

*Cours et exercices de chimie des
solutions*

Dr Nordine Hebbar

Cours destiné aux étudiants de deuxième année des Classes
Préparatoires en Sciences et Techniques (CPST)

Sommaire

Sommaire

Chapitre 1: Généralité sur les solution	
Cours	1
Exrecices	9
Chapitre 2: Equilibre acid-base	
Cours	12
Exrecices	35
Chapitre 3: Equilibre de précipitation-solubilité	
Cours	39
Exrecices	47
Chapitre 4: Equilibre de complexation	
Cours	49
Exrecices	57
Chapitre 5: Equilibre d'oxydoréduction	
Cours	59
Exrecices	69
Chapitre 6: Cinétique chimique	
Cours	72
Exrecices	82
Annexes	85
Bibliographie	91

Chapitre 1: Généralité sur les solution

Chapitre 1: Généralités sur les solutions

1. Définition d'une solution

Une **solution** est un **mélange** de deux ou plusieurs constituants. Le constituant majoritaire est appelé **solvant**. Le ou les composé(s) minoritaire(s) sont appelés **soluté(s)**.

On distingue les **solutions liquides** et les **solutions solides**

On parle ainsi d'une solution aqueuse lorsque le solvant est de l'eau. Ceci est particulièrement le cas des solutions dans tous les systèmes vivants.

Une solution est dite saturée en un constituant donné lorsqu'elle contient la quantité maximale de ce constituant que le solvant peut dissoudre.

2. Expressions de la proportion de soluté

Les grandeurs les plus couramment utilisées pour exprimer une composition sont répertoriées ci-dessous.

- Fraction molaire

Soit n_i la quantité de matière d'un constituant i quelconque de la solution. La **fraction molaire** x_i de ce constituant s'exprime par le rapport de n_i à la quantité de matière totale n (nombre total de moles) :

$$x_i = \frac{n_i}{n} = \frac{n_i}{\sum_j n_j} \text{ avec } \sum_i x_i = 1$$

n_i et n sont exprimées en mol. x_i est sans dimension.

- Fraction massique

Soit m_i la masse d'un constituant i de la solution. La **fraction massique** w_i de ce constituant s'exprime par le rapport de sa masse à la masse totale m de la solution :

$$w_i = \frac{m_i}{m} = \frac{m_i}{\sum_j m_j} \text{ avec } \sum_i w_i = 1$$

m_i et m sont exprimées dans la même unité de masse. w_i est sans dimension. En pratique, on utilise surtout le **pourcentage en masse** : $P (\%) = w_i \times 100$.

Exemple : Une solution commerciale concentrée d'acide nitrique à 70 % contient 70 g de HNO₃ dans 100 g de solution, c'est-à-dire 70 g de HNO₃ pour 30 g d'eau.

- Concentration massique t_P

La **concentration massique ou titre pondérale** t_P d'une solution est la masse d'un soluté contenu dans l'unité de volume de la solution.

$$t_P = \frac{\text{masse du soluté}}{\text{Volume de la solution}}$$

t_P est en g.L⁻¹ si *masse(i)* est en g et V en L.

- Concentration molaire ou molarité C_M

La molarité ou concentration molaire d'une solution est le nombre de moles d'un soluté contenu dans l'unité de volume de la solution.

$$C_M = \frac{\text{nombre de mole du soluté}}{\text{volume de la solution}}$$

Elle est exprimée habituellement en mole par litre (mol.L⁻¹). Dans le système international (MKS), la molarité est exprimée en mole par mètre cube (mol.m⁻³).

- **La concentration molale ou molalite C_m**

La molalité ou concentration molale est le nombre de moles d'un soluté contenu dans un kilogramme de solvant.

$$C_m = \frac{\text{nombre de moles du soluté}}{\text{masse totale du solvant}}$$

La molalité est exprimée dans le système (MKS) en mole par kilogramme (mol.kg⁻¹).

Si la solution contient plusieurs solutés, la molalité de la solution est donnée pour chacun des solutés présents dans la solution.

Remarques

Dans le cas des solutions aqueuses suffisamment diluées, la molarité et la molalité sont numériquement égales (C_M = C_m). En effet dans ces conditions, la masse d'un litre d'une solution est pratiquement égale à la masse d'un litre d'eau (1kg).

- **Concentration équivalente ou normalité C_N**

On utilise parfois la notion de normalité pour simplifier les calculs lors des problèmes de titrages.

La normalité ou concentration équivalente d'une solution est le nombre d'équivalent gramme de soluté contenu dans l'unité de volume de la solution.

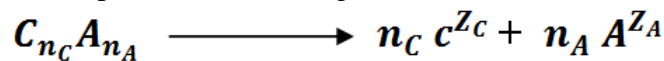
$$C_N = \frac{\text{nombre totale d'équivalent gramme de soluté}}{\text{volume totale de la solution}} = \frac{n'}{V}$$

Elle est exprimée habituellement en Equivalent gramme par litre de solution (Eq.g/L).

Dans le système international (MKS) elle est exprimée en équivalent gramme par mètre cube (Eq.g/m³).

A. En acide-base

Considérons une solution contenant un soluté qui se dissocie, en donnant n_a anions porteurs de la charge Z_a et n_c cations porteurs de la charge Z_c



$$n' = n_A \times |Z_A| \times n = n_c \times Z_c \times n$$

n: le nombre de mole de soluté

n': le nombre d'équivalent gramme de soluté

Relation entre la normalité et la molarité

$$n' = n_A \times |Z_A| \times n = n_c \times Z_c \times n$$

$$\Rightarrow C_N = n_A \times Z_A \times C_M = n_c \times Z_c \times C_M$$

Remarque:

L'équivalent chimique représente le nombre de charge (-) ou (+) impliquées lors d'une réaction. C'est le nombre de charges électriques liées à un ion en solution. Un ion possède une charge Z en valeur absolue.

$$\text{Concentration équivalente} = \text{concentration de Z}$$

B. En oxydoréduction

$$C_N = x \times C_M$$

x est le nombre de mole d'électron que capte (ou libère) une mole de la substance considérée (l'oxydant ou le réducteur).

Exemples:

$MnO_4^- + 5e^- + 8H^+ \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$	
Pour MnO_4^- : $x = 5 \Rightarrow C_N = 5 \times C_M$	Pour Mn^{2+} : $x = 5 \Rightarrow C_N = 5 \times C_M$
$Cr_2O_7^{2-} + 6e^- + 14H^+ \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 7H_2O$	
Pour $Cr_2O_7^{2-}$: $x = 6 \Rightarrow C_N = 6 \times C_M$	Pour Cr^{3+} : $x = 3 \Rightarrow C_N = 3 \times C_M$
$2ClO^- + 2e^- + 4H^+ \rightleftharpoons Cl_2 + 2H_2O$	
Pour ClO^- : $x = 1 \Rightarrow C_N = C_M$	Pour Cl_2 : $x = 2 \Rightarrow C_N = 2 \times C_M$

3. LES ELECTROLYTES

1- Définition : un électrolyte est un composé qui par dissolution dans l'eau donne des ions : anions + cations

2- Les électrolytes forts: les électrolytes forts sont des solutés pour lesquels l'ionisation dissociation par le solvant eau est **totale** . Ex NaCl, HCl,.....

3- Les électrolytes faibles: l'ionisation , dissociation n'est que **partielle, par suite d'une réaction inverse**. Ex l'acide éthanóique : CH₃COOH, l'ammoniac NH₃,

4- L'électroneutralité des solutions:

Une solution est toujours électriquement neutre : le nombre (ou la concentration) des charges positives est égale au nombre (ou à la concentration) des charges négatives.

L'électroneutralité d'un mélange de composés ioniques en solution traduit le fait que la charge électrique totale de la solution doit toujours être nulle.

$$\sum Z_{C_i} \times [C_i^{Z_i+}] = \sum |Z_{A_j}| \times [A_j^{Z_j-}]$$

$[C_i^{Z_i+}]$ désigne la concentration molaire (mol/L) de chaque cation i présent dans la solution. $[A_j^{Z_j-}]$ désigne la concentration molaire (mol/L) de chaque anion j présent dans la solution.

Exemple 1:

Solution de Na ₂ SO ₄ de concentration 0,2M			[Na ⁺]= 0,4 M ; [SO ₄ ²⁻]= 0,2 M
	Na_2SO_4	$\xrightarrow{\text{eau}}$	$2 Na^+ + SO_4^{2-}$
t= 0	0,2		0 0
t=t _f	0		2× 0,2 0,2
			application de la loi 1× [Na ⁺] = 2 × [SO ₄ ²⁻] ⇒ 0,4 = 2 × 0,2 = 0,4 correcte.

Exemple 2:

Solution contenant Na₂SO₄ de concentration 0,2 M et KCl de concentration 0,3M;

1. [Na⁺] = 2 × 0,2 = 0,4 M ; [SO₄²⁻] = 0,2 M.

2. [K⁺] = [Cl⁻] = 0,3 M.

Application de la loi: [Na⁺] + [K⁺] = 2 × [SO₄²⁻] + [Cl⁻] ⇒ 0,4 + 0,3 = 2 × 0,2 + 0,3
⇒ 0,7 = 0,7

4. Activité et coefficient d'activité

Lorsqu'une espèce chimique (ion ou molécule) est en solution, des interactions soluté-solvant et soluté-soluté ont lieu. La disponibilité de l'espèce chimique vis-à-vis d'une réaction peut alors apparaître très différente de la concentration dans la solution. Ceci est d'autant plus vrai que la concentration dans la solution est élevée. Pour traduire cet écart au cas idéal où le soluté ne subit aucune interaction, on introduit la notion **d'activité d'une solution** qui correspond à la concentration active de la solution.

$$a_i = \gamma_i \times \frac{C_i}{C^0}$$

avec : a_i : l'activité de l'espèce i ; γ_i : le coefficient d'activité ou $0 < \gamma_i \leq 1$ (Il est égal à 1 pour les solutions idéales (diluée)) ; C_i : la concentration de l'espèce i ; C^0 : concentration de référence égale à 1 mol/L.

Définition: Par définition, γ_i est un coefficient correctif sans unité compris entre 0 et 1. Il est aussi nommé « écart à l'idéalité ». C^0 est une concentration de référence dont la valeur (1 mol/L) est arbitraire. Il s'agit de la concentration en soluté de la solution idéale, c'est-à-dire, dans laquelle aucune interaction n'existe. Dans cette solution hypothétique, on a $\gamma_i \approx 1$

Remarque

1. **Cas des solutions réelles : solution concentrée $C \geq 0,1 \text{ M}$:** $a_i < C_i \Rightarrow \gamma_i < 1$
2. **Cas des solutions diluées (solutions idéales) :** Dans le but de simplifier les calculs, il est couramment admis que pour une solution diluée (concentration inférieure à $10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$) il est possible d'assimiler activité et concentration pour le soluté « i » : $a_i \equiv C_i \Rightarrow \gamma_i = 1$
3. **Cas d'une espèce « seule dans sa phase » :** Une espèce dite pure peut être considérée comme étant « seule dans sa phase » $\Rightarrow a_{\text{liquide pur}} = 1$ et $a_{\text{solide}} = 1$.
4. **Cas du solvant :** le solvant S est l'espèce majoritaire devant les solutés dans une solution $\Rightarrow a_{\text{solvant}} = 1$.

Si nous souhaitons être précis et calculer le coefficient d'activité d'une espèce en solution, il va nous falloir faire appel au modèle de Debye-Hückel qui suppose que dans une solution diluée contenant un électrolyte fort, les écarts observés par rapport à une solution idéale de même concentration sont uniquement dus aux attractions et aux répulsions électrostatiques entre les ions. Cette loi prend en compte la charge portée par chaque ion ainsi que sa concentration apportée en solution. La théorie de Debye-Hückel permet le calcul du coefficient d'activité relatif à une espèce ionique. Les électrolytes étant toujours constitués d'anions et de cations, il faut considérer autant de coefficients d'activité qu'il y a d'entités ioniques.

$$\log(\gamma_i) = \frac{-0,5 z_i^2 \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} \text{ avec } I = \frac{1}{2} \sum z_i^2 C_i$$

I : force ionique de la solution (en mol.L^{-1}) ; z_i : charge de l'ion considéré

C_i : concentration de l'ion considéré (en mol.L^{-1})

Exemple:

Calculons l'activité d'une solution de sulfate de cuivre (Cu^{2+} , SO_4^{2-}) dont la concentration apportée est égale à $0,001 \text{ mol.L}^{-1}$

$$\begin{aligned} I &= \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 C_i = \frac{1}{2} \left[z_{(\text{Cu}^{2+})}^2 \times [\text{Cu}^{2+}] + z_{(\text{SO}_4^{2-})}^2 \times [\text{SO}_4^{2-}] \right] = \frac{1}{2} [(+2)^2 \times 0,001 + (-2)^2 \times 0,001] \\ &= \frac{1}{2} \times 0,008 = 0,004 \text{ mol.L}^{-1} \end{aligned}$$

La valeur de la force ionique permet de calculer le coefficient d'activité de chaque ion (qui ici est identique, car la charge de chaque ion est la même en valeur absolue) :

$$\log(\gamma_i) = -\frac{0,5 \times z_i^2 \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} \quad \text{D'où : } \log(\gamma_{Cu^{2+}}) = \log(\gamma_{SO_4^{2-}}) = -\frac{0,5 \times 4 \times \sqrt{0,004}}{1 + \sqrt{0,004}} = -0,119$$

$$\gamma_{Cu^{2+}} = \gamma_{SO_4^{2-}} = 0,76 \quad a_i = \gamma_i \times \frac{C_i}{C^0} \Rightarrow a_{Cu^{2+}} = a_{SO_4^{2-}} = 0,76 \times \frac{0,001}{1} = 7,6 \cdot 10^{-4}$$

Coefficient de dissociation (d'ionisation)

Un électrolyte est un composé chimique qui, à l'état fondu ou dissous, peut subir l'électrolyse, c'est-à-dire, qui se décompose par le passage d'un courant électrique. La décomposition d'une molécule en deux ou plusieurs morceaux peut se faire de deux façons :

- **Ionisation** : si les produits obtenus sont des ions. Exemple : $NaCl \leftrightarrow Na^+ + Cl^-$
 $NH_3 + H_2O \leftrightarrow NH_4^+ + OH^-$
- **Dissociation** : si les produits obtenus sont neutres. Exemple : $2 NH_3 \leftrightarrow N_2 + 3 H_2$

Ce genre de réactions aboutit souvent à un équilibre ; la dissociation ou l'ionisation sont rarement complètes. Le degré de dissociation (ou d'ionisation) nous donne une mesure du déplacement de ces équilibres. Il est défini de la façon suivante :

$$\alpha = \frac{\text{Nombre de mole ionisées}}{\text{Nombre de mole en solution}}$$

Le degré d'ionisation est compris entre 0 et 1.

$$0 \leq \alpha \leq 1$$

$\alpha = 0$ signifie qu'il n'y a pas d'ionisation

$\alpha = 1$ signifie que l'ionisation est complète

5. 6. Conduction des solutions d'électrolyte

• **Conductance et conductivité :**

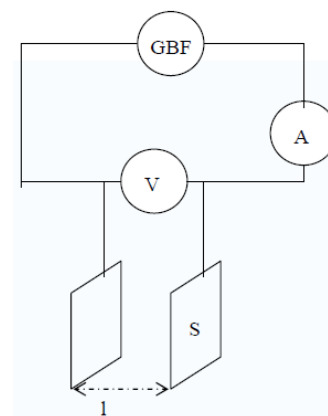
Une solution ionique est conductrice : c'est la présence d'ions qui assure le caractère conducteur de la solution.

Pour déterminer la conductance d'une solution ionique on a besoin :

- d'un générateur de courant alternatif,
- d'une cellule conductimétrique, constitué de 2 plaques métalliques parallèles, de surface S et distante de L
- d'un voltmètre mesurant la tension aux bornes des 2 plaques de la cellule conductimétrique.
- d'un ampèremètre mesurant l'intensité du courant alternatif

Le degré d'ionisation peut aussi s'exprimer en termes de pourcentage. Voici quelques exemples de valeurs de α pour des solutions déci-normales à 25°C :

Electrolyte	α	$\alpha \%$
M ⁺ A ⁻	0.80-0.90	80-90
M ²⁺ A ₂ ⁻	0.70-0.80	70-80
M ²⁺ A ²⁻	0.35-0.45	34-45
<hr/>		
HNO ₃	0.9	90
HCl	0.95	95
H ₂ SO ₄	0.6	60
HF	0.08	8
CH ₃ COOH	0.014	1.4
H ₂ CO ₃	0.0017	0.17
HCN	0.0001	0.01
<hr/>		
H ₂ O	1 · 10 ⁻⁹	1.8 · 10 ⁻⁷
<hr/>		
KOH	0.9	90
NaOH	0.95	95
Ba(OH) ₂	0.77	77
NH ₃	0.014	1.4



On peut ainsi déterminer la résistance R de la portion de solution aqueuse comprise entre les deux électrodes. Cette résistance se calcule grâce à la loi d'ohm :

$$R = \frac{U}{I}$$

La résistance s'exprime en ohm (Ω) si la tension est en volt (V) et l'intensité en ampère (A).

Cette résistance caractérise la portion de solution comprise entre les deux électrodes à « résister » au passage du courant. On peut alors définir une grandeur qui serait l'inverse de la résistance ; elle caractériserait l'aptitude de la portion de solution à conduire le courant électrique... cette grandeur est appelée **conductance notée G** et est définie par :

$$G = \frac{1}{R} = \frac{I}{U}$$

La conductance s'exprime alors en siemens (S) qui est équivalent à Ω^{-1} .

Différente expérience:

1) **Expérience 1:** on utilise le même électrolyte pour deux expériences:

- on modifie la distance **L** entre les électrode : la conductance **G diminue**.
- on modifie la surface **S** des électrode en gardant L constant : la conductance **G augmente**.

Déduction:

$$\Rightarrow G = \sigma \times \frac{S}{l} \Rightarrow G = \frac{\sigma}{k_{Cell}} \quad \text{avec } k_{Cell} \text{ la constante de cellule (m}^{-1}\text{) et } \sigma \text{ en S.m}^{-1}$$

k_{Cell} dépend des caractéristiques de la cellule de conductimétrie et vaut : l en m et S en m^2 .

$$k_{Cell} = \frac{l}{S}$$

σ est défini comme étant une grandeur qui caractériserait l'aptitude à conduire le courant, non plus de la portion comprise entre les deux électrodes mais de la solution entière ! Cette grandeur est la **conductivité de la solution notée σ** .

Remarque : la cellule de conductimétrie peut aussi être définie de la sorte :

$$G = K'_{Cell} \times \sigma \quad \text{Dans ce cas, } k_{Cell}' \text{ s'exprime en m et vaut : } K'_{Cell} = \frac{S}{l} = \frac{1}{k_{Cell}}$$

2) **Expérience 2:** on garde la longueur L et la surface S constante

- on modifie la concentration C de l'électrolyte : C augmente $\Rightarrow \sigma$ augmente $\Rightarrow G$ augmente
- on modifie la nature de l'électrolyte utilisé (KCl, NaBr, Na_2SO_4 ,...) : σ change $\Rightarrow G$ change

Déduction:

1) Chaque ion de l'électrolyte participe au passage du courant. Mais chaque ion ne participe pas de la même façon \Rightarrow On définit alors une grandeur qui rend compte de l'aptitude de chaque ion à « transporter » le courant ; cette grandeur est la **conductivité ionique notée σ_i** . (i désignant un ion).

Pour n'importe quelle solution ionique, la conductivité de la solution est la somme des conductivités ioniques des ions présents, ce qui mathématiquement peut s'écrire :

$$\sigma = \sum \sigma_i$$

Exemple : la contribution de l'ion Na^+ dans une solution de chlorure de sodium sera noté σ_{Na^+} . Celle de l'ion chlorure Cl^- sera notée σ_{Cl^-} .

La conductivité σ de la solution de chlorure de sodium sera alors la somme des conductivités ioniques de tous les ions présents dans la solution.

Pour le chlorure de sodium on aura : $\sigma = \sigma_{Na^+} + \sigma_{Cl^-}$.

2) la conductivité ionique σ_i dépend de la concentration de l'ion i :

[i] augmente $\Rightarrow \sigma_i$ augmente $\Rightarrow \sigma_i = \lambda_i \cdot C_i$ [i] concentration de l'ion i en mol/m³

λ_i est la conductivité molaire de l'ion i : λ_i en mS. m². mol⁻¹ $\Rightarrow \sigma = \sum_i \lambda_i \cdot C_i$

➤ **Conductivité molaire ionique limite :**

Pour une solution infiniment diluée c'est-à-dire telle que $c_i \rightarrow 0$, la conductivité ionique molaire tend vers une valeur limite : $\lambda_i \rightarrow \lambda_i^0$

λ_i^0 est appelée la conductivité ionique molaire limite.

Elle a une valeur caractéristique pour un ion dans un solvant donné et a une température donnée. C'est donc une valeur tabulée. Ainsi, pour les solutions diluées :

$$\sigma = \sum_i \lambda_i^0 \cdot C_i$$

En ce qui concerne les ions dont le nombre charge est supérieur à 1, les bases de données indiquent souvent les conductivités ioniques en les rapportant au nombre de charge unitaire.

Par exemple, on trouve : pour l'ion magnésium : $\lambda^0(\frac{1}{2} Mg^{2+}) = 5,31 \text{ mS.m}^2.\text{mol}^{-1}$; pour l'ion sulfate : $\lambda^0(1/2 SO_4^{2-}) = 8,0 \text{ mS.m}^2.\text{mol}^{-1}$. Ces valeurs de conductivité portaient autrefois le nom de conductivités équivalentes. La valeur de la conductivité molaire s'obtient en multipliant ces valeurs par le nombre de charge, comme ci-dessus pour SO_4^{2-} : $\lambda^0(SO_4^{2-}) = 2 \lambda^0(1/2 SO_4^{2-})$.

$$\lambda_{(\frac{1}{Z_i} M^{Z_i})}^0 = \frac{\lambda_{M^{Z_i}}^0}{|Z_i|}$$

Ion	λ^0 en mS.m ² .mol ⁻¹	Ion	λ^0 en mS.m ² .mol ⁻¹
H ₃ O ⁺	35,50	OH ⁻	19,90
Li ⁺	3,86	F ⁻	5,54
Na ⁺	5,01	Cl ⁻	7,63
K ⁺	7,35	Br ⁻	7,81
NH ₄ ⁺	7,34	I ⁻	7,70
1/2 Ca ²⁺	5,95	NO ₃ ⁻	7,14
1/2 Zn ²⁺	5,28	HCOO ⁻	5,46
1/2 Fe ²⁺	5,35	CH ₃ COO ⁻	4,09
1/3 Al ³⁺	6,30	1/2 SO ₄ ²⁻	8,00
1/3 Fe ³⁺	6,80	1/3 PO ₄ ³⁻	9,28

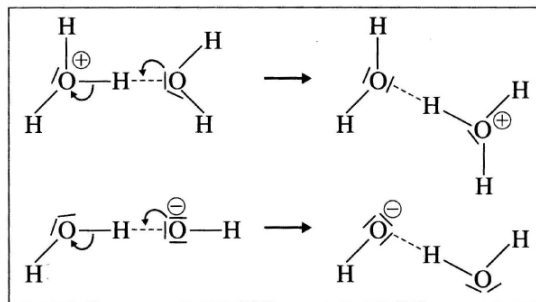
Conductivités molaires ioniques limites pour une mole de charge

Cation	λ^0 en $\text{mS.m}^2.\text{mol}^{-1}$
H^+	35,50
Na^+	5,01
Al^{3+}	18,90
Ca^{2+}	11,90
Fe^{2+}	10,70

Anion	λ^0 en $\text{mS.m}^2.\text{mol}^{-1}$
HO^-	19,90
CH_3COO^-	4,09
SO_4^{2-}	16,00
CO_3^{2-}	13,90
PO_4^{3-}	27,84

Conductivités molaires ioniques limites

Les conductivités molaires équivalentes limites des ions sont de l'ordre de quelques $\text{mS.m}^2.\text{mol}^{-1}$. Celle des ions H_3O^+ ($35 \text{ mS.m}^2.\text{mol}^{-1}$ à 25°C) et OH^- ($19,8 \text{ mS.m}^2.\text{mol}^{-1}$ à 25°C) est particulièrement élevée. Ceci est dû à la superposition au mouvement propre des ions, d'un phénomène de transfert de charge par l'intermédiaire d'un proton, sans pratiquement transfert de matière (voir ci-dessous).



