad \text{donc : } \text{pH} = 14 + \log C_b$$

**Remarque :** Si la concentration de la base est très faible ( $C < 10^{-6,5} \text{ M}$ ), il faut tenir compte de l'auto protolyse de l'eau : il faut résoudre l'équation du 2<sup>ème</sup> degré en  $[\text{OH}^-]$  :

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

→ **Calcul de pH de bases faibles**

Soit la réaction acido-basique suivante :  $\text{B} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{BH}^+ + \text{OH}^-$   
 $2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$

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

**1<sup>ère</sup> approximation :** La solution est suffisamment basique. Alors, les ions hydronium  $\text{H}_3\text{O}^+$  peuvent être négligés devant les ions hydroxyde  $\text{OH}^-$ . Par définition, cette hypothèse est vérifiée si le  $\text{pH} \geq 6,5$ .

**2<sup>ème</sup> approximation :** La base est suffisamment faible. Alors, La concentration  $[\text{BH}^+]$  est négligeable devant celle de  $[\text{B}]$ . Cette 2<sup>ème</sup> approximation est vérifiée si  $[\text{B}]/[\text{BH}^+] \geq 10$  et  $K_a/[\text{H}_3\text{O}^+] \leq 10$ . La 2<sup>ème</sup> loi est valable si  $\text{pH} \geq (\text{pK}_a + 1)$ .

- L'équation d'électroneutralité  $[\text{OH}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{BH}^+]$  devient :  $[\text{OH}^-] = [\text{BH}^+]$
- L'équation de conservation de la matière (CM) :  $C_b = [\text{B}] + [\text{BH}^+]$  devient  $C_b = [\text{B}]$

A partir de ces deux approximations on peut utiliser la constante d'équilibre  $K_b$  :

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

$$= \frac{[\text{OH}^-][\text{OH}^-]}{C_b}$$

➤ En remplaçant  $[\text{OH}^-]$  par  $K_b/[\text{H}_3\text{O}^+]$  et  $K_b$  par  $K_b/K_a$ , on obtient :

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_a + 14 + \log C_b) = 7 + \frac{1}{2} (\text{p}K_a + \log C_b)$$

$$\text{Si } \text{pH} \geq 6,5 \text{ et } \text{pH} \geq (\text{p}K_a + 1)$$

*Si La deuxième approximation n'est plus vérifiée*

On peut toujours négliger les ions hydronium  $\text{H}_3\text{O}^+$  devant les ions hydroxyde  $\text{OH}^-$  car la solution est suffisamment basique, mais la base est suffisamment dissociée dans ce cas on ne peut pas négliger la concentration  $[\text{BH}^+]$  devant  $[\text{B}]$  :  $K_b/C_b > 10^{-2}$

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

$$\frac{K_b}{C_b} = \frac{[\text{OH}^-][\text{OH}^-]}{[\text{OH}^-]}$$

⇒

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

La résolution de cette équation nous donne l'expression de la concentration des ions  $[\text{OH}^-]$  :

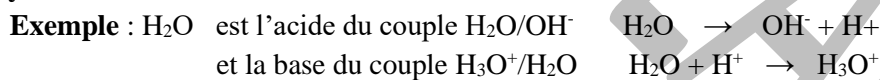
$$[\text{OH}^-] = \frac{-K_b + \sqrt{K_b^2 + 4K_b C}}{2} \text{ si } \left(\frac{K_b}{C} > 10^{-2}\right)$$

$$\text{pOH} = -\log\left(\frac{-K_b + \sqrt{K_b^2 + 4K_b C}}{2}\right) \text{ si } \left(\frac{K_b}{C} > 10^{-2}\right)$$

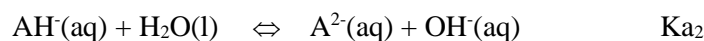
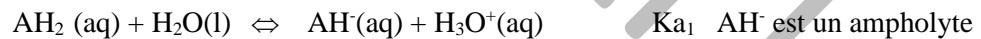
$$\text{pH} = 14 + \log\left(\frac{-K_b + \sqrt{K_b^2 + 4K_b C}}{2}\right) \text{ si } \left(\frac{K_b}{C} > 10^{-2}\right)$$

### 3) Calcul du pH des ampholytes

Certains composés possèdent à la fois un Hydrogène qui peut être libéré sous la forme  $\text{H}^+$  et un ou plusieurs doublets non liants. Ils peuvent ainsi se comporter comme un acide ou comme une base et participer à deux couples, en étant l'acide de l'un et la base de l'autre. Ils sont **amphotères ou ampholytes**.



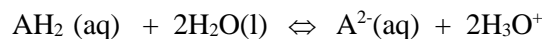
Un ampholyte se comporte à la fois comme un acide faible et comme une base faible. Leurs solutions sont dites **amphotères**.



$$K_{a1} = \frac{[\text{AH}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{AH}_2]} \quad \text{et} \quad K_{a2} = \frac{[\text{A}^{2-}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{AH}^-]}$$

On pose :  $K_{a3} = K_{a1} \times K_{a2} = \frac{[\text{A}^{2-}][\text{H}_3\text{O}^+]^2}{[\text{AH}_2]}$

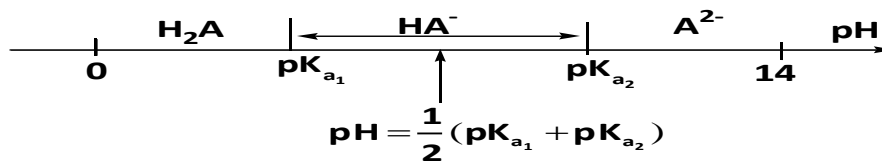
Qui correspond à la réaction :



Souvent la constante  $K_{a3}$  est nettement supérieure à  $K_{a1}$  et  $K_{a2}$ . La réaction (3) est alors la réaction prépondérante : elle impose le pH de la solution. Son bilan donne  $[\text{AH}_2] = [\text{A}^{2-}]$ .



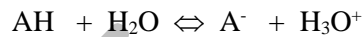
Donc :  $K_{a3} = K_{a1} \times K_{a2} = [H_3O^+]^2 \Rightarrow \text{pH} = \frac{1}{2} (\text{pKa}_1 + \text{pKa}_2)$



### 6) pH des solutions « Tampon »

Une solution tampon est un mélange d'un acide faible et de sa base conjuguée. Ce mélange résiste aux variations imposées à la solution, en particulier la variation du pH. Les tampons sont utiles dans tous les types de réaction où l'on désire maintenir le pH à une valeur constante prédéterminée.

- Soit la réaction acido/basique :



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

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

- Le pH d'une solution tampon « acido-basique » est peu sensible à l'addition de petites quantités d'acide ou de base. Ce type de solution est obtenu en mélangeant un acide avec sa base conjuguée. La base conjuguée est souvent ajoutée à la solution à partir d'un sel.
- Le pH d'une solution est déterminé par le pKa de l'acide présent ainsi que par le rapport des concentrations de l'acide et de sa base conjuguée. Il est indépendant de la dilution. Le rapport des concentrations est le seul à déterminer le pH.

**Exemple :** Mélange tampon phosphate monosodique  $\text{H}_2\text{PO}_4^-, \text{Na}^+$  et phosphate disodique  $\text{HPO}_4^{2-}, 2\text{Na}^+$ :



Si à ce mélange équimolaire de  $\text{pH} = 7,2$ , on ajoute de l'acide chlorhydrique HCl jusqu'à la concentration de 0,1 M, le pH devient :

$$\text{pH} = 7,2 + \log \frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} = 7,2 + \log \frac{(1 - 0,1)}{(1 + 0,1)} = 7,1$$

- Si on dissout 0,1 mole d'acide fort (acide HCl) dans un litre d'eau pure, le pH passe de 7 à 1. Il varie beaucoup.
- Par contre, en réalisant la même opération non plus dans un litre d'eau, mais dans un litre de solution aqueuse composée d'acide acétique ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) à 1 mole.L<sup>-1</sup> et d'acétate de sodium ( $\text{CH}_3\text{COO}^- \text{Na}^+$ ) à 1 mole.L<sup>-1</sup>, le pH passe de 4,75 à 4,66. La dilution de cette solution d'acide faible et de sa base conjuguée dans un litre d'eau pure, n'entraîne pas de variation de pH.

**Cette limitation des variations de pH s'appelle « l'effet Tampon ».**

- Pour réaliser une solution tampon de pH donné, il est conseillé de choisir un couple acido-basique de pKa voisin du pH recherché.
- Le pouvoir ou l'effet **Tampon est maximal** lorsque les concentrations de l'acide et sa base conjuguée sont égales :  $[\text{A}^-] = [\text{AH}]$

$$\text{pH} = \text{pKa} + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]} = \text{p} \quad \text{Ka}$$

Exemples de solutions tampon :

Tampons acides	Tampons basiques
$\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$ pKa = 4,74	$\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ pKa = 9,25
$\text{HNO}_2/\text{NO}_2^-$ pKa = 3,37	$(\text{CH}_3)_3\text{NH}^+ /(\text{CH}_3)_3\text{N}$ pKa = 9,81
$\text{HClO}_2/\text{ClO}_2^-$ pKa = 2,00	$\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$ pKa = 7,21

**Exemple :** Préparation d'un tampon de pH = 9,4 à partir du mélange  $\text{NH}_4^+$  et  $\text{NH}_3$  (pKa= 9,25).

On a  $9,4 = 9,25 + \log C_b / C_a$  Donc  $\log C_b / C_a = 9,4 - 9,25 = 0,15 \Rightarrow C_b / C_a = 1,41$

Donc pour 1 litre de solution on mélange 1 mole de  $\text{NH}_4^+$  et 1,41 mole de  $\text{NH}_3$ .