La conductivité, particulièrement élevée des ions hydronium H_3O^+ et hydroxyde OH^- , est due à la superposition au mouvement propre des ions, d'un phénomène de transfert de charge, par l'intermédiaire d'un protonsans pratiquement transfert de matière.

➤ **Conductivité molaire d'un électrolyte $\Lambda(\text{C}_n\text{A}_m)$**

1. En fonction des conductivité molaires ioniques:

Soit l'électrolyte C_nA_m :

$$\text{C}_n\text{A}_m \rightarrow n \text{C}^{Z_C+} + m \text{A}^{Z_A-} \Rightarrow \Lambda(\text{C}_n\text{A}_m) = n \lambda(\text{C}^{Z_C+}) + m \lambda(\text{A}^{Z_A-})$$

Exemple: À 298 K ,

(i) $\lambda^0(\text{Na}^+) = 5,010 \text{ mS.m}^2.\text{mol}^{-1}$; $\lambda^0(\text{Cl}^-) = 7,635 \text{ mS.m}^2.\text{mol}^{-1}$

$\Rightarrow \Lambda^0(\text{NaCl}) = \lambda^0(\text{Na}^+) + \lambda^0(\text{Cl}^-) = 12,645 \text{ mS.m}^2.\text{mol}^{-1}$

(ii) $\lambda^0(\text{K}^+) = 7,348 \text{ mS.m}^2.\text{mol}^{-1}$; $\lambda^0(\text{SO}_4^{2-}) = 16,004 \text{ mS.m}^2.\text{mol}^{-1}$

$\Rightarrow \Lambda^0(\text{K}_2\text{SO}_4) = 2 \times \lambda^0(\text{K}^+) + \lambda^0(\text{SO}_4^{2-}) = 30,7 \text{ mS.m}^2.\text{mol}^{-1}$

2. **En fonction de la concentration de l'électrolyte et σ**

A. **Electrolyte fort**

$$\begin{array}{ccccccc} \text{C}_n\text{A}_m & \rightarrow & n \text{C}^{Z_C+} & + & m \text{A}^{Z_A-} & & \\ \text{C}_0 & & 0 & & 0 & \frac{[\text{C}_n\text{A}_m]_0}{1} & \frac{[\text{C}_n\text{A}_m]}{1} = \frac{[\text{C}^{Z_C+}]}{n} = \frac{[\text{A}^{Z_A-}]}{m} = \text{C}_0 \\ 0 & & n \text{C}_0 & & m \text{C}_0 & & \end{array}$$

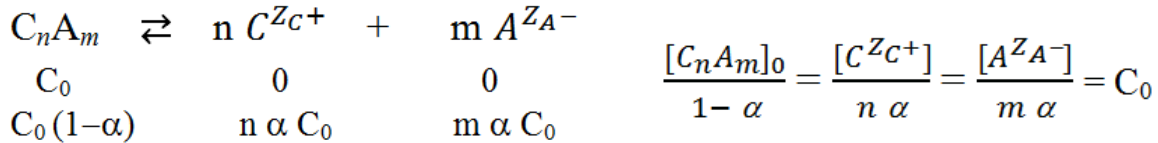
$\Rightarrow [\text{C}^{Z_C+}] = n [\text{C}_n\text{A}_m]_0$; $[\text{A}^{Z_A-}] = m [\text{C}_n\text{A}_m]_0$

$\sigma = \sum \lambda_i \text{C}_i = \lambda(\text{C}^{Z_C+}) [\text{C}^{Z_C+}] + \lambda(\text{A}^{Z_A-}) [\text{A}^{Z_A-}]$

$= \lambda(\text{C}^{Z_C+}) n [\text{C}_n\text{A}_m]_0 + \lambda(\text{A}^{Z_A-}) m [\text{C}_n\text{A}_m]_0$

$$= [n \lambda(C^{Z_C+}) + m \lambda(A^{Z_A-})] \times [C_n A_m]_0 \Rightarrow \sigma = \Lambda(C_n A_m) \times [C_n A_m]_0 = \Lambda(C_n A_m) \times C_0$$

B. Electrolyte faible



$$\Rightarrow [C^{Z_C+}] = n \alpha C_0; [A^{Z_A-}] = m \alpha C_0$$

$$\sigma = \sum \lambda_i C_i = \lambda(C^{Z_C+}) [C^{Z_C+}] + \lambda(A^{Z_A-}) [A^{Z_A-}] = \lambda(C^{Z_C+}) n \alpha C_0 + \lambda(A^{Z_A-}) m \alpha C_0$$

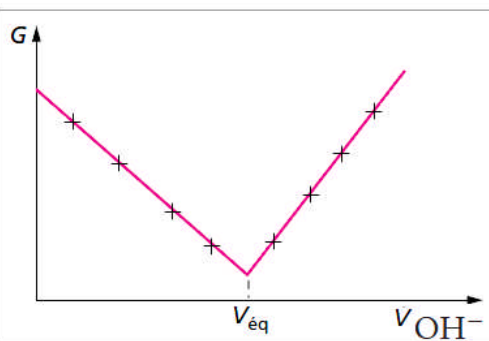
$$= [n \lambda(C^{Z_C+}) + m \lambda(A^{Z_A-})] \times \alpha C_0$$

$$\sigma = \Lambda(C_n A_m) \times C_0 \text{ avec } \Lambda(C_n A_m) = [n \lambda(C^{Z_C+}) + m \lambda(A^{Z_A-})] \times \alpha$$

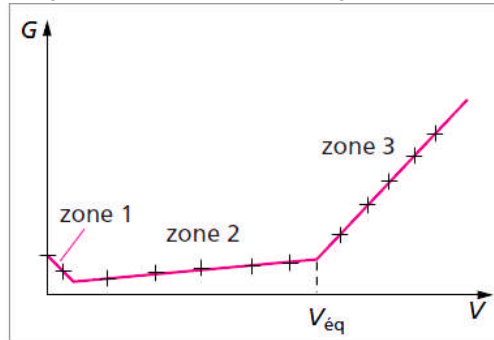
➤ **La conductimétrie**

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

Dosage d'un acide fort par une base forte : la réaction entre un acide fort et une base forte se ramène à : $H_3O^+ + OH^- \rightarrow H_2O \quad K = 10$



Dosage d'un acide faible par une base forte
 $CH_3COOH + OH^- \rightarrow CH_3COO^- + H_2O$



Exercices

Exercice 1

Dans une fiole jaugée de 250 ml, on met :

25 ml de solution de NaCl à 0,8 M + 50 ml de solution de CaBr₂ à 0,5 M + 3.10⁻² Mol de chlorure de calcium + 10,3 g de bromure de sodium solide. On complète jusqu'à 250 ml avec de l'eau distillée.

- 1) Déterminer la quantité de matière (en mol) et la concentration de chaque ion.
- 2) Vérifier que la solution est électriquement neutre. On admettra qu'il ne se produit aucune réaction entre les différents ions présents. M (g/mol) : Na = 23 ; Cl = 35,5 ; Ca = 40 ; Br = 80.

Exercice 2

Calculer (a) le titre pondérale (b) la molarité (c) la normalité (d) la molalité (e) les fractions molaires (f) les fractions massiques d'une solution d'acide sulfurique de densité 1.198 qui contient 27.0 % en masse de H₂SO₄.

Exercice 3

Quels volumes respectifs de solution 0.5 N et 0.1 N de HCl doit-on mélanger pour obtenir 2 litres de solution 0.2 N de HCl ?

Exercice 4

- a) Calculer la molarité d'une solution aqueuse de CH₃COOH ionisée à 2.0 %. La constante d'acidité de l'acide acétique à 25 °C est $K_a = 1.8 \cdot 10^{-5}$.
- b) On dissout dans l'eau 159,54 g de sulfate de cuivre Cu(SO₄) et l'on ajuste la solution obtenue à un litre. La masse volumique de la solution est de 1,172 g/cm³. Calculer la normalité, la molarité la concentration pondérale, la molalité, et la fraction molaire de chaque constituant.
- c) Combien y a-t-il de gramme de Ca(OH)₂ dans 60 mL d'une solution 0,03 N de ce composé?
Rép: 0,07 g
- d) Quel volume (en millilitre) d'une solution d'acide sulfurique concentré, de densité 1,84 et contenant 98% de H₂SO₄ en masse, doit-on utiliser pour préparer.
- 1L de solution 1N **Rép:** 27,2 mL
 - 1L de solution 3N **Rép:** 81,7 mL
 - 200 mL de solution 0,5N **Rép:** 2,72 mL

Données : Cu (63,54 g/mole) ; S (32 g/mole) ; O (16 g/mole) ; H (1 g/mole).

Exercice 5

Déterminer la force ionique d'une solution contenant 0.1M Na₂SO₄ et 0.05M KNO₃ ainsi que les activités des différents ions.

Exercice 6

Un volume V=2,50 L de solution aqueuse est préparé en dissolvant, dans un volume suffisant d'eau, 250 mmol d'acide nitrique HNO₃ ; 10,1 g de nitrate de fer (III) nonahydraté [Fe(NO₃)₃·9 H₂O] ; et 20,0 g de sulfate de fer (III) anhydre Fe₂(SO₄)₃. On donne les masses molaires en gramme par mole du soufre (32), du fer (55,8), de l'oxygène (16), de l'azote (14) et de l'hydrogène (1).

Déterminer la quantité, puis la concentration et enfin l'activité de chacune des espèces ioniques présentes dans cette solution. On admettra que chaque soluté est totalement dissocié en ions.

Exercice 7

Une cellule conductimétrique est constituée de deux électrodes de surface $S = 2,0 \text{ cm}^2$ séparées d'une distance $L = 1,5 \text{ cm}$ et soumises à une tension continue $U = 1,2 \text{ V}$. La cellule est immergée dans une solution ionique : l'intensité du courant traversant la cellule mesure $I = 7,0 \text{ mA}$.

- 1) Exprimer et calculer la conductance et la résistance de la cellule.
- 2) Exprimer et calculer en cm^{-1} et en m^{-1} la constante k de la cellule
- 3) Exprimer et calculer la conductivité de la solution en unité S.I.
- 4) En modifiant la géométrie de la cellule, l'intensité du courant devient $I' = 10,5 \text{ mA}$
 - a) Déterminer la constante k' de la cellule modifiée.
 - b) En supposant que la distance entre les électrodes est inchangée que vaut leur surface ?
 - c) En supposant que la surface des électrodes est inchangée que vaut leur distance ?
- 5) La solution ionique a une concentration $C = 5,0 \text{ mmol.L}^{-1}$. Exprimer la concentration en unité S.I. et calculer la conductivité molaire de l'électrolyte (résultat en unité S.I.)

Exercice 8

Une solution aqueuse contient du chlorure de baryum à la concentration $5 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ et du chlorure de potassium à la concentration $10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$.

a) Calculer la résistance et la conductance de cette solution mesurées avec une cellule de constante 1,15 cm. On négligera les ions H_3O^+ et OH^- provenant de l'auto-ionisation de l'eau.

b) Quelle erreur sur la conductivité commet-on en négligeant la contribution des ions H_3O^+ et OH^- à la conductivité totale ? Conclure.

Données : $\lambda^0(\text{Cl}^-) = 76,35 \text{ S.cm}^2.\text{mol}^{-1}$; $\lambda^0(1/2 \text{ Ba}^{2+}) = 63,63 \text{ S.cm}^2.\text{mol}^{-1}$;

$\lambda^0(\text{K}^+) = 73,48 \text{ S.cm}^2.\text{mol}^{-1}$; $\lambda^0(\text{H}_3\text{O}^+) = 349,8 \text{ S.cm}^2.\text{mol}^{-1}$; $\lambda^0(\text{OH}^-) = 198,3 \text{ S.cm}^2.\text{mol}^{-1}$.

Exercice 9

À l'aide d'un conductimètre, on mesure la conductivité $\sigma = 4,6 \cdot 10^{-3} \text{ S.m}^{-1}$ d'une solution aqueuse d'acide éthanoïque $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ de concentration molaire $c_i = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. Calculer la concentration molaire des espèces chimiques présentes dans la solution. Calculer le pH de la solution. Vérifier que la réaction de l'acide éthanoïque sur l'eau n'est pas totale.

Données : à 25°C : $\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} = 3,50 \times 10^{-2} \text{ S.m}^2.\text{mol}^{-1}$ et $\lambda_{\text{CH}_3\text{CO}_2^-} = 4,09 \times 10^{-3} \text{ S.m}^2.\text{mol}^{-1}$.

Exercice 10

1° La conductance d'une solution de chlorure de sodium, de concentration $c_1 = 0,150 \text{ mol.L}^{-1}$, est $G_1 = 2,188 \cdot 10^{-2} \text{ S}$. On mesure la conductance G_2 d'une deuxième solution de chlorure de sodium avec le même conductimètre. On obtient $G_2 = 2,947 \cdot 10^{-2} \text{ S}$. Calculer la concentration molaire c_2 de cette deuxième solution.

La température du laboratoire et des solutions est de 25°C .

2° La constante de la cellule du conductimètre est $k = 86,7 \text{ m}^{-1}$. La distance entre les électrodes de la cellule est $L = 12,0 \text{ mm}$. Calculer l'aire S de chaque électrode.

3° a) Calculer la conductivité s de la première solution.

b) La conductivité molaire ionique de l'ion sodium Na^+ est $\lambda(\text{Na}^+) = 50,1 \cdot 10^{-4} \text{ S.m}^2.\text{mol}^{-1}$. Déterminer la conductivité molaire ionique $\lambda(\text{Cl}^-)$ de l'ion chlorure Cl^- .

Exercice 11

1° On mélange 200 mL de solution de chlorure de potassium à $5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ et 800 mL de solution de chlorure de sodium à $1,25 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. Quelle est la conductivité de la solution obtenue ?

2° Dans le mélange précédent, on place la cellule d'un conductimètre. La surface des électrodes est de $1,0 \text{ cm}^2$ et la distance les séparant de 1,1 cm. Quelle est la valeur de la conductance ?

Données : $\lambda(\text{K}^+) = 7,35 \text{ mS.m}^2.\text{mol}^{-1}$; $\lambda(\text{Na}^+) = 50,1 \cdot 10^{-4} \text{ S.m}^2.\text{mol}^{-1}$; $\lambda^0(\text{Cl}^-) = 76,35 \cdot 10^{-4} \text{ S.m}^2.\text{mol}^{-1}$.

Chapitre 2: Equilibre acide-base

Chapitre 2: Equilibre acido-basique

1. Définitions des acides et des bases

Parmi les différentes théories des acides et des bases, la théorie proposée par **Bronsted** en 1923 est encore actuellement la plus utilisée. C'est cette théorie qui sera développé tout au long de ce chapitre.

- **Un acide** est une espèce chimique, ion ou molécule, susceptible de libérer (céder) un proton
 H^+ : $\text{AH} \rightleftharpoons \text{A}^- + \text{H}^+$ (1) exemple: $\text{HCN} \rightleftharpoons \text{CN}^- + \text{H}^+$
- **Un polyacide** est une espèce possédant plusieurs protons susceptibles d'être cédés
 Exemple : H_2SO_4 , H_3PO_4 .
- **Une base** est une espèce chimique, ion ou molécule, susceptible d'accepter (fixer) un proton
 H^+ : $\text{A}^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{AH}$ (2a) exemple: $\text{CN}^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{HCN}$ ou encore
 $\text{B} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{BH}^+$ (2b) exemple: $\text{NH}_3 + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{NH}_4^+$
- **Une polybase** est une espèce susceptible de capter plusieurs protons. Ex : CO_3^{2-} , PO_4^{3-} .
- Il est à noter que les composés tels que NaOH , KOH , ... dans l'eau se dissocient en donnant des ions OH^- qui sont des bases puisqu'ils peuvent fixer un proton : $\text{OH}^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}$
- Dans la réaction (1) l'espèce A^- et les protons formés peuvent se recombinaison pour donner AH ; donc A^- est une base. L'ensemble des deux espèces associées dans le même équilibre constitue un **couple acide/base**. L'acide et la base d'un même couple sont dit **conjugués**.
 $\text{acide} \rightleftharpoons \text{base} + \text{H}^+$ (3)
- Certaines espèces peuvent se comporter à la fois comme des acides et comme des bases. Les espèces présentant ce caractère sont dites **amphotères (adjectif)** ou **ampholytes (nom)**.

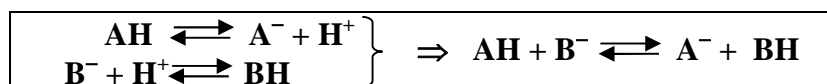
Exemple 1	couple (1) : $\text{H}_2\text{S}/\text{HS}^-$	couple (2) : $\text{HS}^-/\text{S}^{2-}$
	$\text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HS}^-$	$\text{HS}^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{S}^{2-}$
	Dans le couple (1) HS^- est une base, dans le couple (2) c'est un acide	
Exemple 2	couple (1) : $\text{H}_2\text{O}/\text{HO}^-$	couple (2) : $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$
	$\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HO}^-$	$\text{H}_2\text{O} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+$
	Dans le couple (1) H_2O est un acide, dans le couple (2) c'est une base	

2- Couples acido-basiques

A tout acide en solution correspond une base conjuguée, et inversement: $\text{acide} \rightleftharpoons \text{base} + \text{H}^+$
 Exemple : Acide éthanoïque (vinaigre) : $\text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+$,
 le couple est donc (Acide/ Base conjuguée) : ($\text{CH}_3\text{COOH}/ \text{CH}_3\text{COO}^-$)

3- Réactions acido-basiques

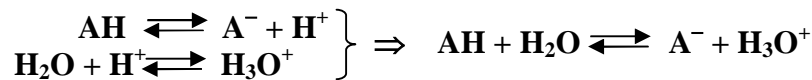
En solution aqueuse, les protons H^+ n'existent pas à l'état libre. Leur libération par un acide ne peut donc avoir lieu qu'en présence d'une base susceptible de le capter. Il s'ensuit que l'équation (1) ne reflète pas une réaction chimique réelle ; on l'appelle parfois la demi-réaction acido-basique associée au couple AH/A^- . Une réaction acido-basique dans l'eau fait toujours intervenir l'acide AH d'un couple et la base B^- d'un autre couple. Elle peut dès lors s'interpréter comme la somme de deux demi- réactions acido-basiques:



4- Rôle acido-basique de l'eau: H_2O est un ampholyte

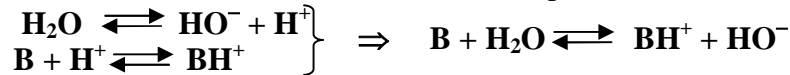
1. Avec un acide, l'eau donne la réaction acido-basique : $\text{AH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{A}^- + \text{H}_3\text{O}^+$

Le premier couple est AH/A^- . Le deuxième est donc $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$. L'eau H_2O est donc ici la base conjuguée de l'acide H_3O^+ . Les 2 demi-réactions se produisant sont:



2. Avec une base, l'eau donne la réaction acido-basique: $\text{B} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{BH}^+ + \text{HO}^-$

Le premier couple est $\text{H}_2\text{O} / \text{HO}^-$. Le deuxième est donc BH^+ / B . L'eau H_2O est donc ici la l'acide conjugué de la base HO^- . Les 2 demi-réactions se produisant sont:

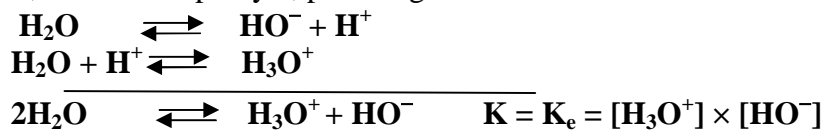


5- L'autoprotolyse de l'eau

L'eau pure contient des ions **oxonium** H_3O^+ et des ions **hydroxyde** HO^- formés par la

réaction, dite d'**autoprotolyse de l'eau**, d'équation : $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})} + \text{HO}^-_{(\text{aq})}$

En effet, l'eau, étant un ampholyte, peut réagir selon les réactions suivantes :



t (°C)	K_e	pK_e
25	10^{-14}	14
40	$2,95 \times 10^{-14}$	13,53
100	55×10^{-14}	12,26

Remarque: K_e augmente avec la température. K_e dépend de la température suivant la loi de Van't Hoff :

$$\frac{d \ln K_e}{dT} = \frac{\Delta_r H^0}{RT^2}$$

La neutralité électrique de l'eau pure implique que $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HO}^-]$

A 25 °C $\text{pH} = 7$ c'est à dire $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HO}^-] = 10^{-7} \text{mol.L}^{-1}$

On associe au produit ionique K_e la grandeur pK_e par la formule : $pK_e = -\log K_e$

6- Force des acides et des bases

Pour évaluer la force d'un acide ou d'une base, il faut le faire par rapport à une référence, plus exactement par rapport à un couple acide-base de référence. Mesurer la force d'un acide consiste à déterminer la constante K d'équilibre qui s'établit lorsqu'un acide AH réagit avec

une base B , selon la réaction : $\text{AH} + \text{B} \rightleftharpoons \text{A}^- + \text{BH}^+$ avec $K = \frac{[\text{A}^-] \times [\text{BH}^+]}{[\text{AH}] \times [\text{B}]}$

K : grandeur thermodynamique; à l'équilibre l'enthalpie libre $\Delta G^0 = -RT \ln K \Rightarrow K = e^{-\left(\frac{\Delta G^0}{RT}\right)}$

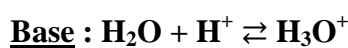
Pour un couple HA/A^- , la valeur de K va dépendre du couple B/BH^+ qui lui est opposé. En solution aqueuse c'est le couple $\text{H}_3\text{O}^+ / \text{H}_2\text{O}$ qui est choisi comme couple de référence.

Rappel : H_2O est un composé amphotère, qui peut jouer aussi bien le rôle d'acide que celui de base (couples $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$ et $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$)

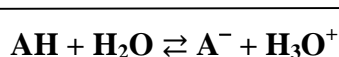
(A) Cas des acides



$$K_1 = \frac{a_{\text{A}^-} \times a_{\text{H}^+}}{a_{\text{AH}}}$$



$$K_2 = \frac{a_{\text{H}_3\text{O}^+}}{a_{\text{H}_2\text{O}} \times a_{\text{H}^+}} \quad (a_{\text{H}_2\text{O}} = 1)$$



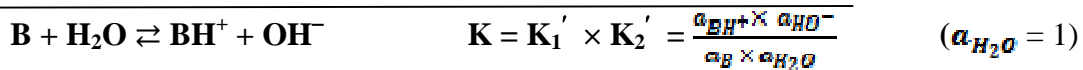
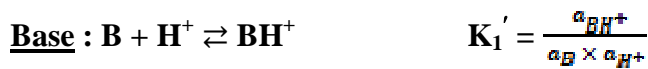
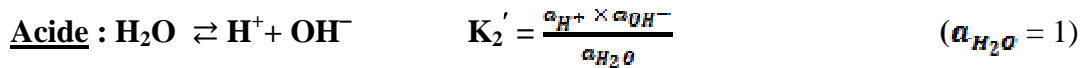
$$K = K_1 \times K_2 = \frac{a_{\text{A}^-} \times a_{\text{H}_3\text{O}^+}}{a_{\text{H}_2\text{O}} \times a_{\text{AH}}} \quad (a_{\text{H}_2\text{O}} = 1)$$

$a_i = \gamma_i \times \frac{C_i}{C^0}$ où γ_i est le coefficient d'activité de l'ion i , C_i est la concentration de l'espèce i , C^0 est la concentration de référence ($C^0 = 1 \text{ mol/L}$). Pour les solutions diluées: $\gamma_i \approx 1$

$$\Rightarrow K = \frac{([A^-]/c^0) \times ([H_3O^+]/c^0)}{[AH]/c^0} = \frac{[A^-] \times [H_3O^+]}{[AH]}$$

K est appelé constante d'acidité et est écrite $K_a \Rightarrow K_a = \frac{[Base] \times [H_3O^+]}{[Acide]}$; $pK_a = -\log K_a$

(B) **Cas des bases:** On peut de la même façon définir une constante de basicité K_b :

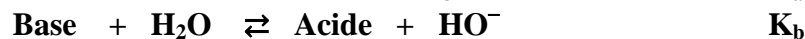
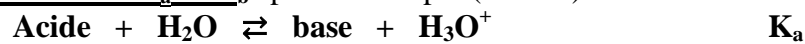


$a_i = \gamma_i \times \frac{C_i}{c^0}$ où γ_i est le coefficient d'activité de l'ion i , C_i est la concentration de l'espèce i , c^0 est la concentration de référence ($c^0 = 1 \text{ mol/L}$). Pour les solutions diluées: $\gamma_i \approx 1$

$$\Rightarrow K = \left(\frac{([BH^+]/c^0) \times ([OH^-]/c^0)}{[B]/c^0} \right) = \frac{[BH^+] \times [OH^-]}{[B]}$$

K est appelé constante de basicité et est écrite $K_b \Rightarrow K_b = \frac{[Acide] \times [OH^-]}{[Base]}$; $pK_b = -\log K_b$

(C) **Relation entre K_a et K_b :** pour un couple (AH/A⁻)



Comme il existe une relation entre [H₃O⁺] et [OH⁻] ($K_e = [H_3O^+] \times [OH^-]$),

$$K_b = \frac{[Acide] \times [OH^-]}{[Base]} = \frac{[Acide] \times K_e}{[Base] \times [H_3O^+]} \Rightarrow \frac{K_e}{K_b} = \frac{[Base] \times [H_3O^+]}{[Acide]} = K_a \Rightarrow K_e = K_a \times K_b$$

Remarques :

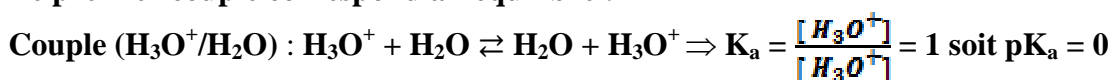
- K_a et K_b sont des constantes d'équilibre, sans dimension, toujours positives, dépendant de la température (dans les tables, les valeurs de K_b et K_a sont données à 298 K).
- K_a est définie par rapport à un couple de référence donné, ici (H₃O⁺/H₂O) ; dans un autre solvant elle prendrait une autre valeur. K_a est souvent exprimée sous la forme $pK_a = -\log K_a$
- Un acide est d'autant plus fort que le K_a de son couple est grand (ou que son pK_a est petit).
- A l'inverse, une base est d'autant plus forte que le K_b est grand donc que K_a de son couple est petit (ou que son pK_a est grand).
- La constante d'acidité K_a mesure le pouvoir qu'a l'acide de libérer des protons, ou de la base conjuguée d'en capter.

Plus pK_a est petite, plus l'acide d'un couple est fort et plus la base conjuguée est faible
Plus pK_a est grand plus la base d'un couple est forte et plus l'acide conjugué est faible

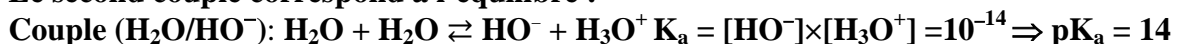
(D) **pK_a des couple de l'eau**

On peut définir les pK_a des deux couples de l'eau (H₃O⁺/H₂O) et (H₂O/HO⁻).

➤ **Le premier couple correspond à l'équilibre :**



➤ **Le second couple correspond à l'équilibre :**



Comme H₃O⁺ est l'acide le plus fort dans l'eau, et que OH⁻ est la base la plus forte, **les deux couples de l'eau limitent l'échelle des pK_a**. Pour les couples acido-basiques dans l'eau, hormis les acides forts et les bases fortes ⇒ 0 ≤ pK_a ≤ 14 à 25 °C.

(E) L'effet de nivellement (amener au même niveau)

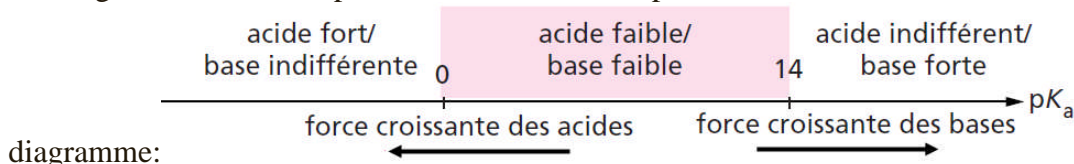
La réaction de dissociation d'un acide fort est totale ; c'est à dire que cet acide n'existe plus dans la solution ; il a été totalement remplacé par une quantité égale en H₃O⁺. On ne peut donc pas différencier dans l'eau les acides plus forts que H₃O⁺. On dit qu'il se produit un « nivellement » de leurs forces à celle de H₃O⁺. L'ion hydronium H₃O⁺ est l'acide le plus fort qui puisse exister dans l'eau.

De même, l'ion hydroxyde OH⁻ est la base la plus forte qui puisse exister dans l'eau. S'il existe des bases plus fortes, leurs forces seront nivelées au niveau de celle de OH⁻.

les acides plus forts (pK_a < 0), ne se différencient pas dans l'eau. De la même façon, les bases plus fortes que HO⁻ (pK_a > 14) ne se différencient pas dans l'eau. Pour les acides et bases faibles on a 0 < pK_a < 14. Pour les classer, on utilise une échelle de pK_a.

(F) Classement des couples

La valeur du K_a (donc du pK_a) caractérise l'aptitude de l'acide et de sa base conjuguée à réagir avec l'eau : on peut donc classer les couples acide/base en utilisant ce



(G) Prévision des réactions acido-basiques à l'aide des pK_a

Soit la réaction acido-basique: A₁ + B₂ ⇌ B₁ + A₂

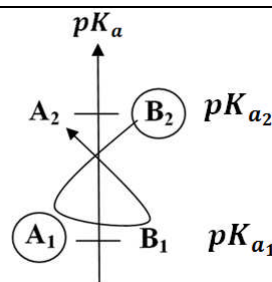
La constante d'équilibre de cette réaction s'écrit : $K = \frac{[B_1] \times [A_2]}{[A_1] \times [B_2]} = \frac{K_{a1}}{K_{a2}} = 10^{(pK_{a2} - pK_{a1})}$

La réaction est quantitative si $K \gg 1$, donc si $K_{a1} \gg K_{a2}$ ou encore $pK_{a1} \ll pK_{a2}$.

On considère qu'une réaction est totale (quantitative) si $K \geq 10^4$ donc $(pK_{a2} - pK_{a1}) \geq 4$

Règle du gamma :

- Si on place les deux couples sur un axe gradué en pK_a, La réaction qui se produit le mieux en solution, appelée réaction **prépondérante**, est celle entre l'acide le plus fort et la base la plus forte entre les deux couples pour donner l'acide et la base les plus faibles.
- Par contre, la réaction inverse ne se produit quasiment pas, et le mélange B₁ + A₂ est stable.



(H) Acide faible et concentration - Loi de dilution d'Ostwald

Un acide faible, de pK_a connu, peut donc plus ou moins se dissocier suivant sa concentration initiale C₀. On définit le coefficient de dissociation de l'acide comme le rapport de la quantité d'acide dissociée sur la quantité initiale d'acide. Pour un acide faible caractérisé par l'équilibre de dissociation : AH + H₂O ⇌ A⁻ + H₃O⁺ ; le coefficient de dissociation α est donc $\alpha = \frac{[A^-]}{C_0}$; On en déduit le bilan

	AH	+ H ₂ O	⇌	A ⁻	+ H ₃ O ⁺
Etat initial	C ₀	excès		-	-
Etat d'équilibre	C ₀ (1-α)	excès		C ₀ × α	C ₀ × α

La constante d'équilibre s'écrit en fonction de α et C_0 : $K_a = \frac{C_0 \times \alpha^2}{1 - \alpha} \Rightarrow \frac{\alpha^2}{1 - \alpha} = \frac{K_a}{C_0}$

Quand C_0 diminue, la fonction $\frac{\alpha^2}{1 - \alpha}$ augmente ainsi que α le coefficient de dissociation.

Par exemple pour l'acide éthanóique, CH_3COOH de $\text{p}K_a = 4,8$, on obtient des valeurs de α (exprimées en pourcentage dissocié) :

C_0 (mol.L ⁻¹)	10^{-1}	10^{-2}	10^{-3}	10^{-4}
α (%)	1,3	4,0	11,8	32,7

Plus la concentration d'un acide faible diminue, plus il aura tendance à se dissocier (augmentation du coefficient de dissociation α). Si $C_0 \searrow \Rightarrow \alpha \nearrow$

7- pH d'une solution aqueuse (Soerensen, 1909)

7-1 Définition Le pH, ou potentiel hydrogène, est défini comme étant :

$$\text{pH} = -\log a_{\text{H}_3\text{O}^+} \quad \text{avec } a_{\text{H}_3\text{O}^+} \text{ activité des ions oxonium } \text{H}_3\text{O}^+. \quad a_{\text{H}_3\text{O}^+} = \frac{\gamma_{\text{H}_3\text{O}^+} \times [\text{H}_3\text{O}^+]}{C^0}$$

Pour une solution diluée, $[\text{H}_3\text{O}^+] < 0,1$ mol/L, le coefficient d'activité $\gamma_{\text{H}_3\text{O}^+} \rightarrow 1$. l'activité

$$\Rightarrow a_{\text{H}_3\text{O}^+} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{C^0} \quad (\text{avec } C^0 = 1 \text{ mol.L}^{-1}) \Rightarrow \text{pH} = -\log a_{\text{H}_3\text{O}^+} = -\log \left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{C^0} \right)$$

Pour une solution concentrée, $[\text{H}_3\text{O}^+] \geq 0,1$ mol/L

$$a_{\text{H}_3\text{O}^+} = \frac{\gamma_{\text{H}_3\text{O}^+} \times [\text{H}_3\text{O}^+]}{C^0} \Rightarrow \text{pH} = -\log a_{\text{H}_3\text{O}^+} = -\log \left(\frac{\gamma_{\text{H}_3\text{O}^+} \times [\text{H}_3\text{O}^+]}{C^0} \right) \quad \text{avec } \gamma_{\text{H}_3\text{O}^+} < 1$$

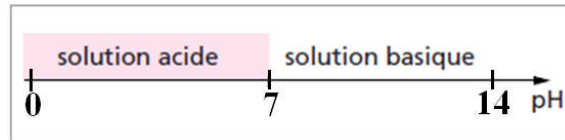
Remarques :

- Le pH mesure l'acidité ou la basicité d'une solution et non la force de l'acide ou la base en solution. Alors que le pKa mesure la force propre de l'acide ou de sa base conjuguée indépendamment de sa concentration.
- **Une solution acide peut être obtenue:**
 - soit à partir d'un corps présentant lui même le caractère acide par exemple : HCl, HNO₂.
 - soit par la dissociation ionique d'un corps qui fournit une espèce acide exemple : NH₄Cl se dissocie en solution en NH₄⁺ (acide faible) et Cl⁻ (indifférent).
- **Une solution basique peut être obtenue**
 - soit à partir d'un corps présentant lui même le caractère basique exemple : NaOH, NH₃, ..
 - soit par la dissociation ionique d'un corps qui fournit une base exemple CH₃COONa se dissocie en solution en CH₃COO⁻ (base faible) et Na⁺ (indifférent).

7-2 Échelle de pH dans l'eau

Dans l'eau pure, du fait de l'autoprotolyse, on a $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7}$ d'où une valeur de pH = 7,0 (à 25 °C). Cette valeur définit une solution neutre.

- Une **solution acide** est une solution pour laquelle $[\text{H}_3\text{O}^+] > [\text{OH}^-] \Rightarrow \text{pH} < 7$.
Valeur max pour $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1\text{M} \Rightarrow \text{pH} = 0$
car $[\text{OH}^-] = 10^{-14}\text{M}$
- Une **solution basique** est une solution pour laquelle $[\text{H}_3\text{O}^+] < [\text{OH}^-] \Rightarrow \text{pH} > 7$.
Valeur min pour $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-14}\text{M} \Rightarrow \text{pH} = 14$
car $[\text{OH}^-] = 1\text{M}$



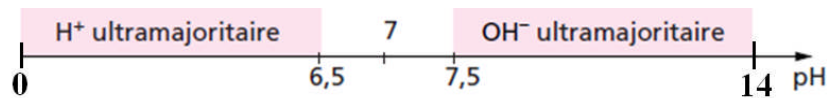
On utilise souvent le diagramme d'existence à 10 % dans les problèmes acido-basiques.

• Les ions H_3O^+ sont ultra-majoritaires si $\frac{[H_3O^+]}{[OH^-]} \geq 10$; $[H_3O^+] \times [OH^-] = K_e \Rightarrow [OH^-] = \frac{K_e}{[H_3O^+]}$

$$\Rightarrow [H_3O^+]^2 \geq 10 \times K_e \Rightarrow [H_3O^+]^2 \geq 10^{-13} \Rightarrow pH \leq 6,5.$$

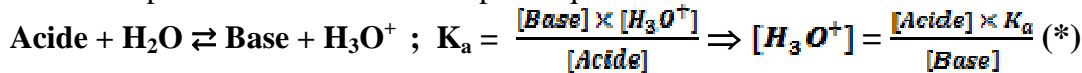
• les ions OH^- seront ultra-majoritaires si $\frac{[OH^-]}{[H_3O^+]} \geq 10$; $[H_3O^+] \times [OH^-] = K_e \Rightarrow [OH^-] = \frac{K_e}{[H_3O^+]}$

$$\Rightarrow \frac{K_e}{[H_3O^+]^2} \geq 10 \Rightarrow [H_3O^+]^2 \leq \frac{K_e}{10} \Rightarrow [H_3O^+]^2 \leq 10^{-15} \Rightarrow pH \geq 7,5.$$



7-3 Domaine de prédominance (d'existence) pour un couple acide/base

Soit le couple acide/base caractérisé par l'équilibre :

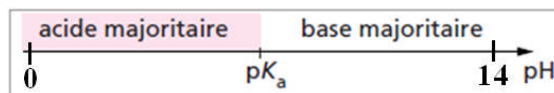


L'expression logarithmique de l'équation (*) conduit à la relation de Henderson :

$$-\log [H_3O^+] = -\log \left(\frac{[\text{Acide}] \times K_a}{[\text{Base}]} \right) \Rightarrow pH = pK_a + \log \frac{[\text{Base}]}{[\text{Acide}]}$$

- Si $[\text{acide}] > [\text{base}]$, l'acide est majoritaire, on obtient : $\log \frac{[\text{Base}]}{[\text{Acide}]} < 0 \Rightarrow pH < pK_a$
- Si $[\text{acide}] < [\text{base}]$, la base est majoritaire, on obtient : $\log \frac{[\text{Base}]}{[\text{Acide}]} > 0 \Rightarrow pH > pK_a$
- Si $[\text{acide}] = [\text{base}] \Rightarrow \log \frac{[\text{Base}]}{[\text{Acide}]} = 0 \Rightarrow pH = pK_a$

Le diagramme de prédominance (d'existence) des espèces est :



On utilise souvent le diagramme d'existence à 10 % dans les problèmes acido-basiques.

Une espèce est **ultra-majoritaire** par rapport à une autre si sa concentration est 10 fois supérieure.

L'acide est ultra-majoritaire si $\frac{[\text{Acide}]}{[\text{Base}]} \geq 10$; $K_a = \frac{[\text{Base}] \times [H_3O^+]}{[\text{Acide}]} \Rightarrow pH \leq pK_a - 1$

La base est ultra-majoritaire si $\frac{[\text{Base}]}{[\text{Acide}]} \geq 10$; $K_a = \frac{[\text{Base}] \times [H_3O^+]}{[\text{Acide}]} \Rightarrow pH \geq pK_a + 1$



Remarque : les diagrammes de prédominance permettent de prévoir rapidement la composition de solutions données et de déterminer les espèces réellement présentes donc susceptibles de réagir.

7-4 Diagramme de distribution d'un couple acide/base

On représente en fonction du **pH** le pourcentage de la forme acide et de la forme basique d'un couple donné. Soit le couple A/B de **pK_a** donné tel que :

$$\begin{cases} K_a = \frac{[B] \times [H_3O^+]}{[A]} \text{ En posant } [B] = \frac{K_a \times [A]}{[H_3O^+]} \\ [A] + [B] = C \end{cases}$$

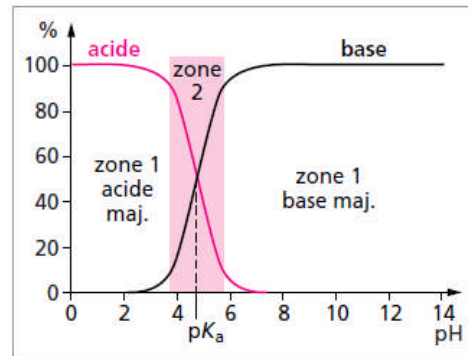
$$\text{Il vient } [A] + \frac{K_a \times [A]}{[H_3O^+]} = C_0 \Rightarrow [A] = \frac{C_0 \times [H_3O^+]}{K_a + [H_3O^+]} \Rightarrow \begin{cases} \% \text{ Acide} = \frac{[A]}{C_0} \times 100 = \frac{100 \times [H_3O^+]}{K_a + [H_3O^+]} \\ \% \text{ Base} = \frac{[B]}{C_0} \times 100 = \frac{100 \times K_a}{K_a + [H_3O^+]} \end{cases}$$

Le diagramme de distribution est représenté ci-contre pour un **pK_a** du couple égal à **4,8**.

Pour une autre valeur de pK_a, le diagramme est translaté, mais l'allure générale est inchangée.

On distingue trois zones :

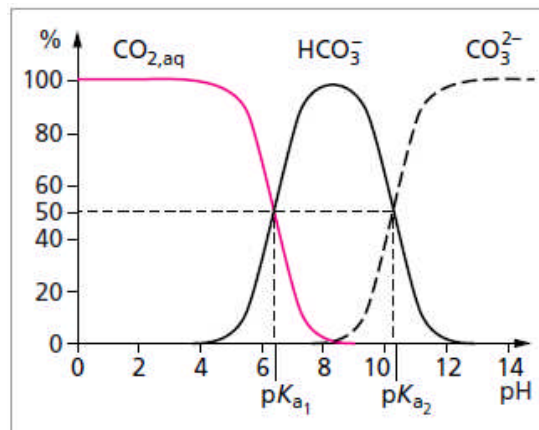
- **zone 1**, si pH < pK_a - 1, ou [H₃O⁺] >> K_a : % acide ≈ 100 % et % base ≈ 0 %
- **zone 2**, si pK_a - 1 < pH < pK_a + 1 : les deux formes acide et base coexistent en pourcentages non négligeables.
- **zone 3**, si pH > pK_a + 1, ou [H₃O⁺] << K_a : % acide ≈ 0 % et % base ≈ 100 %



Exemple

On utilise également ce type de représentation pour les polyacides.

On a représenté en exemple le diagramme de distribution d'un diacide, l'acide carbonique H₂CO₃ ≡ (CO_{2(g)}, H₂O_(l)) ≡ CO_{2(aq)} ci-contre :



8- Détermination du pH de solutions

Protocole général :

- a) Etablir les équations chimiques.
- b) Dénombrer les espèces présentes.
- c) Etablir les relations mathématiques : il doit y avoir autant de relations que d'espèces dénombrées pour que le système soit déterminé ; les différents types de relations sont :
 1. les bilans matière (**BM**), ou conservation de la matière ;
 2. l'électro-neutralité (**EN**), ou bilan des charges ;
 3. les relations relatives aux équilibres chimiques (**K_a** en particulier).
- d) Résoudre par le calcul en faisant éventuellement, pour simplifier ce calcul, des approximations qui seront toujours vérifiées à posteriori

Le but du jeu est d'exprimer [H₃O⁺] en fonction des grandeurs connues : K_a, K_e et C₀.

8-1 pH d'un acide fort

- Réaction chimiques :

Réaction 1:	$2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$			Réaction 2:	$\text{AH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{A}^- + \text{H}_3\text{O}^+$		
t=0	Excès	0	0	t=0	C ₀	0	ε
t _f	Excès-ε	ε	ε	t _f	0	C ₀	C ₀ + ε

- **Espèces présentes** : A⁻, H₃O⁺, OH⁻
- **Bilan matière (BM)** : C₀ = [A⁻] (AH acide entièrement dissocié)
- **Electro-neutralité** : [A⁻] + [OH⁻] = [H₃O⁺] ; [A⁻] = C₀ ⇒ C₀ + [OH⁻] = [H₃O⁺]

1) **1^{ère} approximation** : milieu acide [H₃O⁺] >> [OH⁻] (négliger l'autoprotolyse de l'eau = négliger ε devant C₀). On peut négliger [OH⁻] devant [H₃O⁺] Si [H₃O⁺] ≥ 10 [OH⁻]

E.N.: C₀ + [OH⁻] = [H₃O⁺] ⇒ C₀ = [H₃O⁺]

pH = -log [H₃O⁺] = -log C₀

Cette relation sera valable si [H₃O⁺] ≥ 10 × [OH⁻] (1)

Ke = [H₃O⁺] × [OH⁻] ⇒ [OH⁻] = $\frac{K_e}{[H_3O^+]}$ (2)

(1) + (2) ⇒ [H₃O⁺]² ≥ 10 × Ke ⇒ [H₃O⁺]² ≥ 10⁻¹³ ⇒ [H₃O⁺] ≥ 10^{-6,5} ⇒ pH ≤ 6,5

pH = -log[H₃O⁺] = -log C₀ est valable pour un pH ≤ 6,5 ⇒ C₀ ≥ 10^{-6,5} mol / L

Remarque :

Dans ce premier cas on néglige les ions H₃O⁺ et OH⁻ issues de l'autoprotolyse de l'eau.

- **Si la 1^{ère} approximation n'est pas vérifiée il faudra alors résoudre le système d'équation**

Ke = [H₃O⁺] × [OH⁻] = 10⁻¹⁴ ⇒ [OH⁻] = $\frac{K_e}{[H_3O^+]}$

On "injecte" cette expression de [OH⁻] dans le bilan des charges (électro-neutralité)

⇒ C₀ + $\frac{K_e}{[H_3O^+]}$ = [H₃O⁺]; En multipliant cette expression par [H₃O⁺], on obtient :

$[H_3O^+]^2 - C_0[H_3O^+] - K_e = 0 \Rightarrow [H_3O^+] = \frac{C_0 + \sqrt{C_0^2 + 4 \times K_e}}{2}$

⇒ $[H_3O^+] = \frac{C_0 + \sqrt{C_0^2 + 4 \times K_e}}{2} \Rightarrow \text{pH} = -\log [H_3O^+] = -\log \left(\frac{C_0 + \sqrt{C_0^2 + 4 \times K_e}}{2} \right)$

Remarque :

Dans ce cas on ne néglige pas les ions H₃O⁺ et OH⁻ issues de l'autoprotolyse de l'eau

Exemple : si on considère une solution de HCl de C₀ = 10⁻⁸ mol L⁻¹

⇒ pH = -log C₀ = -log 10⁻⁸ = 8 milieu basique !!! (pH = 8 > 6,5).