### 7) Cas des indicateurs colorés : Relation entre pH et pKa

Un indicateur coloré est un couple acide/base, noté **InH / In**, dont la forme acide **InH** et la forme basique **In** ont des couleurs différentes en solution.

La couleur observée lorsqu'on met quelques gouttes d'indicateur coloré dans une solution dépend du pH de cette solution (on en met peu de façon à ne pas perturber le pH de la solution).

On admet que la solution dans laquelle se trouve l'indicateur a la couleur de la forme acide InH :

**si pH < pKa - 1**

On admet de façon semblable que la solution dans laquelle se trouve l'indicateur a la couleur de la forme basique In- :

**si pH > pKa + 1**

La solution prendra une couleur appelée teinte sensible (mélange des couleurs dues à la forme acide et à la forme basique) si [InH] et [In-] sont du même ordre de grandeur, donc :

**si pKa - 1 < pH < pKa + 1.**

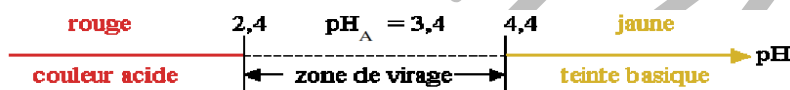
**Exemple :** l'hélianthine est un acide de formule :  $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{O}_3\text{SH}$ .

Le couple  $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{O}_3\text{SH}/\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{O}_3\text{S}^-$  possède un pKa = 3,5



La forme acide  $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{O}_3\text{SH}$  est rouge à des pH < 2,5 et la forme basique est jaune à des pH > 4,5.

**Diagramme de prédominance pour l'hélianthine :**



**Remarque :** Le changement de couleur des indicateurs colorés avec le pH est une propriété très importante exploitée dans les réactions de dosages acido-basique.

## V - Dosages acido-basiques – Courbes de dosage ou de neutralisation

### 1) Définition :

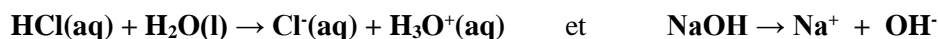
Un dosage consiste à déterminer la concentration molaire inconnue d'une espèce dans une solution, qui représente **la solution titrée ou dosée**, avec une deuxième solution contenant un réactif de concentration connue, c'est **la solution titrante**.

Il y a plusieurs techniques de dosage : le dosage par étalonnage (par spectrophotométrie) et le dosage par titrage volumétrique, qui comporte le dosage pH métrique, sans utilisation d'indicateur coloré, et le dosage volumétrique en présence d'indicateur coloré (voir T.P).

## 2) Dosage (Titration) d'un acide fort par une base forte

**Exemple :** Considérons le titrage de 50 ml d'une solution de l'acide HCl (fort) par la base NaOH (forte) avec des concentrations respectives :  $C_a = x.M$  (ou mol/L),  $C_b = 0,5 M$  (ou mol/L). L'objectif est de déterminer la concentration inconnue de l'acide :  $C_a$

Les réactions de dissociation de l'acide et de la base en solution sont :



L'espèce réellement présente est  $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$  qui va être dosée par  $\text{OH}^-$  de la base selon la réaction de dosage suivante :



Selon cette réaction, un équivalent  $\text{H}_3\text{O}^+$  de l'acide fort neutralise un équivalent  $\text{OH}^-$  de la base forte.

En pratique, la solution titrante est versée progressivement dans la solution titrée jusqu'à obtention du **point d'équivalence** où les deux réactifs sont mélangés en proportions stœchiométriques, ce qui permet de déduire la concentration inconnue de l'acide. La démarche à suivre est la suivante :

### a) Variation de pH

- **Avant addition de NaOH :** la solution contient les principales espèces suivantes :  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ . Le pH est déterminé par la concentration d'ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  provenant d'HCl qui est un acide fort :

$$\text{Donc : } \text{pH} = -\log C_a$$

#### ➤ Après addition de 25 ml de NaOH ( $V_b = 25 \text{ ml}$ ) :

Les principales espèces en solution sont :  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{OH}^-$  après la réaction de neutralisation :  $1\text{H}_3\text{O}^+ + 1\text{OH}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$  donc 25 ml d'ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  ont été neutralisés par 25 ml d'ions  $\text{OH}^-$ .

La nouvelle concentration des ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  restant est :  $C'_a = \frac{(C_a \cdot V_a - C_b \cdot V_b)}{(V_a + V_b)}$

Le pH est donné par la relation :  $\text{pH} = -\log C'_a$

$$\text{pH} = -\text{Log} \frac{(C_a \cdot V_a - C_b \cdot V_b)}{(V_a + V_b)}$$

Avec :  $(V_a + V_b)$  : volume total ( $V(\text{Acide}) + V(\text{base versée}) = 25 + 25 = 50 \text{ mL}$ ).

#### ➤ Après addition de 50 ml de NaOH ( $V_b = 50 \text{ mL}$ ) :

En ce point de titrage la quantité de NaOH ajouté est :  $50 \cdot 10^{-3} \times 0,5 \text{ mol/L} = 0,025 \text{ mol}$ .

D'après la réaction de dosage, une mole de la base ( $\text{OH}^-$ ) réagit avec une mole de l'acide ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ).

**Donc**, le nombre de mole initial d'HCl dosé est = 0,025 mol, qui est le même que celui de la base ajoutée. Ce qui indique que la totalité de l'acide a été neutralisée par la base.

**C'est le point d'équivalence du dosage :**  $V_e = 50 \text{ mL}$ .

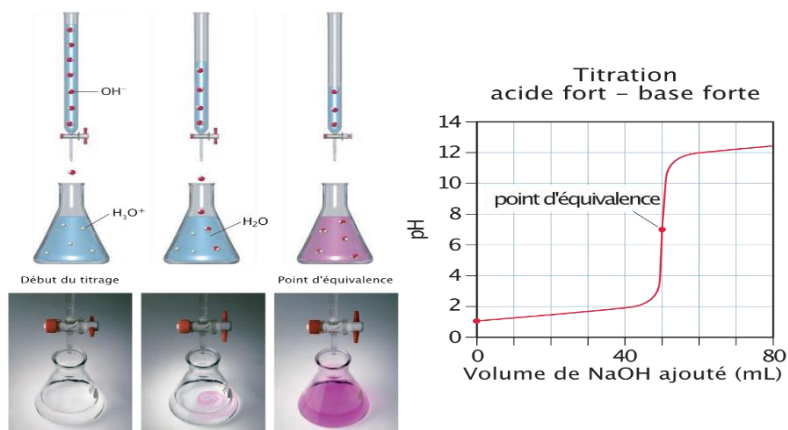
Les espèces présentes sont  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  ; Les ions  $\text{Cl}^-$  et  $\text{Na}^+$  forment le sel NaCl. La solution obtenue est neutre, **son pH = 7**.

**La relation à l'équivalence est la suivante :**  $N_a \cdot V_a = N_b \cdot V_e$  ( $V_b = V_e$  : volume à l'équivalence)

Pour HCl :  $N_a = C_a$  ; de même pour NaOH :  $N_b = C_b$ . Car  $P = 1$

$$\text{d'où : } C_a \cdot V_a = C_b \cdot V_e \Rightarrow C_a = C_b \cdot V_b / V_a = (0,5 \cdot 50) / 100 = 1 \text{ mol/L}$$

En versant progressivement la base sur l'acide, la couleur de la solution change à partir du point d'équivalence et l'on obtient la courbe de dosage suivante :



*Titration acide-base et courbe de titrage*

*Le changement de couleur de la solution est dû à la présence de quelques gouttes de l'indicateur coloré introduit dans la solution avant le début de dosage.*

**Remarques :**

- Avant le point d'équivalence, la solution est acide,
- Après le point d'équivalence, la solution est basique,
- Au point d'équivalence, la solution est neutre car il y a formation du sel NaCl (neutre).
- Le point d'équivalence à pH = 7 est un point d'inflexion pour la courbe, car à partir de ce point le pH est celui de la base forte NaOH.
- **Après le point d'équivalence :**  
Le pH est celui de la base forte NaOH en excès, son pH est donné par la relation :

$$\text{pH} = 14 + \log C'_b \quad \text{où } C'_b \text{ est la concentration en excès de la base : OH}^-$$

$$C'_b = \frac{(C_b.V_b - C_a.V_a)}{(V_a + V_b)} \quad \text{et} \quad \text{pH} = 14 + \log \frac{(C_b.V_b - C_a.V_a)}{(V_a + V_b)}$$