⇒ résolution de l'équation du second degré : on ne néglige pas l'autoprotolyse de l'eau

$[H_3O^+] = \frac{C_0 + \sqrt{C_0^2 + 4 \times K_e}}{2} = \frac{10^{-8} + \sqrt{(10^{-8})^2 + 4 \times 10^{-14}}}{2} = 1,05 \times 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$

⇒ pH = 6,98 (milieu très légèrement acide)

8-2 pH d'une base forte

• Réaction chimiques :

Réaction 1:	$2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$			Réaction 2:	$\text{B} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{BH}^+ + \text{HO}^-$		
t=0	Excès	0	0	t=0	C ₀	0	ε
t _f	Excès-ε	ε	ε	t _f	0	C ₀	C ₀ + ε

- **Espèces présentes** : BH⁺, OH⁻, H₃O⁺
- **Bilan matière (BM)** : C₀ = [BH⁺] = [BH⁺] (B (base forte entièrement protonée)
- **Electro-neutralité**: [OH⁻] = [H₃O⁺] + [BH⁺] ; [BH⁺] = C₀ ⇒ [OH⁻] = [H₃O⁺] + C₀

1) **1^{ère} approximation**: milieu basique [H₃O⁺] << [HO⁻] (négliger l'autoprotolyse de l'eau l'eau ⇒ négliger ε devant C₀). On peut négliger [H₃O⁺] devant [HO⁻] Si [HO⁻] ≥ 10 [H₃O⁺]

E.N.: [OH⁻] = [H₃O⁺] + [BH⁺] ⇒ [OH⁻] = [BH⁺] = C₀

$$K_e = [\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{HO}^-] \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_e}{[\text{HO}^-]} = \frac{K_e}{C_0} \Rightarrow \text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log \frac{K_e}{C_0} = \text{p}K_e + \log C_0$$

Cette relation sera valable si [HO⁻] ≥ 10 × [H₃O⁺] (1)

$$K_e = [\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{HO}^-] \Rightarrow [\text{HO}^-] = \frac{K_e}{10} \quad (2)$$

$$(1) + (2) \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+]^2 \leq \frac{K_e}{10} \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+]^2 \leq 10^{-15} \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] \leq 10^{-7,5} \Rightarrow \text{pH} \geq 7,5$$

pH = pK_e + log C₀ valable pour un pH ≥ 7,5 ⇒ C₀ ≥ 10^{-6,5} mol / L

Remarque :

Dans ce premier cas on néglige les ions H₃O⁺ et HO⁻ issues de l'autoprotolyse de l'eau.

• **Si la 1^{ère} approximation n'est pas vérifiée il faudra alors résoudre le système d'équation**

$$K_e = [\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{HO}^-] = 10^{-14} \Rightarrow [\text{HO}^-] = \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

$$[\text{OH}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] + C_0 \Rightarrow \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = [\text{H}_3\text{O}^+] + C_0 \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+]^2 + C_0 \times [\text{H}_3\text{O}^+] - K_e = 0$$

$$\Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{-C_0 + \sqrt{C_0^2 + 4 \times K_e}}{2} \quad \text{et} \quad \text{pH} = -\log \left(\frac{-C_0 + \sqrt{C_0^2 + 4 \times K_e}}{2} \right)$$

Remarque :

Dans ce cas on ne néglige pas les ions H₃O⁺ et HO⁻ issues de l'autoprotolyse de l'eau

Exemple : calculer le pH d'une solution de soude (NaOH) de 10⁻⁷ mol/L

$$\Rightarrow \text{pH} = \text{p}K_e + \log C_0 = 14 + \log 10^{-7} = 7 \quad \text{milieu neutre !!! (pH= 7 < 7,5).$$

⇒ résolution de l'équation du second degré : on ne néglige pas l'autoprotolyse de l'eau

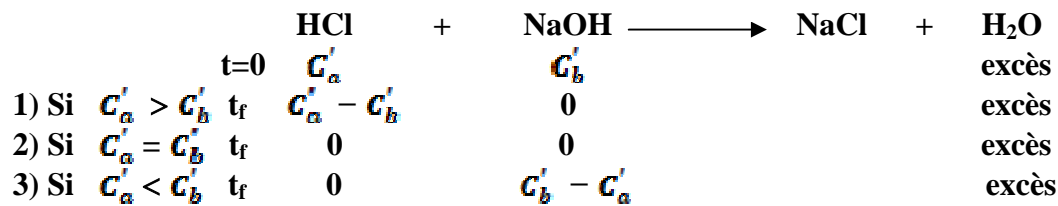
$$\text{pH} = -\log \left(\frac{-C_0 + \sqrt{C_0^2 + 4 \times K_e}}{2} \right) = -\log \left(\frac{-10^{-7} + \sqrt{(10^{-7})^2 + 4 \times 10^{-14}}}{2} \right) = 7,2$$

⇒ pH = 7,2 (milieu très légèrement basique)

8-3 pH du mélange d'un acide fort et d'une base forte

- acide fort AH ex : HCl ; HNO₃ ; .. de concentration C_a de volume V_a
- Base forte B ex : NaOH ; KOH ; .. de concentration C_b de volume V_b

Les nouvelles concentrations sont : C'_a = $\frac{C_a \times V_a}{V_T}$; C'_b = $\frac{C_b \times V_b}{V_T}$



Calcul du pH

- 1) solution acide $\text{pH} = -\log(C'_a - C'_b)$ avec $\text{pH} \leq 6,5$
- 2) solution neutre $\text{pH} = 7$
- 3) solution basique $\text{pH} = -\log\left(\frac{K_e}{C'_b - C'_a}\right)$ avec $\text{pH} \geq 7,5$

8-4 pH d'un acide faible

Même démarche : (Attention on a ici un équilibre : acide faible, pas totalement dissocié)

- Réaction chimiques :

<p>Réaction 1: $2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$</p> <table style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="text-align: center;">t=0</td> <td style="text-align: center;">Excès</td> <td style="text-align: center;">0</td> <td style="text-align: center;">0</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">t_f</td> <td style="text-align: center;">Excès-ε</td> <td style="text-align: center;">ε</td> <td style="text-align: center;">ε</td> </tr> </table>	t=0	Excès	0	0	t _f	Excès-ε	ε	ε	<p>Réaction 2: $\text{AH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{A}^- + \text{H}_3\text{O}^+$</p> <table style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="text-align: center;">t=0</td> <td style="text-align: center;">C_0</td> <td style="text-align: center;">0</td> <td style="text-align: center;">ε</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">t_f</td> <td style="text-align: center;">$C_0 - x$</td> <td style="text-align: center;">x</td> <td style="text-align: center;">$x + \varepsilon$</td> </tr> </table>	t=0	C_0	0	ε	t _f	$C_0 - x$	x	$x + \varepsilon$
t=0	Excès	0	0														
t _f	Excès-ε	ε	ε														
t=0	C_0	0	ε														
t _f	$C_0 - x$	x	$x + \varepsilon$														

- **Espèces présentes** : AH, A⁻, H₃O⁺, OH⁻
- **Bilan matière** (BM) : $C_0 = [\text{AH}] + [\text{A}^-]$
- **Electro-neutralité** : $[\text{A}^-] + [\text{OH}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+]$
- **Constantes Equilibres** : $K_a = \frac{[\text{A}^-] \times [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{AH}]}$ et $K_e = [\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{OH}^-] = 10^{-14}$

Le but du jeu est d'exprimer [H₃O⁺] en fonction des grandeurs K_a, K_e et C₀.

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

On injecte cette expression de [A⁻] dans le BM $\Rightarrow [\text{AH}] = C_0 - [\text{H}_3\text{O}^+] + \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$

On injecte ces expressions de [A⁻] et [AH] dans K_a : $K_a = \frac{\left([\text{H}_3\text{O}^+] - \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]}\right) \times [\text{H}_3\text{O}^+]}{C_0 - [\text{H}_3\text{O}^+] + \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]}}$

$$\Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+]^2 - K_e - K_a C_0 + K_a [\text{H}_3\text{O}^+] - \frac{K_a K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = 0$$

On multiplie par [H₃O⁺] $\Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+]^3 + K_a [\text{H}_3\text{O}^+]^2 - (K_e + K_a C_0) [\text{H}_3\text{O}^+] - K_a K_e = 0$
Remarque: On peut éventuellement résoudre cette équation du 3ème degré en [H₃O⁺] avec un ordinateur et une méthode numérique, mais il vaut mieux faire des approximations raisonnables pour simplifier le calcul.

1^{ère} approximation : Milieu acide [H₃O⁺] >> [OH⁻] (négliger l'autoprotolyse de l'eau = négliger ε devant x). On peut négliger [OH⁻] devant [H₃O⁺] si [H₃O⁺] ≥ 10 [OH⁻]

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+]^2 \geq 10 \times K_e \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+]^2 \geq 10^{-13} \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] \geq 10^{-6,5} \Rightarrow \text{pH} \leq 6,5$$

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

2^{ème} Approximation: acide peu dissocié $\Rightarrow [\text{AH}] \gg [\text{A}^-]$. Dans ce cas on peut négliger [A⁻] devant [AH] si [AH] ≥ 10 [A⁻] ou α% ≤ 9% (on peut négliger x devant C₀)

$$\Rightarrow [\text{AH}] \geq 10 [\text{A}^-] \Rightarrow \frac{1}{10} \geq \frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]} ; K_a = \frac{[\text{A}^-] \times [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{AH}]}$$

$$\Rightarrow \frac{1}{10} \geq \frac{K_a}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \Rightarrow -\log \frac{1}{10} \leq -\log \frac{K_a}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \Rightarrow \text{pKa} \geq \text{pH} + 1 \Rightarrow \text{pH} \leq \text{pKa} - 1$$

2^{ème} Approximation + 1^{ère} approximation: Nous avons ainsi les équations suivantes :

B.M.: $C_0 = [AH] + [A^-] = [AH]$ (1)

E.N.: $[H_3O^+] = [A^-] + [OH^-] = [A^-]$ (2)

$K_a = \frac{[A^-] \times [H_3O^+]}{[AH]}$ (3)

(1) ; (2) ; (3) $\Rightarrow K_a = \frac{[A^-] \times [H_3O^+]}{[AH]} = \frac{[H_3O^+]^2}{C_0} \Rightarrow [H_3O^+] = \sqrt{K_a \times C_0}$

$pH = -\log [H_3O^+] = \frac{1}{2} (pK_a - \log C_0)$ valable $pH \leq 6,5$ et $pH \leq pK_a - 1$
 $\frac{1}{2} (pK_a - \log C_0) \leq pK_a - 1 \Rightarrow pK_a + \log C_0 \geq 2 \Rightarrow pK_a - pC \geq 2$ ($pC = -\log C_0$)

• Si la 2^{ème} approximation n'est pas vérifiée \Rightarrow on applique que la 1^{ère} approximation

1^{ère} approximation : Milieu acide $[H_3O^+] \gg [OH^-]$ (négliger l'autoprotolyse de l'eau).

On peut négliger $[OH^-]$ devant $[H_3O^+]$ si $[H_3O^+] \geq 10 [OH^-] \Rightarrow pH \leq 6,5$

E.N.: $[H_3O^+] = [A^-] + [OH^-] = [A^-]$

B.M.: $C_0 = [AH] + [A^-] \Rightarrow [AH] = C_0 - [A^-] \Rightarrow [AH] = C_0 - [H_3O^+]$

On introduit dans K_a ces deux expressions de $[AH]$ et $[A^-]$

$\Rightarrow K_a = \frac{[A^-] \times [H_3O^+]}{[AH]} \Rightarrow K_a = \frac{[H_3O^+]^2}{C_0 - [H_3O^+]} \Rightarrow [H_3O^+]^2 + K_a [H_3O^+] - K_a C_0 = 0$

$\Rightarrow [H_3O^+] = \frac{-K_a + \sqrt{K_a^2 + 4K_a C_0}}{2} \Rightarrow pH = -\log \left(\frac{-K_a + \sqrt{K_a^2 + 4K_a C_0}}{2} \right)$ avec $pH \leq 6,5$

Exercice: CH_3COOH ($pK_a = 4,75$) ; $C_0 = 10^{-4} M$

Approximations 1 + 2 :

$pH = \frac{1}{2} (pK_a - \log C_0) = \frac{1}{2} (4,75 - \log 10^{-4}) = 4,38$

$\Rightarrow pH < 6,5$ mais $pH = 4,38 > pK_a - 1 = 3,75 \Rightarrow$ la 2^{ème} approximation n'est pas vérifiée

Approximations 1:

$\Rightarrow pH = -\log \left(\frac{-K_a + \sqrt{K_a^2 + 4K_a C_0}}{2} \right) = -\log \left(\frac{-10^{-4,75} + \sqrt{(10^{-4,75})^2 + 4 \times 10^{-4,75} \times 10^{-4}}}{2} \right)$

$\Rightarrow pH = 4,46 < 6,5$

8-5 pH d'une base faible

• Réactions chimique :

Réaction 1: $2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$	Réaction 2: $B + H_2O \rightleftharpoons BH^+ + HO^-$																
<table style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 10%; text-align: center;">t=0</td> <td style="width: 15%;">Excès</td> <td style="width: 15%; text-align: center;">0</td> <td style="width: 15%; text-align: center;">0</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">t_f</td> <td style="text-align: center;">Excès-ε</td> <td style="text-align: center;">ε</td> <td style="text-align: center;">ε</td> </tr> </table>	t=0	Excès	0	0	t _f	Excès-ε	ε	ε	<table style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 10%; text-align: center;">t=0</td> <td style="width: 15%; text-align: center;">C₀</td> <td style="width: 15%; text-align: center;">0</td> <td style="width: 15%; text-align: center;">ε</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">t_f</td> <td style="text-align: center;">C₀ - x</td> <td style="text-align: center;">x</td> <td style="text-align: center;">x + ε</td> </tr> </table>	t=0	C ₀	0	ε	t _f	C ₀ - x	x	x + ε
t=0	Excès	0	0														
t _f	Excès-ε	ε	ε														
t=0	C ₀	0	ε														
t _f	C ₀ - x	x	x + ε														

• Espèces présentes : B, BH⁺, H₃O⁺, OH⁻

• Bilan matière (BM) : $[B] + [BH^+] = C_0$

• Electro-neutralité: $[OH^-] = [H_3O^+] + [BH^+]$

• Constantes Equilibres: $K_b = \frac{[BH^+] \times [OH^-]}{[B]}$ ou $K_a = \frac{[B] \times [H_3O^+]}{[BH^+]}$; $K_e = [H_3O^+] \times [HO^-]$

Le traitement du système conduira à une équation du 3^{ème} degré en $[H_3O^+]$:

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^3 + (C_0 + K_a) [\text{H}_3\text{O}^+]^2 - K_e [\text{H}_3\text{O}^+] - K_e K_a = 0$$

1^{ère} approximation : Milieu basique $[\text{OH}^-] \gg [\text{H}_3\text{O}^+]$ (négliger l'autoprotolyse de l'eau)

On peut négliger $[\text{H}_3\text{O}^+]$ devant $[\text{OH}^-]$ si $[\text{OH}^-] \geq 10 [\text{H}_3\text{O}^+] \Rightarrow \text{pH} \geq 7,5$

$$\Rightarrow \text{Le bilan de charge (E.N.) se simplifie : } [\text{BH}^+] = [\text{OH}^-] = \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \quad (1)$$

2^{ème} Approximation: base peu protonée $\Rightarrow [\text{B}] \gg [\text{BH}^+]$. On peut négliger $[\text{BH}^+]$ devant $[\text{B}]$ si $[\text{B}] \geq 10 [\text{BH}^+]$ ou $\alpha\% \leq 9\%$ (on peut négliger x devant C_0)

$$[\text{B}] \geq 10 [\text{BH}^+] \Rightarrow \frac{[\text{B}]}{[\text{BH}^+]} \geq 10; K_a = \frac{[\text{B}] \times [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{BH}^+]} \Rightarrow \frac{K_a}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \geq 10 \Rightarrow \log \frac{K_a}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \geq \log 10$$

$$\Rightarrow \text{pH} - \text{pK}_a \geq 1 \Rightarrow \boxed{\text{pH} \geq \text{pK}_a + 1}$$

Dans ce cas: B.M.: $[\text{B}] + [\text{BH}^+] = [\text{B}] = C_0$ (2)

2^{ème} Approximation + 1^{ère} approximation

$$\text{E.N.: } [\text{BH}^+] = [\text{OH}^-] = \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \quad (1)$$

B.M.: $[\text{B}] + [\text{BH}^+] = [\text{B}] = C_0$ (2)

$$K_a = \frac{[\text{B}] \times [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{BH}^+]} = \frac{C_0 [\text{H}_3\text{O}^+]}{\frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]}} = \frac{C_0 [\text{H}_3\text{O}^+]^2}{K_e} \Rightarrow \boxed{[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{\frac{K_a K_e}{C_0}}}$$

$$\Rightarrow \log [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{1}{2} (\log K_a + \log K_e - \log C_0) \Rightarrow \text{pH} = \frac{1}{2} (\text{pK}_a + \text{pK}_e + \log C_0)$$

$$\Rightarrow \boxed{\begin{aligned} \text{pH} &= -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = 7 + \frac{1}{2} (\text{pK}_a + \log C_0) \text{ valable si: } \text{pH} \geq 7,5 \text{ et } \text{pH} \geq \text{pK}_a + 1 \\ 7 + \frac{1}{2} (\text{pK}_a + \log C_0) &\geq \text{pK}_a + 1 \Rightarrow \text{pK}_a - \log C_0 \leq 12 \Rightarrow \text{pK}_a + \text{pC} \leq 12 \text{ (pC} = -\log C_0) \end{aligned}}$$

• **Si la 2^{ème} approximation n'est pas vérifiée \Rightarrow on applique que la 1^{ère} approximation**

1^{ère} approximation:

Milieu basique $[\text{OH}^-] \gg [\text{H}_3\text{O}^+]$ (négliger l'autoprotolyse de l'eau)

On peut négliger $[\text{H}_3\text{O}^+]$ devant $[\text{OH}^-]$ si $[\text{OH}^-] \geq 10 [\text{H}_3\text{O}^+] \Rightarrow \text{pH} \geq 7,5$

$$\Rightarrow \text{Le bilan de charge (E.N.) se simplifie : } [\text{BH}^+] = [\text{OH}^-] = \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \quad (1)$$

$$\text{B.M.: } [\text{B}] + [\text{BH}^+] = C_0 \Rightarrow [\text{B}] = C_0 - \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

On introduit dans K_a ces deux expressions de $[\text{BH}^+]$ et $[\text{B}]$:

$$K_a = \frac{\left(C_0 - \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]}\right) \times [\text{H}_3\text{O}^+]}{\frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]}} \Rightarrow \frac{K_a K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = C_0 [\text{H}_3\text{O}^+] - K_e \Rightarrow C_0 [\text{H}_3\text{O}^+]^2 - K_e [\text{H}_3\text{O}^+] - K_a K_e = 0$$

$$- K_a K_e = 0$$

$$\Rightarrow \boxed{[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_e + \sqrt{K_e^2 + 4 K_e K_a C_0}}{2 C_0}} \Rightarrow \text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] \text{ avec } \text{pH} \geq 7,5$$

Exercice: NH_3 ($\text{pK}_a = 9,25$) ; $C_0 = 10^{-4} \text{ M}$

Approximations 1 + 2 : $\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} (\text{pK}_a + \log C_0) = 9,62$

$\Rightarrow \text{pH} > 7,5$ mais $\text{pH} = 9,62 < \text{pK}_a + 1 = 10,25 \Rightarrow$ la 2^{ème} approximation n'est pas vérifiée
Approximations 1

$$\Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_e + \sqrt{K_e^2 + 4K_e K_a C_0}}{2C_0} = \frac{10^{-14} + \sqrt{(10^{-14})^2 + 4 \times 10^{-14} \times 10^{-9,25} \times 10^{-4}}}{2 \times 10^{-4}}$$

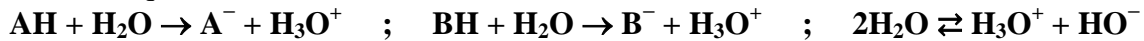
$$\Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 2,92 \times 10^{-10} \text{ M} \Rightarrow \text{pH} = 9,53 > 7,5$$

8-6 Mélange de deux acides

A) Mélange de deux acides forts AH et BH

Soit un mélange de deux acides forts AH (C_1) et BH (C_2)

En solution aqueuse les deux acides forts sont totalement dissociés :



On calcule les nouvelles concentrations AH ($C'_1 = \frac{C_1 \times V_1}{V_T}$) et BH ($C'_2 = \frac{C_2 \times V_2}{V_T}$)

- Espèces présentes : A^- , B^- , OH^- , H_3O^+
- Bilan de matière : $C'_1 = [\text{AH}] + [\text{A}^-] = [\text{A}^-]$ (AH acide fort dissociation totale)
 $C'_2 = [\text{BH}] + [\text{B}^-] = [\text{B}^-]$ (BH acide fort dissociation totale)

Electro-neutralité : $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{A}^-] + [\text{B}^-] + [\text{HO}^-] = C'_1 + C'_2 + [\text{HO}^-]$

1^{ère} approximation : Milieu acide $[\text{H}_3\text{O}^+] \gg [\text{OH}^-]$ (négliger l'autoprotolyse de l'eau)

On peut négliger $[\text{OH}^-]$ devant $[\text{H}_3\text{O}^+]$ si $[\text{H}_3\text{O}^+] \geq 10 [\text{OH}^-] \Rightarrow \text{pH} \leq 6,5$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = C'_1 + C'_2 \text{ d'où } \text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log(C'_1 + C'_2)$$

$$\Rightarrow \text{Relation valide si } [\text{H}_3\text{O}^+] \geq 10 [\text{OH}^-] \text{ donc } \text{pH} \leq 6,5 \Rightarrow C'_1 + C'_2 \geq 10^{-6,5} \text{ M}$$

- Si la 1^{ère} approximation n'est pas vérifiée il faudra alors résoudre le système d'équation

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

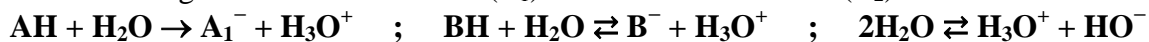
$$\Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+]^2 - (C'_1 + C'_2) [\text{H}_3\text{O}^+] - K_e = 0$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 - (C'_1 + C'_2) [\text{H}_3\text{O}^+] - K_e = 0 \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{(C'_1 + C'_2) + \sqrt{(C'_1 + C'_2)^2 + 4 \times K_e}}{2}$$

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log \left(\frac{(C'_1 + C'_2) + \sqrt{(C'_1 + C'_2)^2 + 4 \times K_e}}{2} \right)$$

B) Mélange d'un acide fort AH et d'un acide faible BH

Soit le mélange d'un acides forts AH (C_1) e d'un acide faible BH (C_2)



On calcule les nouvelles concentrations AH ($C'_1 = \frac{C_1 \times V_1}{V_T}$) et BH ($C'_2 = \frac{C_2 \times V_2}{V_T}$)

Espèces présentes : A^- , BH, B^- , OH^- , H_3O^+

Bilan de matière : $C'_1 = [\text{A}^-]$ (AH acide fort) ; $C'_2 = [\text{BH}] + [\text{B}^-]$ (BH acide faible)

Electro-neutralité : $[\text{A}^-] + [\text{B}^-] + [\text{HO}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] \Rightarrow C'_1 + [\text{B}^-] + [\text{HO}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+]$

Constante d'acidité : $K_a = \frac{[\text{B}^-] \times [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{BH}]}$; $K_e = [\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{HO}^-] = 10^{-14}$

Si on résous le système sans approximation \Rightarrow équation du 3^{ème} ordre

1^{ère} approximation: Milieu acide $[\text{H}_3\text{O}^+] \gg [\text{OH}^-]$ (négliger l'autoprotolyse de l'eau)

On peut négliger $[\text{OH}^-]$ devant $[\text{H}_3\text{O}^+]$ si $[\text{H}_3\text{O}^+] \geq 10 [\text{OH}^-] \Rightarrow \text{pH} \leq 6,5$

Electro-neutralité : $C'_1 + [B^-] = [H_3O^+] \Rightarrow [B^-] = [H_3O^+] - C'_1$

Bilan de matière: $C'_2 = [BH] + [B^-] \Rightarrow [BH] = C'_2 - [B^-] = C'_1 + C'_2 - [H_3O^+]$

Constante d'acidité: $K_a = \frac{[B^-] \times [H_3O^+]}{[BH]} = \frac{([H_3O^+] - C'_1) \times [H_3O^+]}{C'_1 + C'_2 - [H_3O^+]}$

$$\Rightarrow [H_3O^+]^2 + (K_a - C'_1) [H_3O^+] - K_a (C'_1 + C'_2) = 0$$

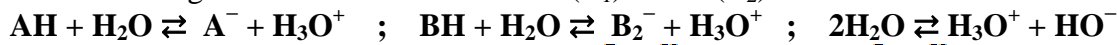
$$\Rightarrow [H_3O^+]^2 - (C'_1 - K_a) [H_3O^+] - K_a (C'_1 + C'_2) = 0$$

$$\Rightarrow [H_3O^+] = \frac{(C'_1 - K_a) + \sqrt{(C'_1 - K_a)^2 + 4 \times K_a (C'_1 + C'_2)}}{2}$$

$$\text{pH} = -\log [H_3O^+] = -\log \left(\frac{(C'_1 - K_a) + \sqrt{(C'_1 - K_a)^2 + 4 \times K_a (C'_1 + C'_2)}}{2} \right) \text{ valable si } \text{pH} \leq 6,5$$

C) pH du mélange de deux acides faibles

Soit un mélange de deux acides faibles AH (C_1) et BH (C_2)



Les nouvelles concentrations sont : AH ($C'_1 = \frac{C_1 \times V_1}{V_T}$) et BH ($C'_2 = \frac{C_2 \times V_2}{V_T}$)

- **Espèces présentes :** AH, A⁻, BH, B⁻, OH⁻, H₃O⁺
- **Bilan de matière :** $C'_1 = [AH] + [A^-]$; $C'_2 = [BH] + [B^-]$
- **Electroneutralité :** $[A^-] + [B^-] + [HO^-] = [H_3O^+]$
- **Constante d'acidité:** $K_{a1} = \frac{[A^-] \times [H_3O^+]}{[AH]}$; $K_{a2} = \frac{[B^-] \times [H_3O^+]}{[BH]}$; $K_e = [H_3O^+] \times [HO^-]$

Si on essaye de résoudre le système d'équation \Rightarrow équation du 4^{ème} ordre

1^{ère} approximation: milieu acide $[H_3O^+] \gg [OH^-]$ (négliger l'autoprotolyse de l'eau)

On peut négliger $[OH^-]$ devant $[H_3O^+]$ si $[H_3O^+] \geq 10 [OH^-] \Rightarrow \text{pH} \leq 6,5$

L'expression de la neutralité électrique de la solution s'écrit :

$$[H_3O^+] = [A^-] + [B^-] = \frac{K_{a1} \times [AH]}{[H_3O^+]} + \frac{K_{a2} \times [BH]}{[H_3O^+]} \quad (1)$$

En utilisant ces différentes équations nous allons aboutir à une équation du 3^{ème} ordre compliquée à résoudre sauf par un ordinateur:

$$[H_3O^+]^3 + (K_{a1} + K_{a2}) [H_3O^+]^2 + (K_{a1} \times K_{a2} - K_{a1} \times C'_1 - K_{a2} \times C'_2) [H_3O^+] - K_{a2} \times K_{a1} \times (C'_1 + C'_2) = 0$$

2^{ème} approximation

les acides AH et BH sont peu dissociés $\Rightarrow [AH] \gg [A^-]$ et $[BH] \gg [B^-]$

- on peut négliger A⁻ devant AH si $[AH] \geq 10 [A^-] \Rightarrow \text{pH} \leq \text{p}K_{a1} - 1$
- on peut négliger B⁻ devant BH si $[BH] \geq 10 [B^-] \Rightarrow \text{pH} \leq \text{p}K_{a2} - 1$

$$\Rightarrow \text{B.M.: } C'_1 = [AH] \text{ et } C'_2 = [BH] \quad (2)$$

2^{ème} approximation + 1^{ère} approximation :

$$(1) + (2) \Rightarrow [H_3O^+] = [A^-] + [B^-] = \frac{K_{a1} \times [AH]}{[H_3O^+]} + \frac{K_{a2} \times [BH]}{[H_3O^+]} = \frac{K_{a1} \times C'_1}{[H_3O^+]} + \frac{K_{a2} \times C'_2}{[H_3O^+]}$$

$$\Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_{a1} \times C'_1 + K_{a2} \times C'_2} \Rightarrow \text{pH} = -\frac{1}{2} \log (K_{a1} \times C'_1 + K_{a2} \times C'_2)$$

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

relation valable si $\text{pH} \leq 6,5$; $\text{pH} \leq \text{pKa}_1 - 1$ et $\text{pH} \leq \text{pKa}_2 - 1$

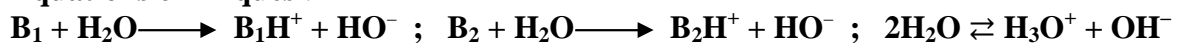
8-7 Mélange de deux bases

Le raisonnement adopté pour le calcul de pH des mélanges des acides sera le même dans le cas des mélanges des bases.

A) base forte + base forte :

On mélange les deux base fortes $\text{B}_1 (C_1 ; V_1)$ et $\text{B}_2 (C_2 ; V_2)$

• Equations chimiques :



• Espèces présentes : B_1H^+ ; B_2H^+ ; H_3O^+ ; OH^-

• Bilan matière (BM) : $C'_1 = \frac{C_1 \times V_1}{V_T} = [\text{B}_1] + [\text{B}_1\text{H}^+] = [\text{B}_1\text{H}^+]$ (B_1 base forte)

$$C'_2 = \frac{C_2 \times V_2}{V_T} = [\text{B}_2] + [\text{B}_2\text{H}^+] = [\text{B}_2\text{H}^+] \text{ (B}_2 \text{ base forte)}$$

• Electro-neutralité : $[\text{OH}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{B}_1\text{H}^+] + [\text{B}_2\text{H}^+] = [\text{H}_3\text{O}^+] + C'_1 + C'_2$

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

1) 1^{ère} approximation : milieu basique $[\text{H}_3\text{O}^+] \ll [\text{HO}^-]$ (négliger l'autoprotolyse de l'eau)

On peut négliger $[\text{H}_3\text{O}^+]$ devant $[\text{HO}^-]$ Si $[\text{HO}^-] \geq 10 [\text{H}_3\text{O}^+] \Rightarrow \text{pH} \geq 7,5$

$$\text{E.N.: } [\text{OH}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] + C'_1 + C'_2 ; K_e = [\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{HO}^-] \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_e}{[\text{HO}^-]} = \frac{K_e}{C'_1 + C'_2}$$

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log \frac{K_e}{C'_1 + C'_2} = \text{pKe} + \log (C'_1 + C'_2)$$

$$\text{pH} = \text{pKe} + \log (C'_1 + C'_2) \text{ est valable pour un } \text{pH} \geq 7,5 \Rightarrow C'_1 + C'_2 \geq 10^{-6,5} \text{ M}$$

Remarque :

Dans ce premier cas on néglige les ions H_3O^+ et HO^- issues de l'autoprotolyse de l'eau.

• Si la 1^{ère} approximation n'est pas vérifiée il faudra alors résoudre le système d'équation

$$K_e = [\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{HO}^-] = 10^{-14} \Rightarrow [\text{HO}^-] = \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

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

$$\Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+]^2 + (C'_1 + C'_2) \times [\text{H}_3\text{O}^+] - K_e = 0$$

$$\Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{-(C'_1 + C'_2) + \sqrt{(C'_1 + C'_2)^2 + 4 \times K_e}}{2}$$

$$\Rightarrow \text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log \left(\frac{-(C'_1 + C'_2) + \sqrt{(C'_1 + C'_2)^2 + 4 \times K_e}}{2} \right)$$

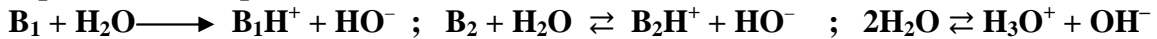
Remarque :

Dans ce cas on ne néglige pas les ions H_3O^+ et HO^- issues de l'autoprotolyse de l'eau

B) base forte + base faible :

On mélange la base fortes B₁ (C₁ ; V₁) et la base faible B₂ (C₂ ; V₂)

- Equations chimiques :



- Espèces présentes : B₂ ; B₁H⁺ ; B₂H⁺ ; H₃O⁺ ; OH⁻

- Bilan matière (BM): $C'_1 = \frac{C_1 \times V_1}{V_T} = [B_1] + [B_1H^+] = [B_1H^+]$ (B₁ base forte)

$$C'_2 = \frac{C_2 \times V_2}{V_T} = [B_2] + [B_2H^+] \quad (B_2 \text{ base faible})$$

- Electro-neutralité: $[OH^-] = [H_3O^+] + [B_1H^+] + [B_2H^+] = [H_3O^+] + C'_1 + [B_2H^+]$
 $\Rightarrow [OH^-] = [H_3O^+] + C'_1 + [B_2H^+]$

- Constantes Equilibres: $K_{b_2} = \frac{[B_2H^+] \times [OH^-]}{[B_2]}$ ou $K_{a_2} = \frac{[B_2] \times [H_3O^+]}{[B_2H^+]}$; Ke = [H₃O⁺] × [HO⁻]

1^{ère} approximation : Milieu basique [OH⁻] >> [H₃O⁺] (négliger l'autoprotolyse de l'eau)

On peut négliger [H₃O⁺] devant [OH⁻] si [OH⁻] ≥ 10 [H₃O⁺] ⇒ pH ≥ 7,5

⇒ Le bilan de charge (E.N.) se simplifie : $[OH^-] = C'_1 + [B_2H^+] = \frac{K_e}{[H_3O^+]}$ (1)

$$\begin{cases} C'_2 = [B_2] + [B_2H^+] \\ K_{a_2} = \frac{[B_2] \times [H_3O^+]}{[B_2H^+]} \Rightarrow [B_2] = \frac{K_{a_2} \times [B_2H^+]}{[H_3O^+]} \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} C'_2 = [B_2] + [B_2H^+] = \frac{K_{a_2} \times [B_2H^+]}{[H_3O^+]} + [B_2H^+] \\ [B_2H^+] = \frac{C'_2 \times [H_3O^+]}{K_{a_2} + [H_3O^+]} \end{cases} \quad (2)$$

(1) et (2) ⇒ $[OH^-] = \frac{K_e}{[H_3O^+]} = C'_1 + [B_2H^+] = C'_1 + \frac{C'_2 \times [H_3O^+]}{K_{a_2} + [H_3O^+]}$

$$\Rightarrow \frac{K_e}{[H_3O^+]} = \frac{C'_1 \times (K_{a_2} + [H_3O^+]) + C'_2 \times [H_3O^+]}{K_{a_2} + [H_3O^+]}$$

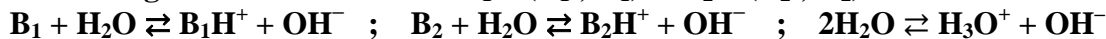
$$\Rightarrow [H_3O^+] \times [C'_1 \times (K_{a_2} + [H_3O^+]) + C'_2 \times [H_3O^+]] = K_e \times [K_{a_2} + [H_3O^+]]$$

$$\Rightarrow (C'_1 + C'_2) [H_3O^+]^2 - (K_e - C'_1 \times K_{a_2}) \times [H_3O^+] - K_e \times K_{a_2} = 0$$

⇒ $[H_3O^+] = \frac{(K_e - C'_1 \times K_{a_2}) \pm \sqrt{((K_e - C'_1 \times K_{a_2}))^2 + 4 \times K_e \times K_{a_2} (C'_1 \times K_{a_2} + C'_2)}}{2 \times (C'_1 + C'_2)}$
 pH = -log [H₃O⁺] avec pH ≥ 7,5

C) base faible + base faible :

On mélange les deux base faible B₁H (C₁ ; V₁) et B₂H (C₂ ; V₂)



- Espèces présentes : B₁ ; B₂ ; B₁H⁺ ; B₂H⁺ ; H₃O⁺ ; OH⁻

- Bilan de matière : $C'_1 = [B_1] + [B_1H^+]$; $C'_2 = [B_2] + [B_2H^+]$

- Electro-neutralité : $[H_3O^+] + [B_1H^+] + [B_2H^+] = [HO^-]$

- Constante d'équilibre: $K_{a_1} = \frac{[B_1] \times [H_3O^+]}{[B_1H^+]}$; $K_{a_2} = \frac{[B_2] \times [H_3O^+]}{[B_2H^+]}$; Ke = [H₃O⁺] × [HO⁻]

Obtention d'une équation du 4^{ème} ordre ⇒ nécessité d'utiliser la 1^{ère} et la 2^{ème} approximation

1^{ère} approximation : Milieu basique $[\text{OH}^-] \gg [\text{H}_3\text{O}^+]$ (négliger l'autoprotolyse de l'eau)

On peut négliger $[\text{H}_3\text{O}^+]$ devant $[\text{OH}^-]$ si $[\text{OH}^-] \geq 10 [\text{H}_3\text{O}^+] \Rightarrow \text{pH} \geq 7,5$

E.N.: $[\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{B}_1\text{H}^+] + [\text{B}_2\text{H}^+] = [\text{HO}^-] \Rightarrow [\text{B}_1\text{H}^+] + [\text{B}_2\text{H}^+] = [\text{HO}^-]$

2^{ème} Approximation:

• La Base faible B_1 est peu protonée si $[\text{B}_1] \geq 10[\text{B}_1\text{H}^+] \Rightarrow \text{pH} \geq \text{p}K_{a1} + 1 \Rightarrow \text{BM: } C'_1 = [\text{B}_1]$

• La Base faible B_2 est peu protonée si $[\text{B}_2] \geq 10[\text{B}_2\text{H}^+] \Rightarrow \text{pH} \geq \text{p}K_{a2} + 1 \Rightarrow \text{BM: } C'_2 = [\text{B}_2]$

2^{ème} approximation + 1^{ère} approximation

E.N.: $[\text{B}_1\text{H}^+] + [\text{B}_2\text{H}^+] = [\text{HO}^-] = \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$

$$\Rightarrow \frac{[\text{B}_1] \times [\text{H}_3\text{O}^+]}{K_{a1}} + \frac{[\text{B}_2] \times [\text{H}_3\text{O}^+]}{K_{a2}} = \frac{C'_1 \times [\text{H}_3\text{O}^+]}{K_{a1}} + \frac{C'_2 \times [\text{H}_3\text{O}^+]}{K_{a2}} = \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

$$\Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+]^2 = \frac{K_{a1} \times K_{a2} \times K_e}{K_{a2} \times C'_1 + K_{a1} \times C'_2}$$

$$\Rightarrow \text{pH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_e + \text{p}K_{a1} + \text{p}K_{a2}) + \log (K_{a2} \times C'_1 + K_{a1} \times C'_2)$$

\Rightarrow

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} (\text{p}K_{a1} + \text{p}K_{a2}) + \log (K_{a2} \times C'_1 + K_{a1} \times C'_2)$$

La relation sera valide si $\text{pH} \geq 7,5$; $\text{pH} \geq \text{p}K_{a1} + 1$; $\text{pH} \geq \text{p}K_{a2} + 1$

8-8 pH des polyacides et polybases

les diacides et polyacides courants sont faibles. De plus, on observe généralement que :

$$K_{a1} > K_{a2} > K_{a3} \Rightarrow \text{p}K_{a1} < \text{p}K_{a2} < \text{p}K_{a3}$$

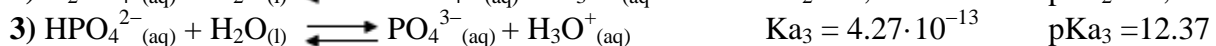
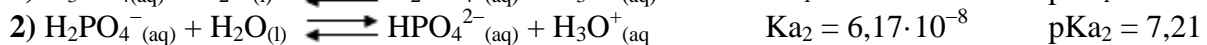
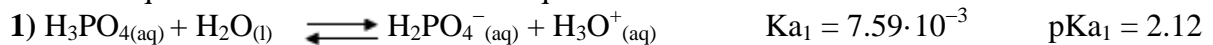
Lorsque les deux premiers $\text{p}K_a$ sont distants d'au moins deux unités: seule la première acidité, la plus forte ($\text{p}K_a$ le plus faible) est à prendre en considération, et le calcul se conduit comme pour un monoacide. Sinon, l'analyse conduit à une équation du 3^{ème} degré. De même pour les polybases, la résolution analytique n'est possible que si la basicité la plus forte ($\text{p}K_a$ le plus élevé) peut être seule prise en compte, le calcul s'effectuant alors comme pour une monobase. Sinon, il faut également résoudre numériquement une équation du 3^{ème} degré.

$$\text{Lorsque } \Delta \text{p}K_a = |\text{p}K_{a2} - \text{p}K_{a1}| \geq 2$$

- On considère la 1^{ère} acidité pour un polyacide ($\text{p}K_a$ le plus petit)
- On considère la 1^{ère} basicité pour une polybase ($\text{p}K_a$ le plus élevé)

Exemple 1 : Calculer le pH d'une solution 10^{-2} M d'acide phosphorique H_3PO_4 .

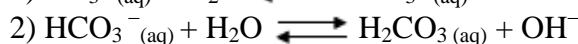
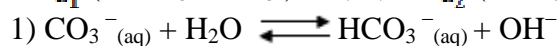
On a les équilibres suivants en solution aqueuse :



On applique donc la formule du pH d'un acide faible en utilisant $\text{p}K_{a1}$.

Exemple 2 : Calculer le pH d'une solution 10^{-2} M de carbonate de sodium NaCO_3 .

$\text{p}K_{a1} (\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-) = 6,4$; $\text{p}K_{a2} (\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}) = 10,3$



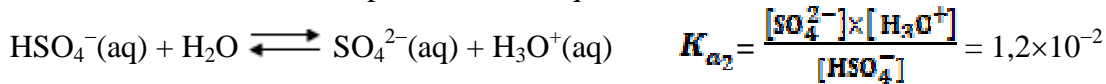
On applique donc la formule du pH d'une base faible en utilisant $\text{p}K_{a2}$

• **Cas particulier: l'acide sulfurique**

L'acide sulfurique est le seul polyacide courant pour lequel la première acidité est forte et la deuxième est faible ($pK_{a1} = -2$; $pK_{a2} = 1,92$)

Exemple : Calculons le pH d'une solution d'acide sulfurique 0,01 M
 $H_2SO_4(aq) + H_2O \rightarrow HSO_4^-(aq) + H_3O^+(aq)$ $pK_{a1} = -2 \Rightarrow K_{a1} = 10^2$
 $[H_3O^+] = 10^{-2}$ mol/l et $[HSO_4^-] = 10^{-2}$ mol/l

Il faut maintenant tenir compte du second équilibre :



Pour résoudre le problème, on peut utiliser le tableau de variation suivant:

	$[HSO_4^-]$	$[SO_4^{2-}]$	$[H_3O^+]$
Etat initial	0,01	0	0
Etat d'équilibre	0,01 - X	X	0,01 + X

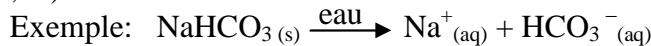
On introduit les concentrations à l'équilibre dans l'expression de K_{a2} , et on obtient :

$$K_{a2} = \frac{X(0,01 + X)}{0,01 - X} = 1,2 \cdot 10^{-2} \Rightarrow X^2 + 0,022X + 1,2 \times 10^{-4} = 0 \text{ (Equation du 2^{ème} ordre)}$$

La seule racine positive est $X = 4,5 \times 10^{-3} \Rightarrow [H_3O^+] = 0,01 + 4,5 \times 10^{-3} = 1,45 \times 10^{-2}$ (mol/l) ;
 $\Rightarrow pH = -\log(1,45 \times 10^{-2}) = 1,8$

8-9 pH d'une solution d'ampholyte.

Considérons une solution d'un sel NaHA (Na^+ , HA^-) (par exemple $NaHCO_3$; $KHCO_3$; $NaHS$; ...) de concentration C. La dissociation totale du sel dans l'eau s'écrit :



Le meilleur acide introduit en solution est l'ion hydrogénocarbonate HCO_3^- , et la meilleure base est aussi HCO_3^- ($pK_a(H_2CO_3/HCO_3^-) = 6,3$ et $pK'_a(HCO_3^-/CO_3^{2-}) = 10,33$)

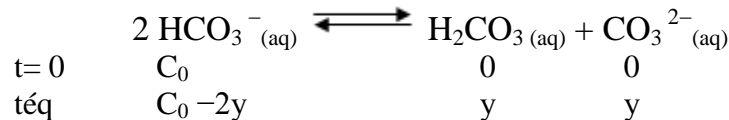
Couple (H_2CO_3/HCO_3^-) : $K_a = \frac{[HCO_3^-][H_3O^+]}{[H_2CO_3]}$; **Couple** (HCO_3^-/CO_3^{2-}) : $K'_a = \frac{[CO_3^{2-}][H_3O^+]}{[HCO_3^-]}$

La réactions qui peuvent se produire sont les suivantes :

- $HCO_3^-(aq) + H_2O \rightleftharpoons CO_3^{2-}(aq) + H_3O^+$ $K_1 = K'_a = 10^{-10,33}$
- $HCO_3^-(aq) + H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3(aq) + OH^-$ $K_2 = K_b = \frac{K_e}{K_a} = \frac{10^{-14}}{10^{-6,3}} = 10^{-7,7}$
- $HCO_3^-(aq) + HCO_3^-(aq) \rightleftharpoons H_2CO_3(aq) + CO_3^{2-}(aq)$
 $K_3 = \frac{[CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} \times \frac{[H_2CO_3]}{[HCO_3^-]} = \frac{[CO_3^{2-}][H_3O^+]}{[HCO_3^-]} \times \frac{[H_2CO_3]}{[HCO_3^-][H_3O^+]} = \frac{K'_a}{K_a} = \frac{10^{-10,33}}{10^{-6,3}} = 10^{-4,03}$

Entre ces 3 réactions, c'est celle qui possède la plus grande constante d'équilibre qui se produira \Rightarrow c'est la réaction (3) qui se produit car $K_3 > K_2 > K_1$

Deux réactions faisant intervenir HA^- se produisent :



D'après le tableau d'avancement nous observons qu'à l'équilibre: $[CO_3^{2-}] = [H_2CO_3] = y$

$$K_a \times K'_a = \frac{[HCO_3^-][H_3O^+]}{[H_2CO_3]} \times \frac{[CO_3^{2-}][H_3O^+]}{[HCO_3^-]} = [H_3O^+]^2 \Rightarrow [H_3O^+] = \sqrt{K_a \times K'_a}$$

$$\Rightarrow \boxed{pH = -\log [H_3O^+] = \frac{1}{2} (pK_a + pK'_a)}$$

Remarque: Pour un Ampholyte, le pH est indépendant de la concentration initiale

8-10 pH d'un mélange d'un acide faible et de sa base conjugué

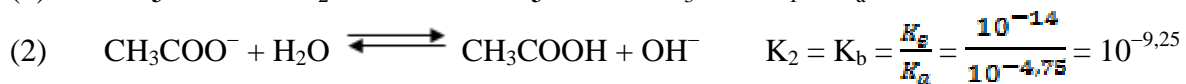
Exemple:

Si on mélange un volume V_1 de CH_3COOH de concentration C_1 et un Volume V_2 de CH_3COONa de concentration C_2 . Ce couple possède un $\text{pK}_a (\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-) = 4,75$.

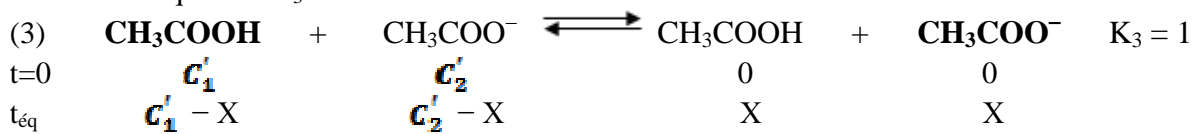
les concentrations finales: $[\text{CH}_3\text{COOH}]' = C_1' = \frac{C_1 \times V_1}{V_T}$ et $[\text{CH}_3\text{COONa}]' = C_2' = \frac{C_2 \times V_2}{V_T}$

CH_3COONa est un électrolyte fort: $\text{CH}_3\text{COONa} \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{Na}^+$

Or mis cette réaction totale, Les trois autres réactions possible sont:



La réaction (3) est celle qui se produit principalement car c'est celle qui possède la plus grande constante d'équilibre K_3 .