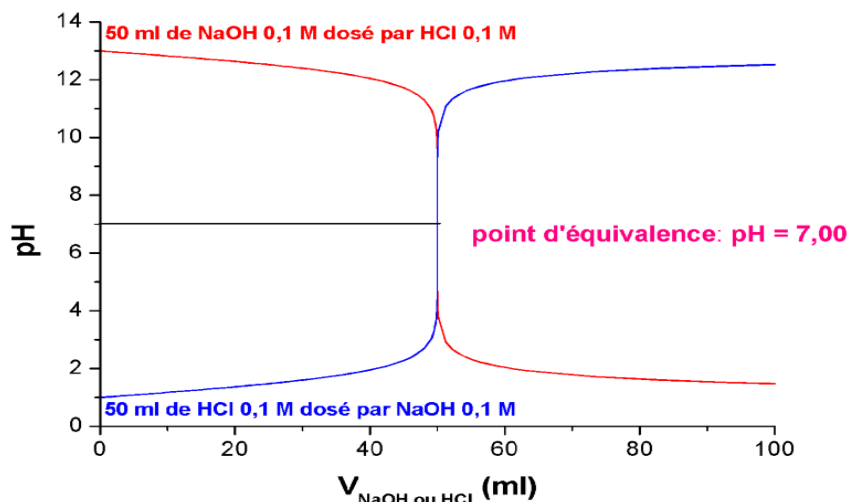
**3) Titration d'une base forte par un acide fort**

On peut réaliser un dosage inverse au précédent, c'est le dosage de la base forte NaOH avec l'acide fort HCl), sauf que dans ce cas, les ions OH<sup>-</sup> sont présents en excès avant le point d'équivalence, et les ions H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> le sont après le point d'équivalence.

La réaction de dosage est la même : H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> + OH<sup>-</sup> → 2H<sub>2</sub>O

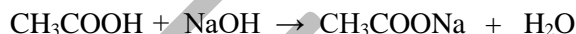
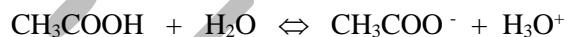
- ✓ Au départ (V<sub>a</sub> = 0) :  $\text{pH} = 14 + \log C_b$
- ✓ Au cours du titrage :  $\text{pH} = 14 + \log \frac{(C_b.V_b - C_a.V_a)}{(V_a + V_b)}$
- ✓ Au point d'équivalence : pH = 7
- ✓ Après le point d'équivalence :  $\text{pH} = - \log \frac{(C_a.V_a - C_b.V_b)}{(V_a + V_b)}$

La figure ci-dessous représente une comparaison des courbes de dosage de l'acide par la base et de la base par l'acide.



#### 4) Titration d'un acide faible par une base forte

Considérons le dosage de l'acide acétique faible  $\text{CH}_3\text{COOH}$  par la base forte  $\text{NaOH}$ .  
Les réactions mises en jeu sont :



La réaction entre l'acide faible et la base forte est totale. Elle conduit au sel  $\text{CH}_3\text{COONa}$ .

#### Variation du pH :

- **Avant addition de NaOH**, ( $V_b = 0$ ), la principale espèce présente dans la solution est :  $\text{CH}_3\text{COOH}$  qui est un acide faible :  $\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{pKa} - \log C_a)$
- **Au cours de l'addition de NaOH**,  $0 < V_b < V_e$  (avant le point d'équivalence), les espèces présentes sont :  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (non encore neutralisé),  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  (provenant de l'acide neutralisé) ;  $\text{Na}^+$  cation spectateur,  $\text{H}_2\text{O}$ . Ce domaine correspond à la neutralisation partielle de l'acide faible par la base forte ajoutée. Dans la solution, il y a présence de l'acide  $\text{CH}_3\text{COOH}$  et de sa base conjuguée  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  qui représentent **une solution Tampon dont le pH est donné par :**

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

Après addition de  $V_e/2$  de  $\text{NaOH}$ , la moitié de l'acide est neutralisée par  $\text{NaOH}$  donc les concentrations  $\text{CH}_3\text{COOH}$  et  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  sont égales :  $\text{pH} = \text{pKa}$ , c'est l'effet tampon maximal.

- **Après addition de  $V_b = V_e$** , l'acide est totalement neutralisé, les espèces présentes en solution sont :  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , le pH est celui de la base faible  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  :

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2}(\text{pKa} + \log C'a)$$

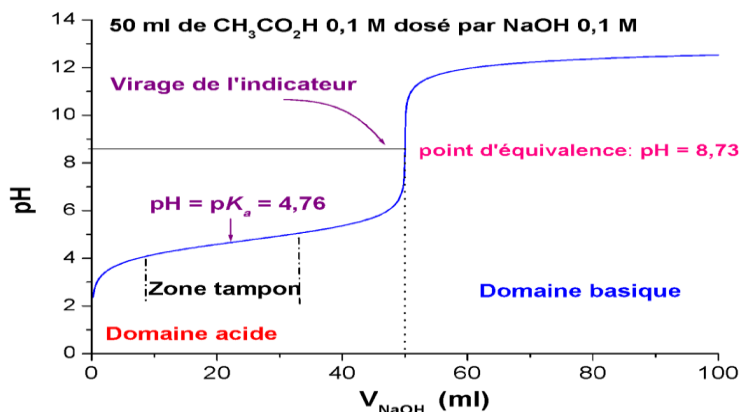
- **Après le point d'équivalence** : il y a un excès de  $\text{OH}^-$ , le pH est donné par :

$$\text{pH} = -\log \frac{(\text{Cb} \cdot V_b - \text{Ca} \cdot V_a)}{(V_a + V_b)}$$

#### Remarque :

- Dans le titrage d'un acide faible par une base forte le pH au point d'équivalence se situe à  $\text{pH} > 7$ .
- Le saut de pH est moins important que le premier titrage acide fort / base forte.

**Exemple de courbe de dosage de  $V_a = 50 \text{ mL}$  de  $\text{CH}_3\text{COOH}$  par  $\text{NaOH}$  ( $\text{Cb} = 0,1\text{M}$ )**



### Remarque :

Par analogie aux deux exemples précédents de dosage, on peut appliquer la même démarche pour tracer les courbes de neutralisation suivantes :

- ✓ Dosage d'une base faible par un acide fort ;
- ✓ Dosage d'une base faible par un acide faible.

### 5) Dosage de polyacides ou de polybases : courbes pH-métrique

Contrairement aux cas précédents de dosage d'un monoacide ou d'une monobase, où les courbes représentent un seul saut de pH, celles obtenues dans le cas de dosage de polyacides ou de polybases peuvent contenir plusieurs sauts de pH dans leurs courbes de neutralisations car :

- Un polyacide libère plusieurs protons  $\text{H}_3\text{O}^+$  :



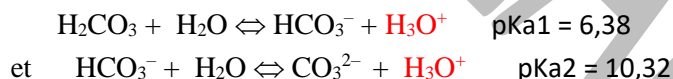
- Une polybase libère plusieurs entités  $\text{OH}^-$



### Exemple :

Considérons le titrage d'une solution du diacide carbonique  $\text{H}_2\text{CO}_3$  de concentration  $C_a = 0.1 \text{ M}$  par une base forte, telle que  $\text{NaOH}$ . Les  $\text{pK}_a$  de l'acide carbonique sont :  $\text{pK}_{a1} = 6.38$  et  $\text{pK}_{a2} = 10.32$ .

Les deux acidités à doser sont :



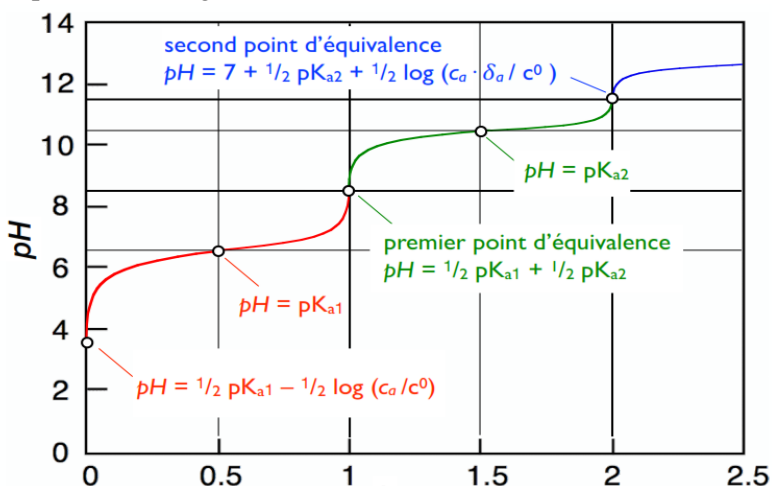
En principe chaque acidité doit correspondre à un point d'équivalence aux volumes équivalents  $V_{e1}$  et  $V_{e2}$ , car l'écart entre les deux  $\text{pK}_a$  est important.