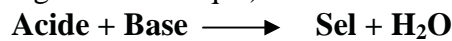
De ce tableau d'avancement on remarque que $[\text{CH}_3\text{COOH}] = C_1' - X + X = C_1'$

$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = C_2' - X + X = C_2'$

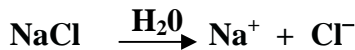
Donc les concentrations de CH_3COOH et CH_3COO^- ne change pas.

$\text{pH} = \text{pK}_a + \text{Log} \left(\frac{[\text{Base}]}{[\text{Acide}]} \right)$ équation d'Henderson $\Rightarrow \text{pH} = \text{pK}_a + \text{Log} \left(\frac{C_2'}{C_1'} \right)$

8-11 pH d'une solution aqueuse d'un sel: Un sel est un composé obtenu lors de la réaction entre un acide et une base (dosage acido-basique) :

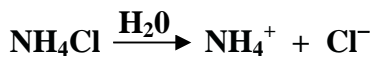


A) **Sel d'acide fort et de base forte** : $\text{NaCl}, \text{NaBr}, \text{KCl}, \text{KBr}, \text{KI}, \dots$

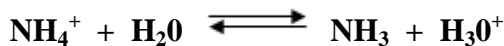


Na^+ et Cl^- ne présente aucun caractère acido-basique, la solution est neutre $\text{pH} = 7$

B) **Sel d'acide fort et de base faible** : $\text{NH}_4\text{Cl}, \text{NH}_4\text{Br}, \text{NH}_4\text{I}, \dots$



Dissociation



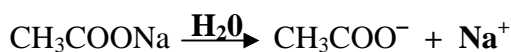
Hydrolyse

Cl^- indifférent dans l'eau

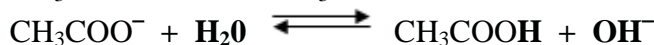
Le pH est celui de l'acide faible NH_4^+ :

$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{1}{2} (\text{pK}_a - \log C_0)$ valable $\text{pH} \leq 6,5$ et $\text{pH} \leq \text{pK}_a - 1$

C) **Sel d'acide faible et de base forte** : $\text{NaF}, \text{CH}_3\text{COONa}, \text{CH}_3\text{COOK}, \text{HCOONa}, \dots$



Dissociation



Hydrolyse

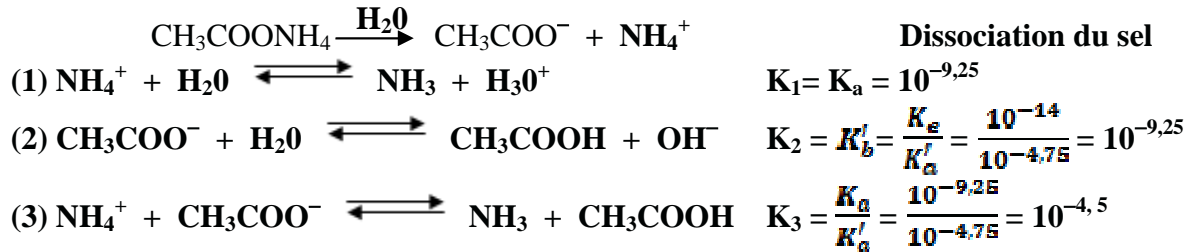
Na^+ indifférent dans l'eau

Le pH est celui de la base faible CH_3COO^- :

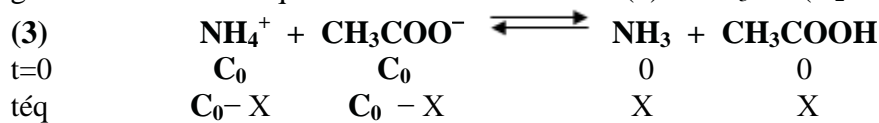
$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = 7 + \frac{1}{2} (\text{pK}_a + \log C_0) \text{ valable } \text{pH} \geq 7,5 \text{ et } \text{pH} \geq \text{pK}_a + 1$$

D) **Sel d'acide faible et base faible:** HCOONH₄, CH₃COONH₄, NH₄F,..

Ex: soit le sel CH₃COONH₄ dans l'eau : [CH₃COONH₄] = C₀



Entre ces trois réactions, celle qui se produira préférentiellement est celle qui possède la plus grande constante d'équilibre \Rightarrow c'est la réaction (3) car $K_3 \gg (K_2 = K_1)$



On observe qu'à l'équilibre: [NH₄⁺] = [CH₃COO⁻] et [NH₃] = [CH₃COOH]

$$K_a = \frac{[\text{NH}_3] \times [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]}; \quad K'_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \times [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

$$\Rightarrow K_a \times K'_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \times \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} \times [\text{H}_3\text{O}^+]^2 = [\text{H}_3\text{O}^+]^2$$

$$\Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_a \times K'_a} \Rightarrow \text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{1}{2} (\text{pK}_a + \text{pK}'_a)$$

Remarque: Pour un sel d'acide faible et base faible, le pH est indépendant de la concentration initiale

9- LES SOLUTIONS TAMPONS

9-1) Introduction

Le pH a un rôle très important dans de nombreuses réactions chimiques et biochimiques.

Beaucoup de réactions ne peuvent se faire que si le pH du milieu est maintenu entre des limites, parfois très étroites.

Par exemple, le pH sanguin est tamponné à 7,4 (7,39 ± 0,015) à 37°C : en dehors de ces limites, il se produit de graves troubles.

9-2) Définition

Une solution présente un effet tampon si son pH varie très peu :

- par addition de petites quantités d'ions oxonium H₃O⁺ ou d'ions hydroxyde OH⁻ ;
- par dilution modérée .

9-3) Préparation d'une solution tampon

Une solution tampon est un mélange d'un acide faible AH et de sa base conjuguée A⁻ ;

Le choix du couple acide base dépend du pH souhaité.

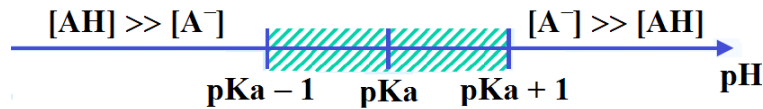
On choisit un couple acide base dont le pK_a est proche du pH souhaité (moins d'une unité).

Trois méthodes :

1. on mélange une solution S₁ de l'acide faible AH et une solution S₂ de la base faible A⁻ .
2. on mélange une solution S₁ de l'acide faible AH et une solution S₂ de base forte : on neutralise partiellement la solution de l'acide faible.

3. on mélange une solution S₁ de la base faible A⁻ et une solution S₂ d'acide fort : on neutralise partiellement la solution de la base faible

Dans tous les cas, la concentration [AH] de l'acide faible et la concentration [A⁻] de la base faible doivent être proches : [AH] ≈ [A⁻]



Une solution tampon est un mélange d'acide faible de concentration [AH] et de base faible conjuguée de concentration [A⁻] tel que :

$$pKa - 1 < pH < pKa + 1 \Rightarrow 0,1 < \frac{[A^-]}{[AH]} < 10$$

Le pH de la solution tampon est donné par la relation d'Henderson-Hasselbalch:

$$pH = pKa + \text{Log} \left(\frac{[A^-]}{[AH]} \right)$$

9-4) Efficacité d'une solution tampon

Nous comparons ici des ajouts d'acide ou de base à une solution tampon avec les mêmes ajouts à de l'eau pure.

- Soit un litre d'une solution tampon 1 M en acide acétique, CH₃CO₂H et 0,3 M en acétate de sodium, CH₃CO₂Na.

$$pH = pKa + \text{Log} \frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = 4,75 + \text{Log} \frac{0,3}{1} = 4,23$$

<p>Après ajout de 100 ml de HCl 1 M :</p> $CH_3CO_2^- + H_3O^+ \rightarrow CH_3CO_2H + H_2O$ $[CH_3CO_2H] = \frac{1+0,1}{1,1} = 1,0 \text{ M}$ $[CH_3CO_2^-] = \frac{0,3-0,1}{1,1} = 0,18 \text{ M}$ $pH = 4,76 + \log \frac{0,1}{1} = 4,02.$	<p>Après ajout de 100 ml de NaOH 1 M :</p> $CH_3CO_2H + OH^- \rightarrow CH_3CO_2^- + H_2O$ $[CH_3CO_2H] = \frac{1-0,1}{1,1} = 0,82 \text{ M}$ $[CH_3CO_2^-] = \frac{0,3+0,1}{1,1} = 0,36 \text{ M}$ $pH = 4,76 + \log \frac{0,36}{0,82} = 4,40.$
---	---

- Soit un litre d'eau neutre pH= 7

<p>Après ajout de 100 ml de HCl 1 M :</p> $[H_3O^+] = \frac{0,1}{1,1} = 0,091 \text{ M}$ $\Rightarrow pH = -\log(0,091) = 1,04.$	<p>Après ajout de 100 ml de NaOH 1 M :</p> $[OH^-] = \frac{0,1}{1,1} = 0,091 \text{ M}$ $\Rightarrow pH = 14 - \log 0,091 = 12,96.$
--	---

9-5) Pouvoir tampon

La notion de pouvoir tampon a été introduite par Van Slyke en 1922. Le pouvoir tampon β mesure la variation du pH lors d'une addition de dC mol.L⁻¹ d'un acide fort ou d'une base forte. Le pouvoir tampon est défini par la relation suivante:

$$\beta = \left| \frac{dC}{dpH} \right|$$

Le pouvoir tampon représente le nombre de moles d'acide ou de base forte à ajouter à 1 L de solution tampon pour faire varier le pH d'une unité.

Plus β sera important, meilleure sera la solution tampon. Donc une bonne solution tampon a un pouvoir tampon relativement élevé.

- Pour une base: $\beta = + \frac{dC_B}{dpH} > 0$
- Pour un acide : $\beta = - \frac{dC_A}{dpH} > 0$

Plus β est grand, plus la solution a un pouvoir tampon élevé.

Expression du pouvoir tampon: soit un mélange acide faible/base faible obtenu par ajout d'une base forte à l'acide faible selon :

	AH	+	OH ⁻	→	A ⁻	+	H ₂ O	
Etat initial	C ₀		x × C ₀		0			Excès
Etat d'équilibre	C ₀ (1-x)		-		x × C ₀			Excès

D'après la relation de Henderson :

$$pH = pK_a + \log \frac{[A^-]}{[AH]} = pK_a + \log \frac{x C_0}{C_0(1-x)} = pK_a + \log \frac{x}{(1-x)}$$

L'ajout de dC = C₀dx mole d'ions OH⁻ produit une variation de pH :

$$dpH = \frac{1}{2,3} \times d[\ln x - \ln(1-x)] = \frac{1}{2,3} \times \left[\frac{dx}{x} + \frac{dx}{1-x} \right] = \frac{dx}{2,3 x (1-x)}$$

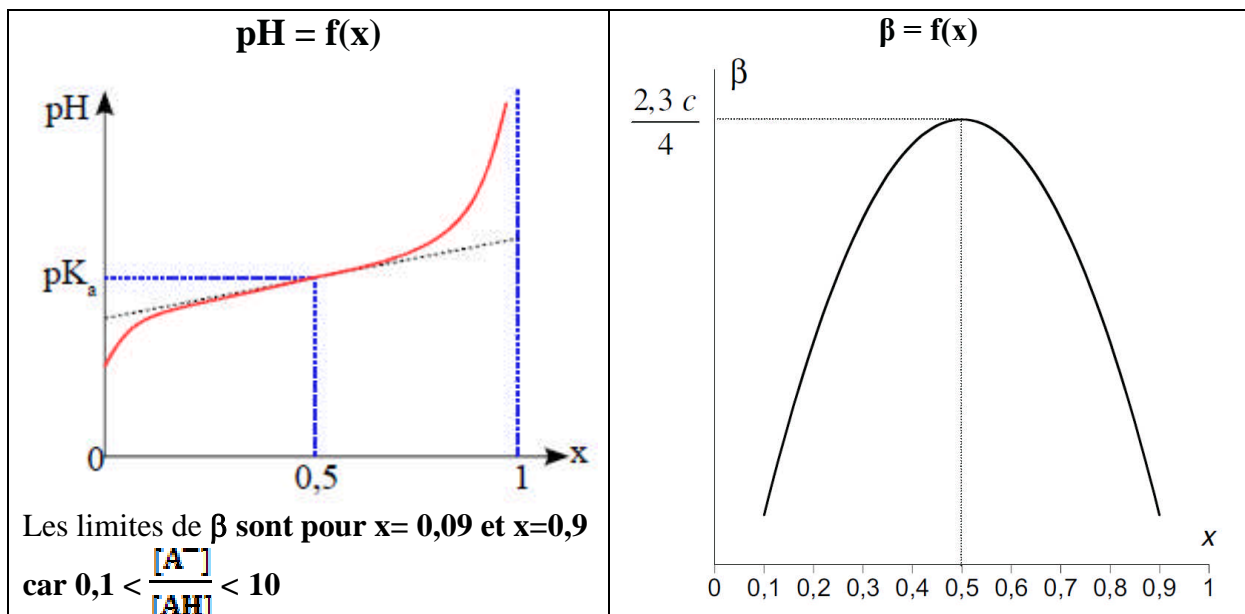
$$\beta = \left| \frac{dC}{dpH} \right| = \frac{C_0 dx}{2,3 x (1-x)} \Rightarrow \beta = 2,3 C_0 x (1-x)$$

On constate que β est proportionnel à la concentration c du tampon. De plus, $\beta = f(x)$ est une fonction du second degré de x, qui sera donc représentée par une parabole.

$$\frac{d\beta}{dx} = 2,3 c (1- 2x) = 0 \Rightarrow \text{pour } x = 0,5$$

Le pouvoir tampon est maximum pour $x = \frac{1}{2}$, c'est-à-dire quand [HA] = [A⁻] (à la demi-

équivalence : pH = pKa). La valeur maximale de β est : $\beta_{\max} = 2,3 C_0 \left(\frac{1}{2}\right) \times \left(1 - \frac{1}{2}\right) = \frac{2,3 C_0}{4}$

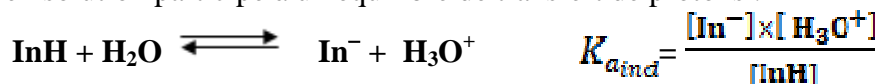


10) Indicateurs colorés

Une méthode plus simple pour déterminer le point d'équivalence consiste à utiliser un indicateur coloré. C'est un acide (base) faible dont la base (acide) conjugué(e) change de couleur au voisinage de son pKa. Le domaine de pH dans lequel se produit ce changement de couleur est appelé zone de virage de l'indicateur coloré.

Un indicateur coloré est généralement noté InH (forme acide) et In^- (forme basique).

L'indicateur en solution participe à un équilibre de transfert de protons :



Les changements de couleur peuvent être généralement perçus pour des rapports de concentration acide / base de :

- Couleur acide si $\frac{[\text{InH}]}{[\text{In}^-]} > 10 \Rightarrow \text{pH} < \text{p}K_{a_{\text{ind}}} - 1$
- Couleur basique si $\frac{[\text{In}^-]}{[\text{InH}]} > 10 \Rightarrow \text{pH} > \text{p}K_{a_{\text{ind}}} + 1$
- zone de virage : $\text{p}K_{a_{\text{ind}}} - 1 < \text{pH} < \text{p}K_{a_{\text{ind}}} + 1$, (mélange des couleurs des deux formes)

L'intervalle $[\text{p}K_{a_{\text{ind}}} - 1, \text{p}K_{a_{\text{ind}}} + 1]$, où aucune des deux couleurs ne prédomine, s'appelle domaine de virage de l'indicateur. Les zones de virage effectivement observés diffèrent souvent un peu de ces prévisions théoriques, parce que certaines couleurs sont mieux visibles que d'autres, même à faible concentration:



Indicateur	Zone de virage	pK _a	Forme acide	Forme basique
Violet de méthyl	0,0 - 1,6	0,8	jaune	bleu
Bleu de thymol	1,2 - 2,8	1,7	Rouge	Jaune
	8 - 9,6	8,9	jaune	bleu
Héliantine	3,2 - 4,4	3,4	rouge	jaune
Bleu de bromophénol	3,0 - 4,6	3,9	jaune	Bleu
Vert de bromocrésol	3,8 - 5,4	4,7	jaune	bleu
Rouge de méthyle	4,8 - 6,0	5,0	rouge	jaune
Bleu de bromothymol	6,0 - 7,6	7,1	jaune	bleu
Tournesol	5,0 - 8,0	6,5	rouge	bleu
Rouge de phénol	6,6 - 8,0	7,9	jaune	rouge
Phénolphthaléine	8,0 - 10,0	9,4	incolore	pourpre
Jaune d'alizarine R	10,1 - 12,0	11,2	jaune	rouge
Alizarine	11,0 - 12,4	11,7	rouge	violet

Remarque:

Le bleu de bromothymol correspond parfaitement pour le titrage des acides (ou bases) forts par des bases (ou acides) fortes car le pH du point d'équivalence se situe dans son domaine de virage (6,0-7,6). Pour le titrage d'une base faible par un acide fort (pH du point d'équivalence < 7), l'héliantine est indiquée, alors que pour le titrage d'un acide

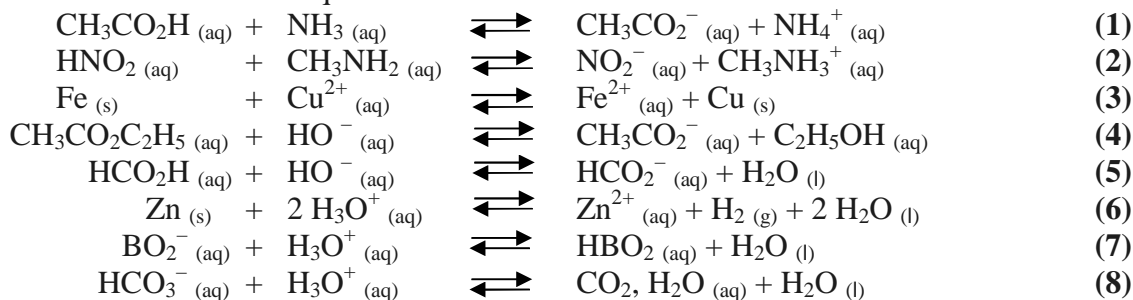
faible par une base forte (pH du point d'équivalence > 7), la phénolphthaléine est souvent employée.

Pour réaliser un dosage, on choisit un indicateur coloré dont la zone de virage se situe dans la zone du saut de pH, ce qui implique un $pK_{a_{ind}}$ proche voire incluant le $pH_{\text{éq}}$.

Exercices

Exercice 1

On considère les réactions d'équations suivantes :



1. Identifier les réactions acido-basiques.
2. Reconnaître alors l'espèce acide et l'espèce basique qui réagissent et identifier les couples acide-base mis en jeu. **Remarque** : H_2CO_3 est instable: $(\text{H}_2\text{CO}_3_{(aq)}) \equiv (\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}) \equiv (\text{CO}_2_{(aq)})$

Exercice 2

A 50 °C, le produit ionique de l'eau vaut $5,50 \times 10^{-14}$.

1. À cette température, une solution S_1 de pH égale à 6,8 est-elle acide, neutre ou basique ?
2. Une solution aqueuse S_2 de volume $V = 50,0$ mL contient $2,0 \times 10^{-4}$ mol d'ions hydroxyde. Quel est son pH à 50 °C ?
3. Le pH d'une solution aqueuse S_3 est de 5,2 à 50 °C. Quelles sont les concentrations des ions oxonium et hydroxyde dans cette solution ?

Exercice 3

On considère trois solutions aqueuses S_1 , S_2 et S_3 d'acide nitreux HNO_2 de concentrations molaires apportées respectives : $C_1 = 1,0 \times 10^{-1} \text{ mol} \times \text{L}^{-1}$, $C_2 = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \times \text{L}^{-1}$ et $C_3 = 1,0 \times 10^{-5} \text{ mol} \times \text{L}^{-1}$.

1. Écrire l'équation de la réaction entre l'acide nitreux et l'eau.
2. La mesure du pH de ces trois solutions conduit aux valeurs suivantes : $pH_1 = 2,1$; $pH_2 = 2,7$; $pH_3 = 5,0$.
 - a. Calculer, dans les trois cas, le taux d'avancement final de la transformation.
 - b. Le taux d'avancement final dépend-il des conditions initiales ? Dans quel cas, cette transformation peut-elle être considérée comme totale ?

Exercice 4

a) Classez, en utilisant la table des valeurs de K_a , les acides suivants par ordre de force croissante :



b) Classez, en utilisant la table des valeurs de K_a , les bases suivantes par ordre de force décroissante :



Exercice 5

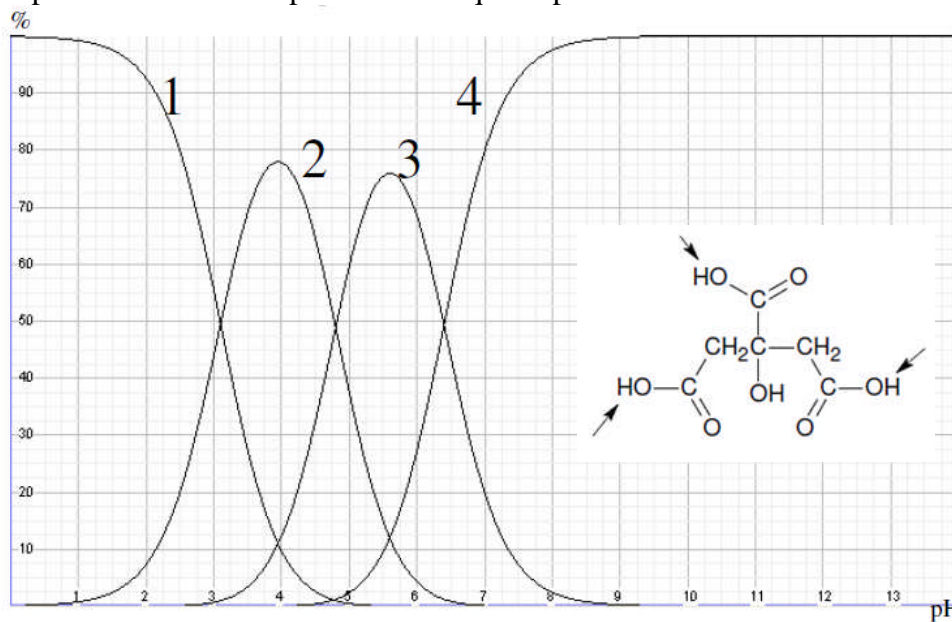
Dans quel sens évoluent préférentiellement les systèmes suivants, en milieu aqueux (quelles sont, à

l'équilibre, les espèces dominantes ? calculer les constante d'équilibre) :

- a) $\text{CN}^- + \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{HCN} + \text{NH}_2^-$
- b) $\text{SO}_4^{2-} + \text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{HSO}_4^- + \text{CH}_3\text{COO}^-$
- c) $\text{H}_2\text{S} + \text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{HS}^- + \text{HCO}_3^-$
- d) $\text{HO}^- + \text{NH}_4^+ \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$
- e) $\text{HCOOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCOO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$

Exercice 6

L'acide citrique de formule $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ est un triacide, que l'on notera H_3A . Son diagramme de répartition en fonction du pH est donné ci-après. Les courbes tracées représentent le pourcentage de chacune des espèces contenant l'espèce «A» lorsque le pH varie.