- Avant addition de  $\text{NaOH}$  : l'acide est pur. L'écart suffisant entre les deux  $\text{pK}_a$  permet d'utiliser l'approximation d'un monoacide faible :  $\text{pH} = 1/2 \text{pK}_{a1} - 1/2 \log(C_a) = 3,69$ .
- Pour  $V_b = V_{e1}/2$ , la première acidité est à moitié neutralisée et on a un mélange équimolaire de  $\text{H}_2\text{CO}_3$  et  $\text{HCO}_3^-$  dont le pH est donné par :  $\text{pH} = \text{pK}_{a1} = 6.38$ .
- Pour  $V_b = V_{e1}$ , la première acidité est totalement neutralisée. On a alors une solution de concentration  $C_a$  et  $\text{HCO}_3^-$ , un ampholyte, dont le pH est donné par la relation :

$$\text{pH} = 1/2 (\text{pK}_{a1} + \text{pK}_{a2}) = 8,35.$$

- Pour  $V_{e1} < V_b < V_{e2}$ , la deuxième acidité est à moitié neutralisée. On a un mélange équimolaire de  $\text{HCO}_3^-$  et  $\text{CO}_3^{2-}$  dont le pH est donné par :  **$\text{pH} = \text{pKa}_2 = 10,32$** .
- Pour  $V_b = V_{e2}$ , la deuxième acidité est à son tour totalement neutralisée. On a une solution de concentration  $C_a$  en  $\text{CO}_3^{2-}$ , une base faible, dont le pH est donné par :  
 **$\text{pH} = 7 + 1/2 \text{pKa}_2 + 1/2 \log (C_a) \approx 11,7$**
- **Pour  $V_b > V_{e2}$** , on a un excès de base forte ajoutée (NaOH) et le pH tend vers  $\text{pH} \approx 13$ .

La courbe qui correspond à ce titrage est la suivante :



**Remarques :**

- Un polyacide (diacide, triacide, ...) participe successivement à plusieurs couples acido-basiques de pKa différents. Si les différents pKa des couples mis en jeu sont trop proches, il peut arriver que l'on n'observe moins de sauts de pH. Ainsi par exemple, deux acidités d'un diacide pourront être dosées séparément (2 sauts de pH distincts) si la différence de pKa est au moins égale à 4 ( $\text{pKa}_2 - \text{pKa}_1 > 4$ ). Sinon, les deux acidités seront dosées en même temps et un unique saut de pH sera observé.
- Les polyacides se comportent donc comme un mélange d'acides, pour lequel l'acide le plus fort impose la concentration en ion  $\text{H}^+$  et donc le pH du milieu. De même pour les polybases.
- Pour réaliser un dosage sélectif d'un mélange d'acides ou de bases, il est nécessaire d'observer autant de sauts de pH qu'il y a d'acides (ou de bases) à doser. Cela suppose que les pKa soient très différentes c'est-à-dire que les espèces à doser ne soient pas trop faibles. Dans ce cas, les expressions permettant d'exprimer le pH en fonction du volume de réactif titrant ajouté sont assez faciles à établir en utilisant la même démarche que pour les diacides ou les dibases.

**Récapitulatif des calculs du pH Pour les acides et les bases**

Espèce chimique prédominante	Expression du pH obtenue en faisant des approximations	Conditions pour appliquer ces expressions
Acide fort	$\text{pH} = -\log C_a$	$\text{pH} < 6,5$
Acide faible	$\text{pH} = 1/2 \text{pKa} - 1/2 \log C_a$	$\text{pH} \leq 6,5$ et $\text{pH} \leq (\text{pKa} - 1)$ ou $K_a/C_a < 10^{-4}$
Base forte	$\text{pH} = 14 + \log C_b$	$\text{pH} > 7,5$
Base faible	$\text{pH} = 1/2 (14 + \text{pKa} + \log C_b)$	$\text{pH} \geq 7$ et $\text{pH} \geq (\text{pKa} + 1)$
Solution tampon	$\text{pH} = \text{pKa} + \log \frac{[\text{base}]}{[\text{acide}]} = \text{pKa} + \log \frac{C_b}{C_a}$	En mélangeant un acide avec sa base conjuguée

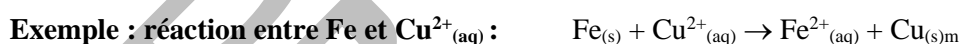
*Expressions du pH en fonction de l'espèce chimique  
 Avec  $C_a$  : concentration en acide et  $C_b$  : concentration en base*

## Chapitre II : LES REACTIONS D'OXYDO-REDUCTION

### I. Généralités – Définitions

- Une réaction d'**oxydoréduction** est une réaction caractérisée par un **transfert d'électrons** entre un oxydant et un réducteur.
- Un **oxydant** est une espèce chimique capable de **capter** un ou plusieurs électrons.
- Un **réducteur** est une espèce chimique capable de **donner** un ou plusieurs électrons.

Au cours d'une réaction d'oxydoréduction, un oxydant est réduit et un réducteur est oxydé.



#### Couple oxydant-réducteur ou couple redox

A chaque oxydant correspond un réducteur, et inversement. Ils forment ensemble un couple d'oxydoréduction ou couple redox noté : **ox / red**. D'une manière générale on peut représenter un couple redox par l'équilibre suivant : **Oxydant + ne<sup>-</sup> ⇌ réducteur** ou **Ox + ne ⇌ red**

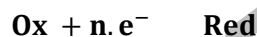
Où **n** : nombre d'électrons échangé au cours de la réaction.

**Exemples :**

- **Couple Fe<sup>2+</sup>/Fe :**  $Fe^{2+} + 2e^{-} \Leftrightarrow Fe$   
Fe<sup>2+</sup> capte les électrons : c'est l'oxydant et Fe est le réducteur
- **Couple I<sub>2</sub>/I<sup>-</sup> :**  $I_2 + 2e^{-} \Leftrightarrow 2I^{-}$  (I<sub>2</sub> : oxydant) et (I<sup>-</sup> : réducteur)

### II. Réactions d'oxydoréduction

A tout couple oxydant /réducteur, on associe la demi-équation d'oxydoréduction suivante :



Dans le sens :  $Ox + ne^{-} \rightarrow Red$  : l'oxydant se réduit : c'est une **réaction de réduction**

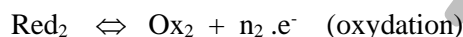
Dans le sens inverse :  $Red \rightarrow Ox + ne^{-}$  : le réducteur s'oxyde : c'est une **réaction d'oxydation**

**Remarque :** les électrons **e<sup>-</sup>** sont toujours du côté de l'oxydant.

#### 1) Equation globale d'une réaction d'oxydo-réduction

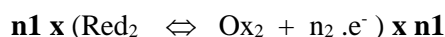
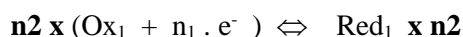
Une réaction d'oxydo-réduction est une réaction d'échange d'électrons entre un oxydant ox1 du couple (ox1/red1) et un réducteur red2 du couple (ox2/red2) :

Soit la réaction entre deux couples Ox1/Red1 et Ox2/Red2 dont les demi-équations sont :

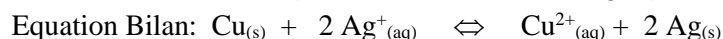
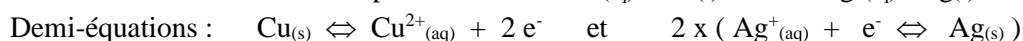


Les électrons échangés ne doivent pas apparaître dans la réaction globale.

On multiplie la demi-équation de la réduction par n<sub>2</sub> et celle de l'oxydation par n<sub>1</sub> pour obtenir la réaction globale sans électrons :



**Exemple :** soit la réaction entre les couples Ox/Red : Cu<sup>2+</sup>(aq) / Cu<sub>(s)</sub> et Ag<sup>+</sup>(aq) / Ag<sub>(s)</sub>





## 2) Nombre d'oxydation (N.O) ou degré d'oxydation (D.O)

Pour déterminer la nature d'une réaction (oxydation ou réduction), il faut identifier les nombres d'oxydation de l'oxydant et du réducteur.

- Le nombre d'oxydation d'un atome correspond à la charge qu'il porterait dans une molécule.
- D'une façon générale, on affecte à chaque atome d'une molécule une charge formelle (positive ou négative) provenant de l'attribution du (ou des) doublet(s) de liaison à l'atome le plus électronégatif. Cette charge est appelée **nombre d'oxydation** : N.O

### Règles générales :

- ✓ Dans un corps simple le N.O ou **DO** de l'élément est nul  
Ex : H<sub>2</sub> : DO (H) = 0 , O<sub>2</sub> : DO (O) = 0, N<sub>2</sub> : DO (N) = 0, Cu : DO (Cu) = 0
- ✓ Le **DO** d'un élément sous forme d'ion simple est égal à sa charge  
Ex : Na<sup>+</sup> : DO = +I , Fe<sup>2+</sup> : DO = +II, Cl<sup>-</sup> : DO = -I, S<sup>2-</sup> : DO = - 2
- ✓ Le **DO** de l'Hydrogène combiné est **+I** (**-I** dans les hydrures : LiH, NaH... ).
- ✓ Le **DO** de l'Oxygène combiné est **-II** (**-I** dans les peroxydes : H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, ... ; et **+II** dans F<sub>2</sub>O).
- ✓ La somme des **DO** de tous les atomes d'une molécule (neutre) est égale à zéro.
- ✓ La somme des **DO** de tous les atomes constituant un ion polyatomique est égal à sa charge.

### Remarque :

- Lorsque le **NO** d'un élément **diminue**, il subit une réduction, il gagne donc des électrons.
- Lorsque le **NO** d'un élément **augmente**, il subit une oxydation, il perd donc des électrons.
- Le **NO** maximal d'un élément est égal au nombre des électrons de la couche externe.

### Exemples :

NH <sub>3</sub> (molécule)	ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> (composé chargé)	H <sub>2</sub> CO (molécule)
⇒ Σ NO = 0 NO (H) = + I NO (N) = - III	⇒ Σ NO = -1)) NO (O) = - II NO (Cl) = + VII	⇒ Σ NO = 0 NO (O) = - II et NO (H) = + I NO (C) = 0

Dans la grande majorité des composés, **NO (H) = +I** et **NO (O) = -II**.

**Calcul de N.O de S dans l'ion hydrogénosulfate HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>**

$$\text{NO (S)} + \text{NO (H)} + 4 \times \text{NO (O)} = -1, \text{ soit } \text{NO (S)} + 1 - 8 = -1 \text{ d'où } \text{NO (S)} = + \text{VI.}$$

Suivant le composé dans lequel il est considéré, un élément peut prendre de très nombreuses valeurs de **NO** comme l'azote N dans les composés suivants :

Nombre d'oxydation N.O	-III	-II	-I	0	+I	+II	+III	+IV	+ V
Composés	NH <sub>3</sub> , NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	H <sub>2</sub> N-NH <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> NOH	N <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> O	NO	HNO <sub>2</sub> , NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	NO <sub>2</sub>	HNO <sub>3</sub> , NO <sub>3</sub>

Parfois, le **NO** calculé peut être fractionnaire, ce qui indique que l'espèce chimique est composée d'un élément sous plusieurs degrés d'oxydation.

**Exemple : NO de Pb dans Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>** est de 8/3, ce qui indique que le plomb Pb se trouve sous formes de deux degrés d'oxydation : Pb (IV) et Pb (II).

## 3- Equilibrage des réactions d'oxydo-réduction

Comme toutes les réactions chimiques, les réactions d'oxydo-réduction doivent être équilibrées du point de vue atomes et charges. Deux méthodes sont généralement appliquées :

**Méthode 1 :**

- Ecriture de la demi-réaction pour chaque couple Ox/Red
- Identifier l'oxydant et le réducteur : NO (Ox) > NO (red)
- Equilibrer l'élément dont N.O. varie.
- Déterminer le nombre d'électrons échangés.
- Equilibrer les charges par addition des ions H<sup>+</sup> ou OH<sup>-</sup> selon le milieu (acide ou basique) acide ou basique).
- Equilibrer Les H et les O en ajoutant H<sub>2</sub>O.

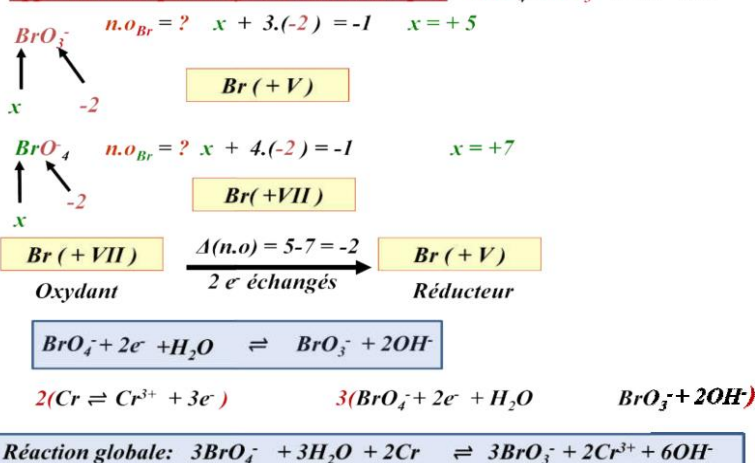
**Méthode 2 :**

- Equilibrer l'élément chimique oxydé ou réduit
- Equilibrer l'élément oxygène O avec des molécules d'eau
- Equilibrer l'élément hydrogène H avec des ions H<sup>+</sup>(aq) (ou des H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>)
- Equilibrer la charge (électronneutralité de demi-réaction) avec des électrons e<sup>-</sup>

**Exemples :**

- **Couple HNO<sub>3</sub> / NO<sub>2</sub>**

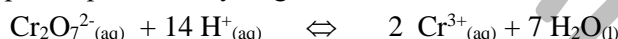
*Application . Equilibrage (en milieu basique) BrO<sub>4</sub><sup>-</sup> / BrO<sub>3</sub><sup>-</sup> et Cr<sup>3+</sup> / Cr*



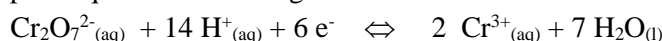
- **Couple : Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>(aq) / Cr<sup>3+</sup>(aq) :** (ion dichromate orange / ion chrome III vert) :  
Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>(aq) est un oxydant en milieu acide On ajoute l'eau (à droite) pour équilibrer O<sub>2</sub>



On ajoute H<sup>+</sup> (à gauche) pour équilibrer l'hydrogène

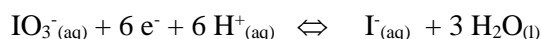


On ajoute des électrons pour équilibrer des charges



- **Couple : IO<sub>3</sub><sup>-</sup>(aq) / I<sup>-</sup>(aq) :** (ion iodate / ion iodure incolore) en milieu basique

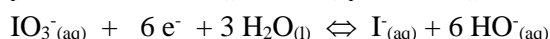
On écrit d'abord l'équation en milieu acide :



On ajoute ensuite des 2 côtés autant d'ions HO<sup>-</sup> que d'ions H<sup>+</sup> déjà présents.

H<sup>+</sup>(aq) + HO<sup>-</sup>(aq) = H<sub>2</sub>O(l). On remplace directement dans l'équation.

Ici , on ajoute 6 HO<sup>-</sup>



### III. Potentiel d'oxydo-réduction : Potentiel de Nernst

#### 1) Potentiel standard : $E^\circ(\text{Ox/red})$ ,

Le pouvoir oxydant ou réducteur d'une espèce chimique est caractérisé pour son potentiel redox standard noté  $E^\circ(\text{Ox/red})$ , où  $E^\circ(\text{Ox/red})$ , représente la force électromotrice du couple redox, mesuré dans les conditions normales ( $P = 1 \text{ atm}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ ), par rapport à un couple de référence  $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2$  dont le potentiel est égal à zéro :  $E^\circ(\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2) = 0$ .

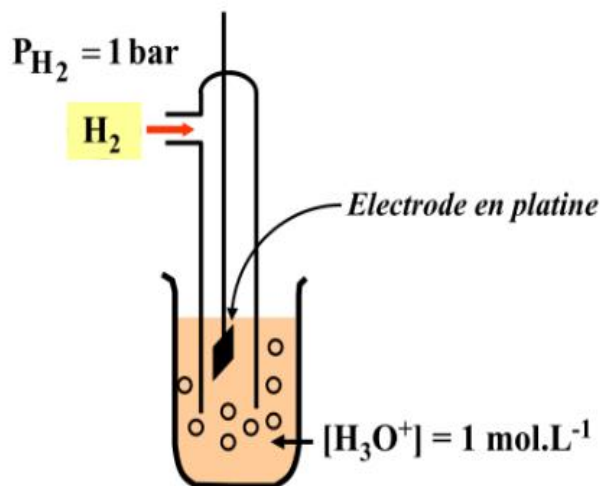


Schéma de l'électrode d'hydrogène de référence

Tous les couples rédox sont classés suivant leur potentiel standard d'oxydoréduction  $E^\circ(\text{ox/red})$  :

- Plus le potentiel rédox est élevé, plus le pouvoir de l'oxydant est fort et celui du réducteur faible
- Plus le potentiel rédox est faible, plus le pouvoir réducteur est fort et celui de l'oxydant fort.