- 1) Identifier chacune des courbes : **1 : 2 : 3 : 4 :**
- 2) Donner les constantes pK_{a_i} relatives aux trois couples successifs mis en jeu ($i = 1,2,3$) en écrivant ces couples : $\text{pK}_{a_1} (\text{H}_3\text{A}/\dots) = ?$ $\text{pK}_{a_2} (\dots/\dots) = ?$ $\text{pK}_{a_3} (\dots/\dots) = ?$
- 3) Établir (=démontrer) l'équation de la courbe de distribution $\% [\text{HA}^{-2}] = f(\text{pH})$ en fonction de pK_{a_1} , pK_{a_2} et pK_{a_3}
- 4) $V_0 = 25 \text{ mL}$ de solution ont été préparés en dissolvant dans de l'eau distillée $m_0 = 1,05 \text{ g}$ d'acide citrique monohydraté $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Calculer la concentration apportée c en acide citrique.
- 5) La solution ainsi obtenue, après agitation et homogénéisation, est très acide : un pH-mètre indique la mesure $\text{pH} = 1,9$. Écrire l'équation chimique de la réaction responsable de cette acidité
- 6) D'après le diagramme de répartition, quelle est la concentration en H_3A ? $[\text{H}_3\text{A}] = ?$
Que peut-on en déduire sur l'avancement de la réaction précédente ?
- 7) Estimer la concentration de H_2A^- :
 - a) par une lecture graphique : $[\text{H}_2\text{A}^-] = ?$
 - b) par l'application de la loi de l'équilibre chimique : $[\text{H}_2\text{A}^-] = ?$

Exercice 7

1- Calculer le pH d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration C dans Ces 3 cas:

$$C_1 = 10^{-3} \text{ mol/L} \quad C_2 = 10^{-7} \text{ mol/L} \quad C_3 = 10^{-9} \text{ mol/L}$$

2- Même question pour une solution d'hydroxyde de sodium aux mêmes concentrations.

Exercice 8

Calculer le pH de 500 mL d'une solution aqueuse préparée par dissolution de 2,675 g de chlorure d'ammonium NH₄Cl. **Données** M(Cl) = 35,5 g mol⁻¹ M(N) = 14 g mol⁻¹

Exercice 9

Une solution d'acétate de sodium CH₃COONa a un pH égal à 8,4. Calculer sa concentration analytique en NaCH₃COO.

Exercice 10

L'acide carbonique (H₂CO₃) est un diacide faible. Calculer le pH et la concentration des diverses espèces en présence dans une solution à 10⁻² mol/L d'acide carbonique.

Exercice 11

L'acide malonique HOOC-CH₂-COOH est un diacide dont les deux acidités sont:



Quelle masse d'acide malonique faut-il dissoudre dans 1 litre d'eau pour obtenir une solution dont le pH soit 2,5 ?

Exercice 12

L'acide sulfurique H₂SO₄ est un diacide, dont la première acidité (H₂SO₄/HSO₄⁻) est forte et la seconde (HSO₄⁻/SO₄²⁻) moyenne. On fait parfois l'approximation de considérer soit que les deux acidités sont fortes, soit que la seconde est négligeable devant la première.

En prenant l'exemple d'une solution 0,5 M, montrez laquelle de ces deux approximations permet de calculer le pH le moins différent du pH réel. **Donnée** : pK_{a1} = -3 ; pK_{a2} = 1,9.

Exercice 13

Calculer le pH et la concentration de toutes les espèces présentes dans une solution de NaHCO₃ (hydrogénocarbonate de sodium) de concentration 0,05 M. **Données**: pK_{a1} = 6,30 ; pK_{a2} = 10,33.

Exercice 14

Calculer le pH d'une solution d'une solution 0,01M en méthanoate d'ammonium HCOONH₄

Exercice 15

Quelles sont les espèces ioniques présentes dans les solutions aqueuses des composés suivants ? Peut-on dire *a priori* si ces solutions sont neutres, acides ou basiques ?

- 1) a) KI b) NaNO₂ c) NH₄CN d) NH₄NO₃
 2) a) NaHCO₃ b) NaHSO₄ c) NaH₂PO₄ d) NaHS

Exercice 16

A) Déterminer le pH d'un litre de solution S, obtenue en dissolvant dans la quantité nécessaire d'eau, 0,30 mol d'acide acétique, 0,20 mol de soude, 0,05 mol de cyanure de potassium et 0,20 mol d'acétate de sodium.

B) On mélange dans 1 L d'eau : 0,0100 mol d'HCl, 0,0150 mol CH₃COOH et 0,0150 mol NH₃. Calculer le pH de la solution et toutes les concentrations à l'équilibre.

C) Déterminer le pH d'un litre de solution obtenue en dissolvant dans la quantité nécessaire d'eau distillée : 0,20 mol d'acide chlorhydrique HCl, 0,15 mol d'acétate de sodium, 0,10 mol de potasse KOH et 0,10 mol d'acide chloroacétique CH₂ClCOOH.

Données :

$pK_a(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-) = 4,75$; $pK_a(\text{CH}_2\text{ClCOOH}/\text{CH}_2\text{ClCOO}^-) = 2,90$

$pK_a(\text{HCN}/\text{CN}^-) = 9,75$; $pK_a(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) = 9,2$

Exercice 17

On considère une solution tampon obtenue à l'aide d'un acide HA et de sa base conjuguée Na^+ , A^- . Soit C la concentration totale du tampon : $C = C_{\text{HA}} + C_{\text{A}^-}$. On pose $C_{\text{HA}} = x \times C$.

1. Exprimer les concentrations C_{HA} et C_{A^-} en fonction de C , du pH de la solution et du pK_a du couple AH/A^- .
2. Application numérique : calculer les valeurs des concentrations C_{HA} et C_{A^-} pour une solution tampon de $\text{pH} = 5$. La concentration totale du tampon est $C = 0,40 \text{ mol} \times \text{L}^{-1}$ et le pK_a du couple AH/A^- est pris égal à 4,7.
3. En déduire l'expression du *pouvoir tampon* en fonction de la valeur de x et des caractéristiques de la solution.
4. Montrer que le pouvoir tampon de la solution est maximale pour $x = 0,5$. Quelle est la valeur maximale de β ?

Exercice 18

On veut préparer une solution tampon de $\text{pH} = 8,50$. (a) En partant de 0.010 mol de KCN et des réactifs inorganiques usuels de laboratoire, comment prépare-t-on un litre de solution tampon ? (b) Quelle sera la variation du pH après addition de 5×10^{-5} mol de HClO_4 à 100 ml de solution tampon ? (c) Quelle sera la variation du pH après addition de 5×10^{-5} mol de NaOH à 100 ml de solution tampon ? La constante d'acidité de l'acide cyanhydrique HCN est $K_a = 4,8 \times 10^{-10}$.

Exercice 19

On dispose des solutions suivantes de même concentration $C = 0,1 \text{ mol/L}$: (A) : solution d'ammoniac NH_3 ; (B) : Solution d'acide chlorhydrique HCl ; (C) : Solution de soude ; (D) : solution d'hydrogénosulfite de sodium NaHSO_3 ; (E) : solution de sulfite de sodium Na_2SO_3 ; (F) : solution d'acide formique HCOOH .

1. On désire préparer un volume $V = 100 \text{ mL}$ d'une solution de $\text{pH} = 9,5$ à l'aide de deux des solutions ci-dessous.
 - A) Quelles solutions doit-on choisir ? Quels volumes doit-on en utiliser ?
 - B) Déterminer le pouvoir tampon d'une telle solution.
2. Répondre aux mêmes questions pour $V = 100 \text{ mL}$ d'une solution tampon de $\text{pH} = 7,5$.

Données:

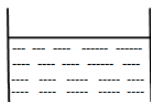
$pK_a(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) = 9,2$; $pK_a(\text{SO}_2, \text{H}_2\text{O}/\text{HSO}_3^-) = 2,0$
 $pK_a(\text{HSO}_3^-/\text{SO}_3^{2-}) = 7,6$; $pK_a(\text{HCO}_2\text{H}/\text{HCO}_2^-) = 3,7$

Chapitre 3:
Equilibre de précipitation-solubilité

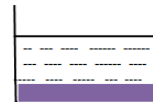
Chapitre 3: Equilibres de solubilité-précipitation

1. Notion de solubilité-saturation:

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



Solution Homogène
Solution Non saturée



Solution saturée
Solide (Précipité)

2. Définition de la solubilité:

La solubilité s dans l'eau pure d'une espèce chimique est la quantité maximale que l'on peut dissoudre dans 1L d'eau pure à la température considérée. s s'exprime en mol.L^{-1} ou g.L^{-1} .

Exemples à 20°C pour des solides ioniques :

$$\text{NaCl}_{(s)} : s = 6 \text{ mol.L}^{-1} = 350 \text{ g.L}^{-1}$$

$$\text{Ca(OH)}_{2(s)} : s = 1.3 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} = 0.96 \text{ g.L}^{-1}$$

$$\text{PbI}_{2(s)} : s = 1.35 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} = 626 \text{ mg.L}^{-1}$$

$$\text{AgCl}_{(s)} : s = 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1} = 1.4 \text{ mg.L}^{-1}$$

Exemples à 25°C

$$\text{pour NaCl} : s \approx 6 \text{ mol.L}^{-1} = 352 \text{ g.L}^{-1}$$

NaCl est dit très soluble.

$$\text{pour AgCl} : s \approx 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1} = 1,4 \text{ mg.L}^{-1}$$

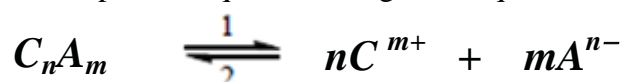
AgCl est dit très peu soluble

On considère une espèce chimique peu soluble quand $s < 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

Exemples de solides ioniques peu solubles : AgCl, AgI, PbI₂, CaCO₃, Fe(OH)₃.

La solubilité est atteinte quand on ne peut plus dissoudre de solide, le solide coexiste alors avec ses ions en solution, la solution est dite saturée et le solide non dissous et appelé précipité.

La **solution saturée** d'un composé ionique est le siège de l'équilibre hétérogène suivant:



La transformation dans le sens 1 est la dissolution, la transformation dans le sens 2 est la **précipitation**, c'est-à-dire la cristallisation du solide au sein de la solution.

La **solubilité** s est la concentration du soluté $C_n A_m$ dans la solution saturée, c'est-à-dire la concentration maximale de soluté qui peut être dissous à la température considérée. s s'exprime en concentration molaire (mol.L^{-1}) ou massique (g.L^{-1}). Les concentrations ioniques en découlent :

$$[C^{m+}] = n \times s \qquad [A^{n-}] = m \times s$$

La solubilité est indépendante de la masse de la phase solide en équilibre avec la solution saturée. Le produit de solubilité vrai de $C_n A_m$ est la constante de cet équilibre écrite avec les activités des espèces. Le **produit de solubilité** apparent K_s , couramment utilisé, est exprimé avec les concentrations molaires.

$$K_s = [C^{m+}]^n [A^{n-}]^m$$

K_s dépend de la température et de la force ionique I . K_s est souvent formulé sous forme de pK_s :

$$pK_s = -\log_{10} K_s \quad K_s = 10^{-pK_s}$$

Plus le composé est « insoluble », plus K_s est faible, plus la valeur de pK_s est élevée.

3. Relation entre produit de solubilité K_s et solubilité s

En remplaçant $[C^{m+}]$ et $[A^{n-}]$ dans la formule précédente par leurs expressions en fonction de s , on peut exprimer la solubilité dans l'eau à condition qu'aucune autre réaction ne se superpose à l'équilibre de solubilité :

$$K_s = n^n \times m^m \times s^{n+m} \quad s = \left(\frac{K_s}{n^n m^m} \right)^{1/(n+m)} \quad \text{ou} \quad s = \left(\frac{10^{-pK_s}}{n^n m^m} \right)^{1/(n+m)}$$

Exemple 1 :

Ag_2CrO_4	$K_s = 4 s^3$	AlCl_3	$K_s = 27 s^4$
CaF_2	$K_s = 4 s^3$	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	$K_s = 108 s^5$

Exemple 2 : $pK_s(\text{MnS}) = 12$ et $pK_s(\text{CuS}) = 35$.

Lequel de ces deux solides est le moins soluble ?



CuS est moins soluble que MnS

Conclusion : Plus le précipité est insoluble, plus K_s est petit, et plus le pK_s est grand.

Mais cette règle doit être utilisée avec précaution.

Exemple 3 :

$$pK_s(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 12 > pK_s(\text{AgCl}) = 10$$

C'est pourtant AgCl le moins soluble. En effet, l'ordre des K_s n'est pas toujours celui des s , et c'est s qui détermine la solubilité.

Démonstration:

	$\text{AgCl}_{(s)}$	$\text{Ag}^+_{(aq)}$	$\text{Cl}^-_{(aq)}$
Quantité de matière initiale dans 1L	n	0	0
Quantité de matière à l'équivalence dans 1L	n-s	s	s
Concentration à l'équilibre	Pas défini (solide)	s	s

$$K_s(\text{AgCl}) = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = s_{\text{AgCl}}^2 = 10^{-3.1} \rightarrow s_{\text{AgCl}} = 1.4 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$$

	$\text{Ag}_2\text{CrO}_{4(s)}$	$2\text{Ag}^+_{(aq)}$	$\text{CrO}_4^{2-}_{(aq)}$
Quantité de matière initiale dans 1L	n	0	0
Quantité de matière à l'équivalence dans 1L	n-s	2s	s
Concentration à l'équilibre	Pas défini (solide)	2s	s

$$K_s(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = [\text{Ag}^+]^2 [\text{CrO}_4^{2-}] = (2s_{\text{Ag}_2\text{CrO}_4})^2 = 4s_{\text{Ag}_2\text{CrO}_4}$$

$$s_{(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)} = \sqrt[3]{\left(\frac{K_s(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)}{4} \right)} = 7.3 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}. \text{ Donc } s_2 > s_1 \text{ malgré que } K_{s2} < K_{s1}.$$

L'expression du K_s en fonction de s dépend de la stœchiométrie du sel.

4. Condition pour avoir un précipité

A- Dissolution d'un sel peu soluble

Exemple: On met de la chaux (Ca(OH)_{2(s)}) dans l'eau.

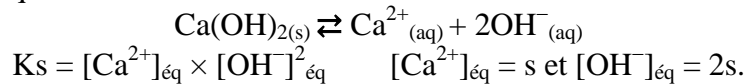
Deux possibilités :

- La quantité de matière par litre < s. Tout est dissous, une phase liquide, pas de précipité.



- La quantité de matière par litre > s. Tout n'est pas dissous, on a une phase liquide + une phase solide (un précipité).

La phase liquide est une solution saturée.



B- Formation d'un sel peu soluble par mélange de deux solutions.

Trois cas de figure peuvent être observés lorsqu'on mélange une solution S₁ contenant un sel totalement soluble AB (AB → A⁺ + B⁻) à une solution S₂ contenant également un sel totalement soluble CD (CD → C⁺ + D⁻):

- 1) Si Pi = [A⁻][B⁺] < Ks, il n'y a pas de précipitation ⇒ obtention d'une seule phase.
- 2) Si Pi = [A⁻][B⁺] = Ks, on est à la limite de précipitation ⇒ obtention d'une solution saturée.
- 3) Si Pi = [A⁻][B⁺] > Ks, il y aura précipitation du sel ⇒ obtention de deux phases: une phase solide (précipité et une phase liquide (solution saturée, [A⁻][B⁺] = Ks).

Le produit ionique Pi = [A⁻][B⁺] est une expression identique au Ks mais pour laquelle on prend les concentrations des éléments dans la solutions.

5. Diagramme d'existence d'un précipité:

La condition de précipitation établie précédemment (Pi > Ks) permet de tracer des diagramme de d'existence de précipité.

Exemple: diagramme d'existence de l'iodure d'argent AgI

A une solution de nitrate d'argent AgNO₃ 0,1 M, on ajoute, sans variation de volume, une solution concentrée d'iodure de potassium KI. Déterminer la valeur de pI pour laquelle il y a précipitation de AgI. Tracer le diagramme d'existence du sel AgI en fonction de pI.

Donnée: pKs(AgI) = 16,2 ; pI = - log [I⁻].



Il y a précipitation de Ag I lorsque pi = [Ag⁺] × [I⁻] > Ks

$$\Rightarrow [\text{I}^{-}] > \frac{K_s}{[\text{Ag}^{+}]} \Rightarrow \log [\text{I}^{-}] > \log K_s - \log [\text{Ag}^{+}]$$

$$\Rightarrow -\log [\text{I}^{-}] < -\log K_s + \log [\text{Ag}^{+}] \Rightarrow pI < pK_s + \log C_0$$

Pour une solution de AgNO₃ de concentration 0,1 M: **pI < 16,2 + log 0,1 = 15,2**

Afin d'obtenir un précipité de AgI à partir de la solution de AgNO₃ 0,1 M, il faut que **pI < 15,2**

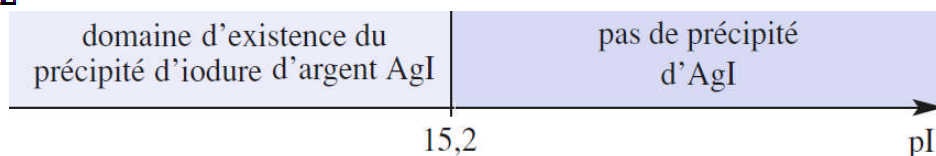


Diagramme d'existence du précipité AgI

6. **Facteurs influençant sur la solubilité d'un composé**

A- Influence de la température



- $\Delta_r H^0 < 0$: la réaction est exothermique
- $\Delta_r H^0 > 0$: la réaction est endothermique

A quelques exceptions près la dissolution est endothermique

On admet la loi de Van'tHoff

$\frac{d \ln K_s}{dT} = \frac{\Delta_r H^0}{RT^2}$	$\Rightarrow \ln K_s(T_2) - \ln K_s(T_1) = \frac{\Delta_r H^0}{R} \times \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$
--	--

R : constante des gaz parfait

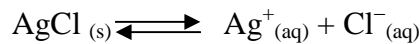
- $K_s(T)$ est une fonction croissante avec la température

Conclusion : La solubilité augmente usuellement avec la température.

B- Effet d'ion commun

Quel est le comportement d'un composé que l'on dissout dans une solution qui contient préalablement un ion de ce composé ?

Soit par exemple la dissolution du chlorure d'argent dans une solution d'acide chlorhydrique de concentration molaire 0,1 M. L'acide chlorhydrique étant un acide fort se dissocie complètement en cations H^+ et anions Cl^- . Le chlorure d'argent se dissocie suivant la réaction:



De manière qualitative en utilisant le principe de Le Chatelier, on montre que l'augmentation d'ion chlorure (donc à droite de l'équilibre) provoque un déplacement de l'équilibre vers la gauche. La présence d'ion chlorure diminue la solubilité du chlorure d'argent.

Exemple :

Dans l'eau pure (dans 1 litre de solution) la solubilité du chlorure d'argent est :

	$AgCl_{(s)} \rightleftharpoons Ag^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$		
Espèce chimique	$AgCl_{(s)}$	Ag^+	Cl^-
t=0	n	0	0
t = téq	n-s	s	s

$$K_s = [Ag^+] \times [Cl^-] \Rightarrow K_s = s \times s = s^2 = 1,8 \times 10^{-10} \Rightarrow s = 1,35 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

Si l'on dissout du chlorure d'argent dans la solution d'acide chlorhydrique 0,1 M la situation est la suivante : dans 1 litre de solution

	$AgCl_{(s)} \rightleftharpoons Ag^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$		
Espèce chimique	$AgCl_{(s)}$	Ag^+	Cl^-
t=0	n	0	0,1
t = téq	n- s'	s'	0,1 +s'

$$K_s = [Ag^+] \times [Cl^-] \Rightarrow K_s = s' \times (s' + 0,1) = 1,8 \times 10^{-10} \text{ mol/L}$$

On peut faire l'hypothèse que s est très faible devant 0,1. On peut alors écrire :

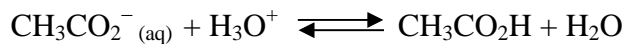
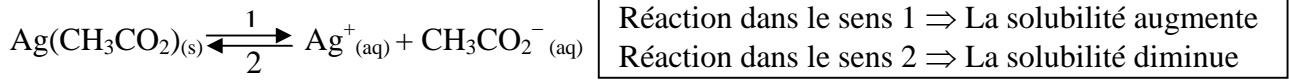
$$K_s = s' \times 0,1 = 1,8 \times 10^{-9} \text{ mol/L} \Rightarrow s' < s$$

La solubilité du chlorure d'argent dans une solution d'acide chlorhydrique est inférieure à sa solubilité dans l'eau pure. Vérification de l'hypothèse de calcul : $1,8 \times 10^{-9} \text{ mol/L} \ll 0,1 \text{ mol/L}$. Il était possible de faire l'approximation.