#### Classement des potentiels standards des couples redox :

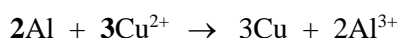
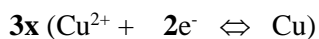
Force de l'Oxydant	Demi-réaction	Potentiel (V)	Force du Réducteur
	$\text{F}_2(\text{g}) + 2 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{F}(\text{aq})$	2.87	
	$\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) + 2 \text{H}^+(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	1.78	
	$\text{MnO}_4^-(\text{aq}) + 8 \text{H}^+(\text{aq}) + 5 \text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + 4 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	1.51	
	$\text{Cl}_2(\text{g}) + 2 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{Cl}^-(\text{aq})$	1.36	
	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq}) + 14 \text{H}^+(\text{aq}) + 6 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{Cr}^{3+}(\text{aq}) + 7 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	1.33	
	$\text{O}_2(\text{g}) + 4 \text{H}^+(\text{aq}) + 4 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	1.23	
	$\text{Br}_2(\text{l}) + 2 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{Br}^-(\text{aq})$	1.09	
	$\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}(\text{s})$	0.80	
	$\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}(\text{aq})$	0.77	
	$\text{O}_2(\text{g}) + 2 \text{H}^+(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})$	0.70	
	$\text{I}_2(\text{s}) + 2 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{I}^-(\text{aq})$	0.54	
	$\text{O}_2(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 4 \text{e}^- \rightarrow 4 \text{OH}^-(\text{aq})$	0.40	
	$\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}(\text{s})$	0.34	
	$\text{Sn}^{4+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Sn}^{2+}(\text{aq})$	0.15	
	$2 \text{H}^+(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2(\text{g})$	0	
	$\text{Pb}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Pb}(\text{s})$	-0.13	
	$\text{Ni}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Ni}(\text{s})$	-0.26	
	$\text{Cd}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Cd}(\text{s})$	-0.40	
	$\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}(\text{s})$	-0.45	
	$\text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Zn}(\text{s})$	-0.76	
	$2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2(\text{g}) + 2 \text{OH}^-(\text{aq})$	-0.83	
	$\text{Al}^{3+}(\text{aq}) + 3 \text{e}^- \rightarrow \text{Al}(\text{s})$	-1.66	
	$\text{Mg}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Mg}(\text{s})$	-2.37	
	$\text{Na}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Na}(\text{s})$	-2.71	
	$\text{Li}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Li}(\text{s})$	-3.04	

#### 2) Prévision des Réactions d'Oxydoréduction

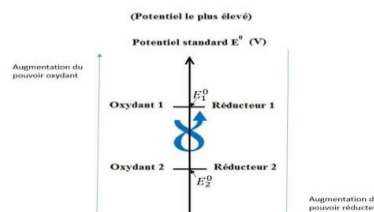
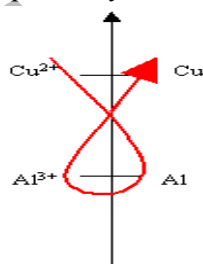
##### a) Prévision qualitative "règle du gamma"

La réaction redox est une réaction de transfert d'électrons qui fait intervenir deux couples rédox. L'oxydant d'un couple capte les électrons que cède le réducteur de l'autre couple. Il y a donc à la fois oxydation et réduction d'où le nom de la réaction.

**Exemple :** Couple  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$  et  $\text{Al}^{3+}/\text{Al}$



Les réactions d'oxydoréduction sont des équilibres chimiques caractérisées par une constante d'équilibre K. La valeur de K permet de prévoir le sens de déplacement de la réaction. Cependant, pour les réactions d'oxydo-réduction, on utilise le Potentiel Standard  $E^\circ(\text{ox/red})$  qui est une autre grandeur caractéristique du couple d'oxydoréduction.



Dans la représentation de la règle gamma, les oxydants sont placés à gauche ( $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Al}^{3+}$ ) et les réducteurs correspondants à droite. La réaction globale est écrite en suivant la courbe gamma ( $\gamma$ ) dans le sens suivant :  $3\text{Cu}^{2+} + 2\text{Al} \rightarrow \text{Al}^{3+} + \text{Cu}$

### b) Prévision quantitative des Réactions d'Oxydoréduction

#### - Relation ou potentiel de Nernst

Le pouvoir oxydant ou réducteur d'une espèce chimique dépend non seulement de  $E^\circ(\text{Ox/Red})$  mais aussi des concentrations en solution.

→ Pour un couple redox donné,  $\text{Ox} + ne^- \rightleftharpoons \text{red}$ , le potentiel de Nernst s'exprime par la relation suivante :

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

**T** : la température exprimée en kelvin, K

**F** : le Faraday, F, avec  $1F = N_A \cdot e = 96480 \text{ C. mol}^{-1}$

**n**, le nombre d'électrons échangés dans cette demi-équation

Selon la nature des réactions d'oxydo/réduction, l'expression du potentiel de Nernst peut s'exprimer en fonction de différents paramètres :

**Exemples :**

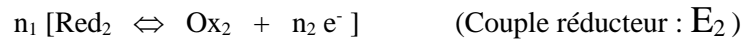
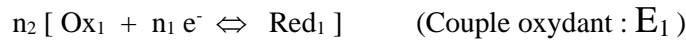
- Couple  $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$  :  $\text{Fe}^{3+} + 1e^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} \Rightarrow E(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = E^\circ + 0,059 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$
- Couple  $\text{I}_2/\text{I}^-$  :  $\text{I}_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{I}^- \Rightarrow \log \frac{[\text{I}_2]}{[\text{I}^-]^2}$
- Couple  $\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$  :  $\text{MnO}_4^- + 8 \text{H}^+ + 5 e^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O}$   
 $\log \frac{[\text{MnO}_4^-] \cdot [\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]}$

Le potentiel de ce couple dépend de la concentration de  $[\text{H}^+]$  car la réaction se fait en milieu acide.

#### → Réaction entre deux couples redox

La réaction spontanée se produisant dans les conditions standards entre deux couples d'oxydoréduction est celle qui se produit entre le meilleur oxydant (de  $E^0$  le plus élevé) et le meilleur réducteur (de  $E^0$  le plus faible).

**Soient les demi-réactions suivantes :**



La réaction globale est :  $n_2 \text{Ox}_1 + n_1 \text{Red}_2 \Leftrightarrow n_2 \text{Red}_1 + n_1 \text{Ox}_2$

Les potentiels relatifs à chaque demi-réaction sont :

$$E_1 = E_1^0 +$$

$$(0,059/n_1.n_2). \log \frac{[\text{Ox}_1]}{[\text{Red}_1]^{n_2}} = E_1^0 +$$

$$(0,06/n_1.n_2). \log \frac{[\text{Ox}_1]}{[\text{Red}_1]^{n_2}}$$

$$E_2 = E_2^0 + (0,059/n_1.n_2). \log \frac{[\text{Ox}_2]^{n_1}}{[\text{Red}_2]^{n_1}} = E_2^0 +$$

$$(0,06/n_1.n_2). \log \frac{[\text{Ox}_2]^{n_1}}{[\text{Red}_2]^{n_1}}$$

**A l'équilibre les deux couples sont simultanément présents, la différence des potentiels des deux couples est nulle :  $\Delta E = E(\text{couple oxydant}) - E(\text{couple réducteur}) = 0$ .**

$$\Delta E = E_1 - E_2 = 0 \Rightarrow E_1 = E_2$$

$$E_1^0 + (0,06/n_1.n_2). \log \frac{[\text{Ox}_1]}{[\text{Red}_1]^{n_2}} =$$

$$E_2^0 + (0,06/n_1.n_2). \log \frac{[\text{Ox}_2]^{n_1}}{[\text{Red}_2]^{n_1}}$$

$$E_1^0 - E_2^0 = ((0,06/n_1.n_2). \log \frac{[\text{Ox}_2]^{n_1}}{[\text{Red}_2]^{n_1}}) - (0,06/n_1.n_2).$$

$$\log \frac{[\text{Ox}_1]}{[\text{Red}_1]^{n_2}} = 0$$

$$E_1^0 - E_2^0 = (0,06/n_1.n_2).$$

log

[Ox2]

$$\Rightarrow \frac{n_1.n_2(E_1^0 - E_2^0)}{0,06} = \frac{[\text{Red}_1]^{n_1}}{[\text{Red}_2]^{n_1}[\text{Ox}_1]^{n_1}}$$

$$\log \frac{[\text{Ox}_2]}{[\text{Red}_2]^{n_1}[\text{Ox}_1]^{n_1}} = \frac{n_1[\text{Red}_1]^{n_1}}{[\text{Red}_2]^{n_1}[\text{Ox}_1]^{n_1}}$$

Sachant que pour la réaction globale :  $n_2 \text{Ox}_1 + n_1 \text{Red}_2 \Leftrightarrow n_2 \text{Red}_1 + n_1 \text{Ox}_2$ , la constante

d'équilibre K est :  $K =$

$$\frac{[\text{Ox}_2]^{n_1}[\text{Red}_1]^{n_2}}{[\text{Red}_2]^{n_1}[\text{Ox}_1]^{n_2}}$$

$\Rightarrow$

$n_1 \cdot n_2 (E_1^0$

-

$E_2^0)$

0,06

$$= \log K$$

Avec  $\Delta E^0 = E^0$  (couple oxydant) -  $E^0$  (couple réducteur)

$$\Rightarrow E^0 \text{ (couple oxydant)} > E^0 \text{ (couple réducteur)}$$

**Remarque :**

Si  $K > 10^5 \Rightarrow$  Réaction totale

$$\text{Si } n_1 = n_2 = 1 : \log K = 5 = \frac{\Delta E}{0,06} \Rightarrow \Delta E^0 = 0,06 \times 5 = 0,3 \text{ V}$$

Si  $\Delta E^0 > 0,3 \text{ V}$  la **réaction** peut être considérée comme **totale**.

**IV. Les piles électrochimiques :**

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

→ Le courant électrique est créé par le déplacement des électrons échangés entre deux couples redox qui peuvent circuler dans un fil conducteur reliant les deux couples :

**C'est le principe des piles électrochimiques.**

**1) Constitution d'une pile électrochimique :**

- Chaque pile électrochimique est constituée de deux demi-piles, appelées électrodes
- Une demi-pile est constituée d'une électrode (en métal : M) en contact avec un électrolyte ionique (solution d'ions métallique  $M^{n+}$  (aq)) correspondant à un couple oxydo-réducteur  $M^{n+}$  (aq)/M(s).
- Une liaison électrochimique entre les deux solutions ioniques de chaque électrode est réalisée à l'aide d'un **pont salin** (solution ionique : KCl,  $KNO_3$ ,...).
- Le pont salin permet de fermer le circuit lorsque la pile fonctionne c-à-d débite le courant électrique et de maintenir l'électroneutralité des deux solutions ioniques dans les deux demi-piles.

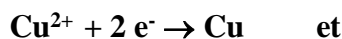
**2) La pile Daniell :**

Elle est constituée par les deux couples :

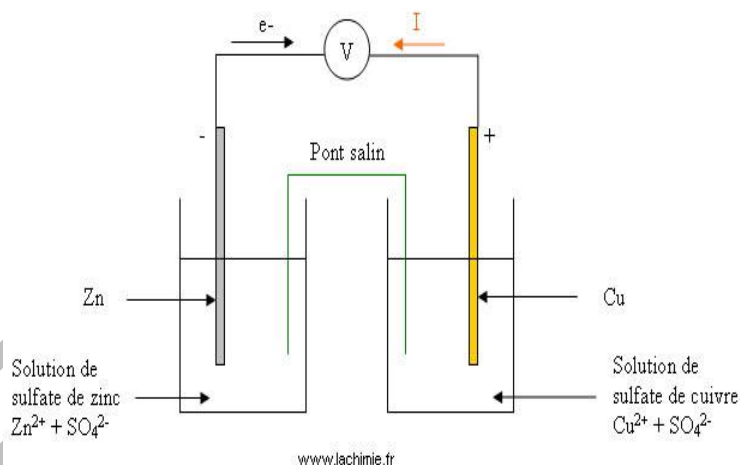


$$\text{Avec :} \quad E^0_{Cu^{2+}/Cu} = 0,34 \text{ V} > E^0_{Zn^{2+}/Zn} = - 0,76 \text{ V}$$

Les réactions des deux demi-piles sont :



Le schéma de la pile construite à partir des deux demi-piles est le suivant :



→ Deux lames métalliques de cuivre (Cu) et de zinc (Zn) sont plongées chacune dans une solution ionique,  $\text{Cu}(\text{SO}_4)$  et  $\text{Zn}(\text{SO}_4)$ , reliées par un pont salin qui contient un sel ionique (ex : KCl). Lorsque la pile débite un courant électrique, passe à travers un fil conducteur reliant les deux lames métalliques (électrodes). Une tension, appelée force électromotrice de la pile : f.e.m, est ainsi créée et indiquée par un voltmètre.

→ Le déplacement des électrons échangés au cours de la réaction d'oxydo-réduction entre les deux couples se fait à partir du couple  $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$  vers le couple  $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$  et le courant électrique créée se déplace dans le sens inverse.

→ Il est conclu que le couple  $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$  qui cède les électrons correspond à une **réaction d'oxydation** qui représente le **pôle négatif de la pile, appelé : Anode (-)**.

→ Le couple  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$  qui capte les électrons correspond à une **réaction de réduction** qui représente le **pôle positif de la pile, appelé : Cathode (+)**.

→ Lorsque la pile fonctionne, donc débite du courant électrique, la quantité des ions positifs  $\text{Zn}^{2+}$  dans la solution de gauche augmente, et les ions négatifs du pont salin ( $\text{Cl}^-$ ) se déplacent vers la solution pour les neutraliser. Dans la solution de droite, la quantité des ions positifs  $\text{Cu}^{2+}$  diminue, et les ions du pont salin ( $\text{K}^+$ ) se déplacent vers la solution pour les compenser. Ce rôle des ions du pont salin est très important pour le fonctionnement de la pile.

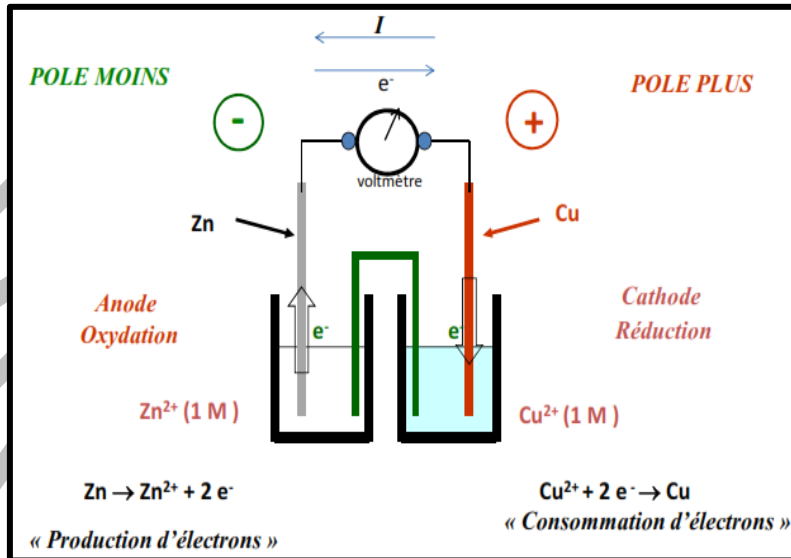
#### Remarques :

- La pile débite jusqu'à disparition de l'électrode de zinc, suite à la formation des ions  $\text{Zn}^{2+}$  qui usent la lame métallique, dont le potentiel varie car la concentration de ces ions varie dans la solution.
- Dans une pile, le **pôle (+)** est toujours placé à **droite** et le pôle **(-)** à gauche.

Afin de simplifier le schéma précédent de la pile, la représentation en ligne suivante est par convention adoptée. Elle correspond à la demi-pile  $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$  associée à la demi-pile  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$  par l'intermédiaire d'un pont ionique de KCl.



Ainsi cette écriture conventionnelle en ligne est équivalente au schéma détaillé de la pile Daniell suivante :



Les potentiels dans chacune des demi-piles s'écrivent à partir de l'équation de Nernst :

- Pôle (-) :  $\text{Zn} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + 2e^-$        $E(-) = E^0_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} + \frac{0,059}{2} \log \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Zn}]}$       Anode
- Pôle (+) :  $\text{Cu}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Cu}$        $E(+) = E^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} + \frac{0,059}{2} \log \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Cu}]}$       Cathode

**Application numérique :**  $[\text{Cu}^{2+}] = [\text{Zn}^{2+}] = 0.1 \text{ mol/l}$  et  $[\text{Cu}] = [\text{Zn}] = 1$  (solides)

$E^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = 0.34 \text{ V} > E^0_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0.76 \text{ V} \Rightarrow$  le couple  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$  est plus oxydant que le couple  $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$ .

Au cours de fonctionnement de la pile, sa force électromotrice ou sa différence de potentiel  $\Delta E$  est :

$$\Delta E = E(\text{couple oxydant}) - E(\text{couple réducteur}) = E^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - E^0_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = 0.34 - (-0.76) = 1.1 \text{ V}$$

$$\Delta E = E(+)-E(-) = E^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} + \frac{0,06}{2} \log \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{1} - (E^0_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} + \frac{0,06}{2} \log \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{1})$$

$$\Delta E = \Delta E^0 + \frac{0,06}{2} \text{Log} \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Zn}^{2+}]} = \Delta E = 1,1 + 0,03 \cdot \text{Log} \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Zn}^{2+}]}$$

## V. Dosage d'oxydo-réduction

### 1) Principe

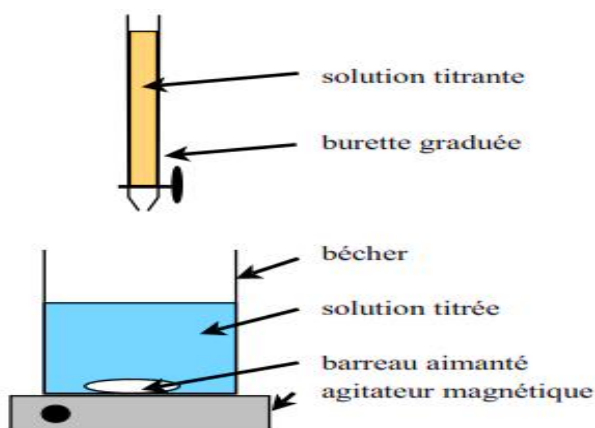
→ Comme il a été vu dans le cas des réactions acido-basiques, un dosage consiste à déterminer la concentration inconnue d'une espèce chimique dans une solution.

→ Dans ce sens, on fait réagir selon une réaction choisie la substance qu'on veut doser avec une autre substance dont la concentration est connue.

→ Il existe plusieurs types de titrages (dosages) selon le type de la réaction utilisée. (acide / base - oxydoréduction - précipitation - complexation ... etc).

Le dispositif expérimental suivant est utilisé pour tous les dosages :





Les opérations à suivre au niveau pratique sont :

- ✓ On introduit un volume connu de solution à doser dans un bécher.
- ✓ On introduit une solution de concentration connue du réactif titrant dans une burette.
- ✓ On verse progressivement le réactif titrant (1cc/cc) dans la solution de concentration inconnue.
- ✓ On arrête le titrage quand on atteint le **Point d'équivalence de volume équivalent Ve**.

Le Point d'équivalence est par définition le moment pour lequel la substance à doser et le réactif titrant ont été mélangés en proportions stœchiométriques.

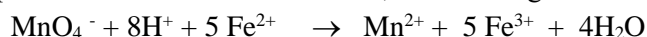
Ce point particulier est repéré grâce à l'utilisation d'un indicateur coloré ou par potentiométrie. Dans le cas des réactions d'oxydo-réduction, ce point peut être repéré par une brusque variation du potentiel redox. On trace la courbe  $E(\text{Ox/Red}) = f(V)$ , qui représente la variation du potentiel de la solution à chaque instant.

## 2) Dosage manganométrique : voir TP

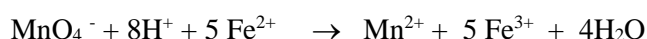
### 2.1. Définition

La manganométrie est une technique volumétrique de dosage qui utilise comme réactif de dosage une solution de permanganate de potassium en milieu acide. Le dosage d'une solution contenant un réducteur Red par une solution de permanganate de potassium de concentration molaire  $C(\text{Ox})$  connue consiste à déterminer la concentration molaire inconnue  $C(\text{Red})$  du réducteur au moyen de la réaction d'oxydoréduction mettant en jeu les couples redox  $\text{Ox/Red}$  et  $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ .

Dans le cas où le couple  $\text{Ox/Red}$  à doser est  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ , la réaction globale de dosage s'écrit :



Cette réaction d'oxydoréduction met donc en jeu deux couples redox :  $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ , de demi-équations :



→ Cette réaction est rapide totale et spécifique des ions  $\text{MnO}_4^-$  et  $\text{Fe}^{2+}$ . Elle montre que les ions permanganate  $\text{MnO}_4^-$  se réduisent par les ions  $\text{Fe}^{2+}$  en ions  $\text{Mn}^{2+}$ ; simultanément, les ions  $\text{Fe}^{2+}$  s'oxydent par  $\text{MnO}_4^-$  en ions  $\text{Fe}^{3+}$ . Les concentrations de ces ions varient au cours du dosage, ce qui engendre également une variation du potentiel  $E$  de la solution en fonction du volume de  $\text{KMnO}_4$  versé.

→ D'après la stœchiométrie de la réaction on peut écrire :

$$n(\text{MnO}_4^-) = n(\text{Fe}^{2+}) / 5 =$$

Et que la quantité  $n(\text{Fe}^{2+})$  fournis par le réducteur est :  $n(\text{Fe}^{2+}) = C(\text{Fe}^{2+}) \cdot V(\text{Fe}^{2+})$  et celle fournie par l'oxydant est :  $n(\text{MnO}_4^-) =$

$$C(\text{MnO}_4^-) \cdot V(\text{MnO}_4^-) \Rightarrow C(\text{Fe}^{2+}) = 5 \cdot C(\text{MnO}_4^-) \cdot V(\text{MnO}_4^-) / V(\text{Fe}^{2+})$$

### 2.2. Application : Dosage d'une solution de sulfate de fer (II)

Soit à doser un volume  $V_1 = 10 \text{ mL}$  de la solution de fer (II) de concentration molaire  $C_1$  inconnue par une solution de permanganate de potassium de concentration molaire  $C_2 = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$  en milieu acide en ajoutant  $5 \text{ mL}$  environ d'une solution d'acide sulfurique de concentration  $1 \text{ M}$ .

Puisque les concentrations des espèces chimiques varient en cours du dosage, il faut distinguer trois domaines :

#### a- Avant l'équivalence : $V_2 < V_e$

Les ions présents dans le bêcher sont ceux du couple 1 :  $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$  et du Couple 2 :  
 Dont les réactions sont :



La concentration des ions  $\text{Fe}^{3+}$  formés est :  $\frac{5C_2V_2}{C_1V_1 - 5C_2V_2}$

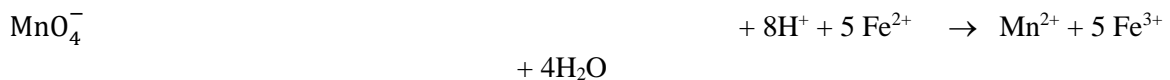
L'expression du potentiel du couple 1 est :

Dans ce domaine,  $\text{MnO}_4^-$  est le réactif limitant,  $[\text{MnO}_4^-] \rightarrow 0$ . Il est totalement réduit en  $\text{Mn}^{2+}$ .

**b - A l'équivalence :**

$$5 \cdot C(\text{MnO}_4^-) \cdot V(\text{MnO}_4^-) = C(\text{Fe}^{2+}) \cdot V(\text{Fe}^{2+})$$

En ce point, la coloration violette de la solution de permanganate, due aux ions permanganate  $\text{MnO}_4^-$ , disparaît ce qui prouve que les ions permanganate ont été réduits par les ions  $\text{Fe}^{2+}$  en  $\text{Mn}^{2+}$  et les ions  $\text{Fe}^{2+}$  ont été oxydés en  $\text{Fe}^{3+}$ . Cette décoloration de la solution de permanganate est rapide ce qui indique que la réaction globale est totale.



Le mélange réactionnel contient les ions  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  et des quantités faibles de  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{MnO}_4^-$ .

**Au point équivalent les potentiels des deux couples sont égaux :  $E_{\text{eq}} = E_1 = E_2$**

⇒

$$\Rightarrow = \frac{5}{0,06} (1,51 - 0,77) = 12520$$

$$\Rightarrow K_{eq} = 10^{62}$$

La constante de la réaction est très élevée  $\Rightarrow$  la réaction est totale

$\rightarrow$  Calcul du potentiel à l'équivalence :

D'autre part :  $5.[Mn^{2+}] = [Fe^{3+}]$ ;  $[H^+] = 1$  et  $[Fe^{2+}] =$

$5 [MnO_4^-]$  sont présents en traces.

En multipliant  $E_2$  par 5 et en ajoutant les expressions des deux potentiels :

$$6E_{eq} = E_1 + + +$$

$$0 \quad ,06 \log \frac{\quad}{\quad}$$

$\Rightarrow$

D'une manière générale, pour deux couples redox on obtient à l'équivalence :

$$E_{eq} = \frac{n_1 \cdot E_1^0 + n_2 \cdot E_2^0}{n_1 + n_2}$$

Où  $n_1$  et  $n_2$  représentent les nombres d'électrons relatifs à chaque couple.

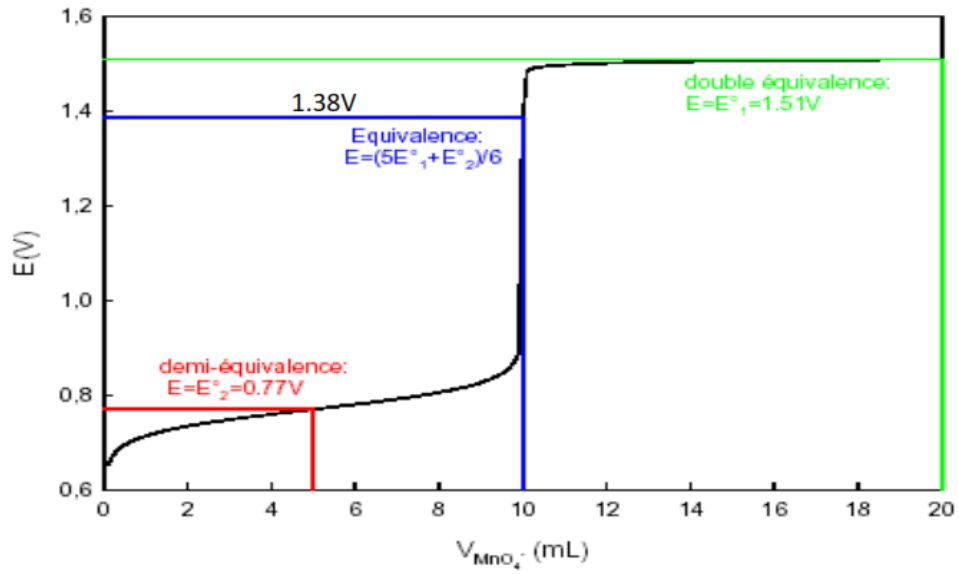
**c** - **Après l'équivalence :**

$$5 \cdot C(MnO_4^-) \cdot V(MnO_4^-) = C(Fe^{2+}) \cdot V(Fe^{2+})$$

La totalité des ions  $Fe^{2+}$  a réagi (réactif limitant), il s'est formé  $C_2 \cdot V_{eq}$  de  $Mn^{2+}$  et  $5C_2 \cdot V_{eq}$  de  $Fe^{3+}$  et il reste  $(C_2 V_2 - C_2 V_{eq})$  de  $MnO_4^-$  qui n'ont pas réagi et  $[H^+] = 1$ .

C'est le couple  $MnO_4^- / Mn^{2+}$  qui contrôle le potentiel.

$$E_2 = 1,51 + \frac{0,06}{5} \log \frac{(C_2 \cdot V_2 - C_2 \cdot V_{eq})}{C_2 \cdot V_{eq}}$$



**Dosage potentiométrique du fer(II) par le permanganate de potassium**