Attention : dans le cas contraire, si l'approximation n'est pas justifiée c'est-à-dire si les deux termes sont plus ou moins du même ordre de grandeur, il faut résoudre l'équation du deuxième degré afin de déterminer la solubilité

C. Effet de pH

Exemple 1: cas de l'acétate d'argent:



$K_s = [\text{Ag}^+] \times [\text{CH}_3\text{CO}_2^-]$; $K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{CO}_2^-] \times [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]}$; $s = [\text{Ag}^+] = [\text{CH}_3\text{CO}_2^-] + [\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]$

$s = [\text{Ag}^+] = [\text{CH}_3\text{CO}_2^-] + \frac{[\text{CH}_3\text{CO}_2^-] \times [\text{H}_3\text{O}^+]}{K_a} = [\text{CH}_3\text{CO}_2^-] \times \left(1 + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_a}\right)$

$[\text{CH}_3\text{CO}_2^-] = \frac{s}{1 + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_a}} \Rightarrow [\text{Ag}^+] \times [\text{CH}_3\text{CO}_2^-] = s \times s = s \times \frac{s}{1 + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_a}} = \frac{s^2}{1 + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_a}} = K_s$

$s = \sqrt{K_s \left(1 + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_a}\right)}$ Quand le pH augmente \Rightarrow $[\text{H}_3\text{O}^+]$ diminue \Rightarrow s diminue

Exemple 2: Effet de pH du sel $\text{Zn}(\text{CN})_{2(s)}$

	$\text{Zn}(\text{CN})_{2(s)} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + 2\text{CN}^-$	$\text{CN}^- + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{HCN} + \text{H}_2\text{O}$
t=0	Excès 0 0	t=0 2s x 0 Excès
téq	Excès-s s 2s	téq 2s-x 0 x Excès

On doit retrouver une relation entre la solubilité s et la concentration de H_3O^+ . On a:

- produit de solubilité de $\text{Zn}(\text{CN})_{2(s)}$: $K_s = [\text{Zn}^{2+}] \times [\text{CN}^-]^2$ (1)
- la constante d'acidité de HCN : $K_a = \frac{[\text{CN}^-] \times [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HCN}]}$;
- Une partie des ions CN^- se protone pour donner HCN : $2s = [\text{CN}^-] + [\text{HCN}]$

$\begin{cases} s = [\text{Ag}^+] \\ 2s = [\text{CN}^-] + [\text{HCN}] \end{cases}$

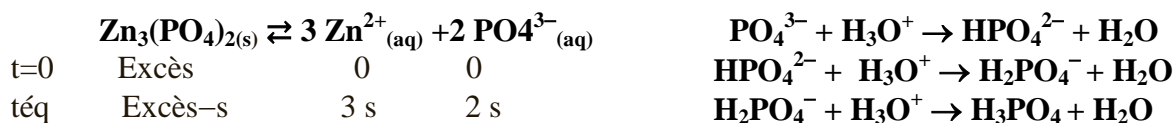
$\Rightarrow 2s = [\text{CN}^-] + [\text{HCN}] = [\text{CN}^-] + \frac{[\text{CN}^-] \times [\text{H}_3\text{O}^+]}{K_a}$

$\Rightarrow 2s = [\text{CN}^-] \times \left(1 + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_a}\right) \Rightarrow \begin{cases} s = [\text{Ag}^+] \\ 2s = [\text{CN}^-] \times \left(1 + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_a}\right) \end{cases}$

$\Rightarrow s \times (2s)^2 = [\text{Ag}^+] \times [\text{CN}^-]^2 \times \left(1 + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_a}\right)^2 \Rightarrow 4s^3 = K_s \times \left(1 + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_a}\right)^2$

$\Rightarrow s = \sqrt[3]{\left(\frac{K_s}{4} \times \left(1 + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_a}\right)^2\right)}$

Exemple 3: effet de pH du sel $Zn_3(PO_4)_2(s)$ $pK_s = 32$



• produit de solubilité de $Zn_3(PO_4)_2(s)$: $K_s = [Zn^{2+}]^3 \times [PO_4^{3-}]^2$

• Les constantes : $K_{a1} = \frac{[H_2PO_4^-] \times [H_3O^+]}{[H_3PO_4]}$; $K_{a2} = \frac{[HPO_4^{2-}] \times [H_3O^+]}{[H_2PO_4^-]}$; $K_{a3} = \frac{[PO_4^{3-}] \times [H_3O^+]}{[HPO_4^{2-}]}$

•
$$\begin{cases} 3s = [Zn^{2+}] \\ 2s = [PO_4^{3-}] + [HPO_4^{2-}] + [H_3PO_4] \end{cases}$$

•
$$\begin{cases} 3s = [Zn^{2+}] \\ 2s = [PO_4^{3-}] \left(1 + \frac{[H_3O^+]}{K_{a3}} + \frac{[H_3O^+]^2}{K_{a3} \times K_{a2}} + \frac{[H_3O^+]^3}{K_{a3} \times K_{a2} \times K_{a1}} \right) \end{cases}$$

•
$$\begin{cases} (3s)^3 = [Zn^{2+}]^3 \\ (2s)^2 = [PO_4^{3-}]^2 \left(1 + \frac{[H_3O^+]}{K_{a3}} + \frac{[H_3O^+]^2}{K_{a3} \times K_{a2}} + \frac{[H_3O^+]^3}{K_{a3} \times K_{a2} \times K_{a1}} \right)^2 \end{cases}$$

$$\Rightarrow (3s)^3 \times (2s)^2 = [Zn^{2+}]^3 \times [PO_4^{3-}]^2 \times \left(1 + \frac{[H_3O^+]}{K_{a3}} + \frac{[H_3O^+]^2}{K_{a3} \times K_{a2}} + \frac{[H_3O^+]^3}{K_{a3} \times K_{a2} \times K_{a1}} \right)^2 \Rightarrow$$

$$\Rightarrow 108 s^5 = K_s \times \left(1 + \frac{[H_3O^+]}{K_{a3}} + \frac{[H_3O^+]^2}{K_{a3} \times K_{a2}} + \frac{[H_3O^+]^3}{K_{a3} \times K_{a2} \times K_{a1}} \right)^2$$

$$\Rightarrow s = \sqrt[5]{\left(\frac{K_s}{108} \times \left(1 + \frac{[H_3O^+]}{K_{a3}} + \frac{[H_3O^+]^2}{K_{a3} \times K_{a2}} + \frac{[H_3O^+]^3}{K_{a3} \times K_{a2} \times K_{a1}} \right)^2 \right)}$$

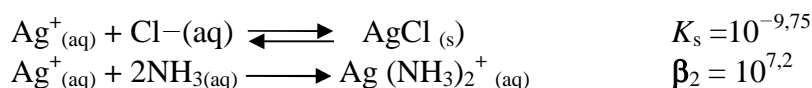
Remarque:

La solubilité augmente lorsque la concentration de $[H_3O^+]$ augmente \Rightarrow pH diminue

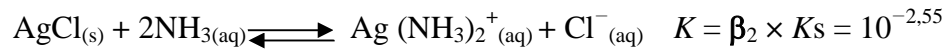
D. Effet de complexation

On peut augmenter fortement la solubilité d'une espèce en solution par formation d'un complexe.

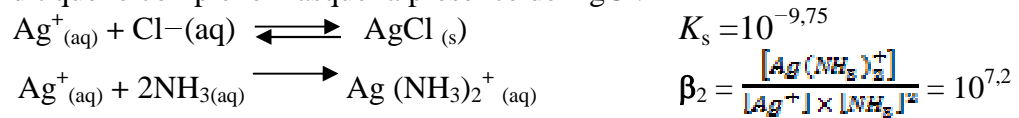
Par exemple, il y a compétition entre la formation du chlorure d'argent (précipité) et de l'ion diammine argent (ion complexe) :



Lorsque l'on ajoute de l'ammoniac dans une solution saturée en AgCl, il se produit la réaction globale :



En présence d'un excès d'ammoniac, la constante K étant faible, l'équilibre est peu déplacé vers la droite ; il y a redissolution de AgCl suite à la formation du complexe diammine argent (I). On dit que le complexe masque la présence de AgCl.



La solubilité s'exprime par:

$$s' = [\text{Ag}^-] = [\text{Ag}^+] + [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] = [\text{Ag}^+] \times (1 + \beta [\text{NH}_3])$$

$$\text{Soit } s' = \sqrt{K_s \times (1 + \beta [\text{NH}_3])} = s \times \sqrt{(1 + \beta [\text{NH}_3])}$$

(s: solubilité de AgCl dans l'eau pure)

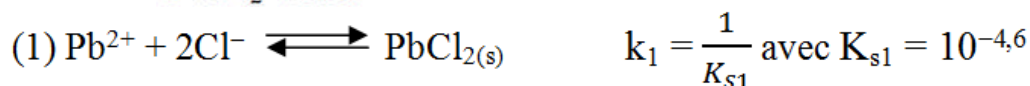
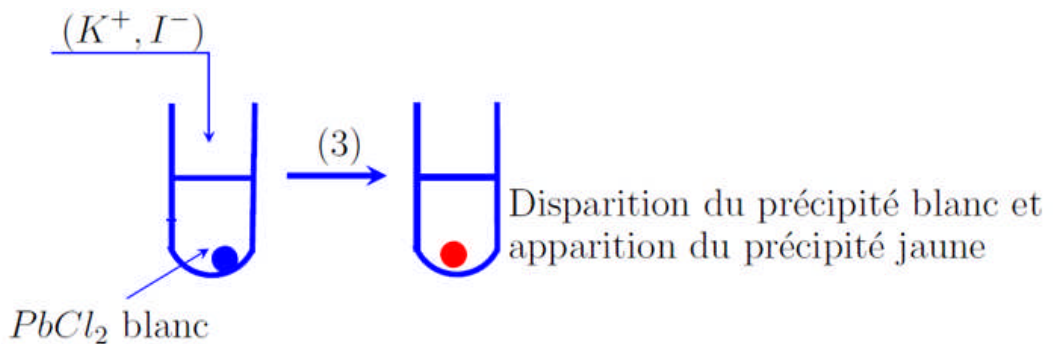
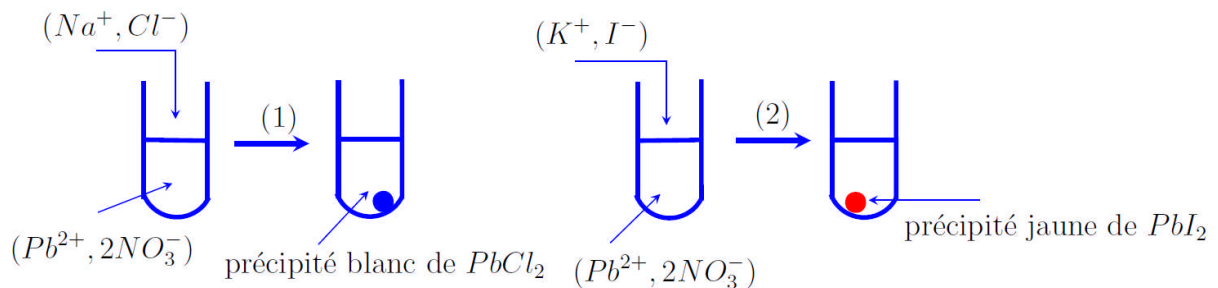
Application numérique: pour une solution de NH₃ 1M $\Rightarrow s' = 4 \times 10^{-2}$ M (s= 10⁻⁵ M)

Conclusion: La solubilité augmente par formation de complexe

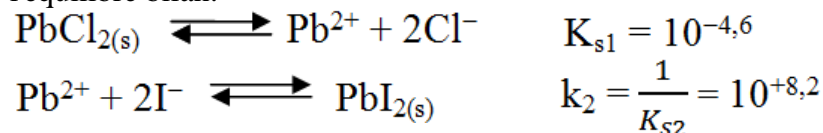
7. Précipitation compétitives:

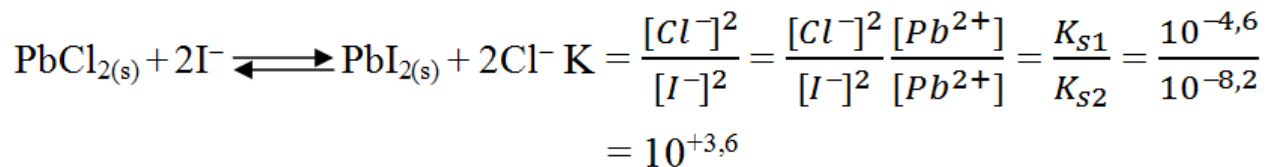
Exemple 1: cas de deux précipités correspondant à un même ion échangé.

Couple: AgCl/Cl⁻ (pK_{s1} = 10) et AgI/I⁻ (pK_{s1} = 16)



I⁻ réagit avec Pb²⁺ et l'équilibre (1) se déplace dans le sens (2) d'où la disparition de PbCl₂. l'équilibre bilan:

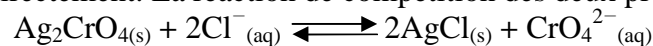




Conclusion : Pour deux précipités qui entrent en compétition, il ya précipitation préférentielle du précipité de K_s le plus petite.

Exemple 2 :

comparaison du chlorure d'argent ($pK_s = 9,75$) avec le chromate d'argent ($pK_s = 12$). Les deux précipités n'ayant pas la même stoechiométrie, AgCl et Ag_2CrO_4 , on ne peut comparer leurs pK_s directement. La réaction de compétition des deux précipités s'écrit :



de constante :

$$K = \frac{[\text{CrO}_4^{2-}]}{[\text{Cl}^-]^2} = \frac{[\text{CrO}_4^{2-}]}{[\text{Cl}^-]^2} \times \frac{[\text{Ag}^+]^2}{[\text{Ag}^+]^2} = \frac{K_s(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)}{K_s(\text{AgCl})^2} = \frac{10^{-12}}{(10^{-9,75})^2} = 10^{+7,5}$$

La constante de la réaction étant grande, l'équilibre est fortement déplacé dans le sens de la formation de AgCl . L'ajout d'ion chlorure dans une solution saturée de chromate d'argent entraîne la dissolution de ce solide avec la formation préférentielle du chlorure d'argent.

On peut aussi raisonner en comparant leurs solubilités :

Pour AgCl $s = [\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] = \sqrt{K_s} = 1,33 \cdot 10^{-5} \text{ mol. L}^{-1}$

Pour Ag_2CrO_4 $s = [\text{CrO}_4^{2-}] = \frac{[\text{Ag}^+]}{2} = \sqrt[3]{\frac{K_s}{4}} = 6,30 \cdot 10^{-5} \text{ mol. L}^{-1}$

La solubilité du chromate d'argent est supérieure à celle du chlorure d'argent. C'est le sel le moins soluble qui précipite $\Rightarrow \text{AgCl}$ qui précipite.

8. Dosage des ions chlorure par la méthode de Mohr

C'est un dosage colorimétrique qui utilise la précipitation sélective des sels d'argent vis-à-vis des ions chlorure et chromate.

Pour doser les ions chlorure dans une solution inconnue, on ajoute quelques mL d'une solution de chromate de potassium à une prise d'essai donnée. On verse à la burette une solution étalon de nitrate d'argent. Les ions argent précipitent préférentiellement avec les ions chlorure suivant la réaction : $\text{Cl}^-_{(aq)} + \text{Ag}^+_{(aq)} \rightarrow \text{AgCl}_{(s)}$ (précipité blanc)

Lorsqu'il n'y a plus d'ions chlorure en solution, la première goutte de la solution de nitrate d'argent en excès réagit selon : $\text{CrO}_4^{2-}_{(aq)} + 2\text{Ag}^+_{(aq)} \rightarrow \text{Ag}_2\text{CrO}_{4(s)}$ (précipité rouge)

L'apparition de la coloration rouge permet de repérer l'équivalence, le chromate d'argent est l'indicateur de fin de réaction.

Exercices

Exercice 1

Dans cet exercice, on négligera toute réaction acido-basique des ions avec l'eau.

- Etablir une relation entre la solubilité s dans l'eau pure et le produit de solubilité K_s des composés suivants puis calculer sa valeur.

(a) Iodate de manganèse (II) $\text{Mn}(\text{IO}_3)_2$	(b) Phosphate de zinc (II) $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$
(c) Hydroxyde de chrome (III) $\text{Cr}(\text{OH})_3$	(d) Chromate d'argent (I) Ag_2CrO_4
(e) Cyanure de mercure (II) $\text{Hg}(\text{CN})_2$	(f) Phosphate de plomb (II) $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$
- Porter sur un axe les six valeurs de $\log s$, puis, sur un autre, les six valeurs de $\log K_s$. Conclure en classant les six composés par solubilité croissante.

Composé	$\text{Mn}(\text{IO}_3)_2$	$\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$	$\text{Cr}(\text{OH})_3$	Ag_2CrO_4	$\text{Hg}(\text{CN})_2$	$\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$
pK _s	6,3	32,0	31,0	12,0	35,1	42,0

Exercice 2

A) Calculer la solubilité s du chlorure de plomb PbCl_2 dans l'eau pure. Ecrire la réaction de dissolution, donner le tableau d'avancement

B) Tracer le diagramme d'existence du chlorure de plomb lorsqu'on choisit Cl^- pour particule échangée (abscisse pCl) avec une concentration en ion Pb^{2+} de 0,1 mol/L.

C) Tracer le diagramme d'existence du chlorure de plomb lorsqu'on choisit Pb^{2+} pour particule échangée (abscisse pPb) avec une concentration en ions Cl^- de 0,1 mol/L.

On démontrera la position de la frontière pour B et C. On donne $K_s(\text{PbCl}_2) = 1,6 \cdot 10^{-5}$.

Exercice 3

Le produit de solubilité du phosphate d'argent Ag_3PO_4 vaut $K_s = 10^{-16}$.

- Déterminer la solubilité du phosphate d'argent dans l'eau pure.
- Déterminer la solubilité du phosphate d'argent dans une solution de nitrate d'argent (AgNO_3 est totalement dissocié) à $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.
- On mélange 50 mL d'une solution d' Ag^+ à $10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ et 50 mL d'une solution d'ions PO_4^{3-} à $10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$. Quelle quantité de matière de phosphate d'argent obtient-on ?
- On mélange 30 mL d'une solution d' Ag^+ à $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ et 20 mL d'une solution d'ions PO_4^{3-} à $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. Quelle quantité de matière de phosphate d'argent obtient-on ?

Exercice 4

Le produit de solubilité K_s du carbonate d'argent Ag_2CO_3 , sel peu soluble dans l'eau, est égal à $8 \cdot 10^{-12}$. Les constantes d'acidité K_{a1} et K_{a2} de l'acide carbonique H_2CO_3 valent respectivement $4 \cdot 10^{-7}$ (couple $\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-$) et $5 \cdot 10^{-11}$ (couple $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$). Trouver l'expression littérale donnant la solubilité de Ag_2CO_3 en fonction de $[\text{H}_3\text{O}^+]$. Calculer la solubilité de Ag_2CO_3 dans des solutions tampon de pH = 4 et pH = 10.

Exercice 5

A) On suppose qu'un précipité, obtenu à partir d'une solution de nitrate d'argent, peut être soit du chlorure d'argent AgCl , soit du cyanure d'argent AgCN .

L'addition d'acide nitrique provoque la dissolution de ce précipité. S'agissait-il de chlorure ou de cyanure d'argent ?

B) Si on introduit du chromate de potassium K_2CrO_4 dans une solution saturée de sulfate d'argent Ag_2SO_4 , contenant un excès de solide, ce dernier, qui est blanc, se transforme en un solide rouge constitué de chromate d'argent Ag_2CrO_4 .

Comment peut-on expliquer ce changement de nature de la phase solide en équilibre avec la solution ? **Données** : $K_s (Ag_2SO_4) = 1,58 \times 10^{-5}$; $K_s (Ag_2CrO_4) = 1,12 \times 10^{-12}$

Exercice 6

À quel pH maximal doit-on acidifier l'eau destinée à constituer une solution de sulfate de gallium à $7.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ afin d'éviter la précipitation de l'hydroxyde de gallium $Ga(OH)_3$?

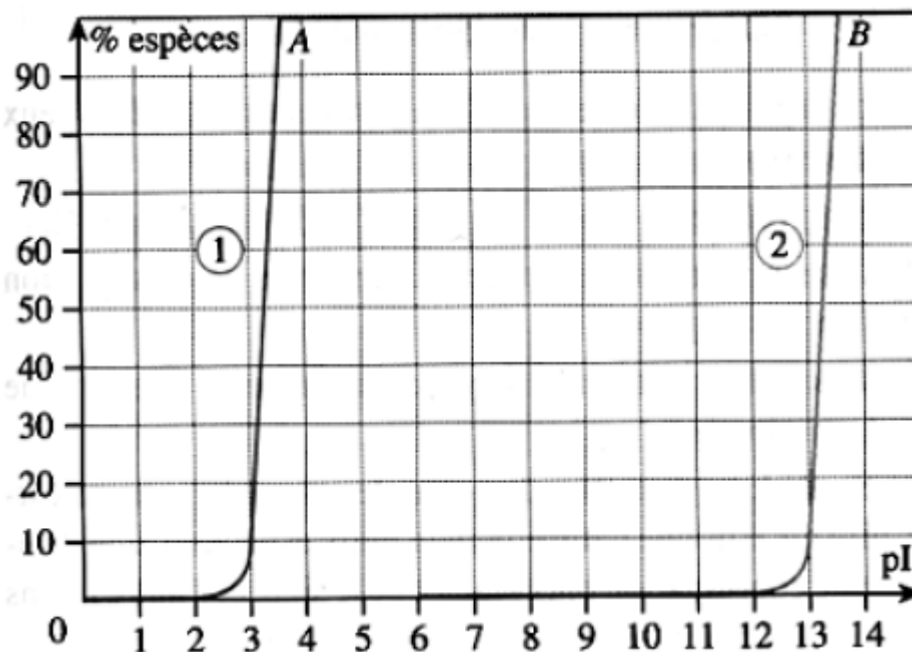
Donnée : $pK_s (Ga(OH)_3) = 35,7$

EXERCICE 7

L'allure du diagramme avec ses points anguleux A et B est caractéristique du phénomène de rupture d'équilibre qu'est l'apparition ou la disparition d'un précipité.

En présence d'ions iodure, les ions Pb^{2+} donnent un précipité jaune et les ions Hg^{2+} un précipité rouge-orangé. Lorsqu'on ajoute goutte à goutte des ions Hg^{2+} dans un tube à essais contenant un précipité d'iodure de plomb, le précipité devient rouge-orangé dès les premières gouttes.

- 1) Que peut-on conclure de cette observation ?
- 2) Le document ci-après correspond à la simulation de l'ajout d'une solution d'ions iodure à une solution équimolaire en ions Pb^{2+} et Hg^{2+} , toutes deux à $0,100 \text{ mol/L}$. Les graphes tracés représentent le pourcentage de cations métalliques présents dans la solution en fonction de pI
 - a) Identifier les deux courbes tracées.
 - b) Que représentent les points anguleux ? En déduire les produits de solubilité de PbI_2 et HgI_2 .
 - c) Déterminer la constante d'équilibre de la réaction qui se produit lorsqu'on met en présence des ions Hg^{2+} avec un précipité d'iodure de plomb.



Chapitre 4:
Equilibre de complexation

Chapitre 4: Equilibres de complexation

I. Introduction:

I.1. Acides et bases de Lewis

On appelle ainsi *acide de Lewis* une espèce chimique dont l'un des atomes, déficient en électrons, est capable de se lier à un autre composé porteur d'une paire d'électrons non partagée. On dit qu'un acide de Lewis est un accepteur de paire d'électrons. Il peut être moléculaire (comme BF₃) ou un cation (H⁺, Na⁺, Li⁺, Al³⁺, Ti⁴⁺). La liaison formée entre un acide de Lewis et une base de Lewis est dite liaison covalente dative (ou de coordination).

La **coordination** ou formation d'une liaison covalente dative est une **réaction acide-base de Lewis**. L'atome ou l'ion métallique central, qui accepte les doublets est un **acide de Lewis**. Il possède des lacunes électroniques. Les ligands, qui donnent les doublets, sont des **bases de Lewis** ; ils possèdent donc des doublets libres disponibles.

Exemple:

- $\text{Cu}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$: couleur bleue
- $\text{Cu}^{2+} + 4\text{NH}_3 \rightleftharpoons [\text{Cu}(\text{NH}_3)]^{2+}$: couleur bleue céleste
- $\text{Fe}^{3+} + \text{SCN}^- \rightleftharpoons [\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$: couleur rouge sang

D'une façon générale on aura : $\text{M} + n\text{L} \rightleftharpoons \text{ML}_n$ (ML_n = D)

M : l'édifice accepteur ; **D** : est l'édifice donneur ; **D/M** couple donneur accepteur

I.2. Définitions d'un complexe:

Un **complexe ML_n** (ou composé de coordination) est un édifice polyatomique constitué d'une **entité centrale M**, atome ou ion positif, à laquelle sont liés par coordination (liaison dative) des molécules neutres ou des ions négatifs (anions) désignés par **ligands** (ou coordinats) L.

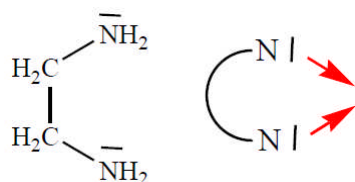
- L'entité centrale doit pouvoir accepter des doublets d'électrons (liaison de coordination (dative)) : elle doit donc posséder des lacunes électroniques (cases vacantes).

Exemples : Cu²⁺, Fe, Fe²⁺, Fe³⁺, Ni²⁺...

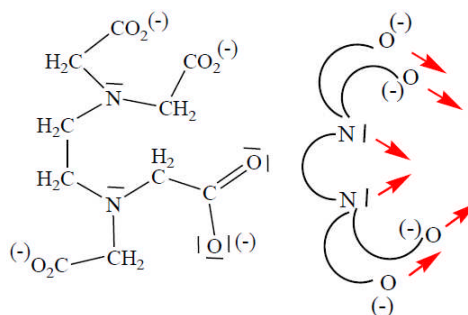
- Un ligand doit posséder au moins un doublet d'électrons libres. S'il est lié par une liaison de coordination à l'entité centrale, il est dit monodentate, dans le cas contraire, il est polydentate.

- **Ligand monodaté** : H₂O, NH₃, CO, F⁻, Cl⁻, CN⁻, SCN⁻, OH⁻, S₂O₃²⁻....

- **ligands polydentates** :



éthylène diamine (en)
Ligand Bidentate



Ethyène diamine tétra acétate (EDTA)
Ligand Hexadentate

I.3. L'indice de coordination (ou coordinence)

Le nombre de liaisons simples formées par l'atome ou l'ion central avec les ligands est appelé indice de coordination. Si les ligands sont monodentates, l'indice de coordination est égal au nombre de ligands présents autour de l'atome ou l'ion central.

I.4. Couple donneur/accepteur de ligand et analogie

Couple (Donneur/Accepteur)	Type d'équilibre	Particule échangée	Réaction
(Acide / Base)	Acidobasique	Proton H ⁺	$AH \rightleftharpoons A^- + H^+$
(Complexe / Element central)	Complexation	Ligand L	$ML \rightleftharpoons M + L$

I.5. Ecriture de la formule d'un complexe

La formule chimique d'un complexe s'écrit entre crochets en respectant l'ordre suivant : [atome central - ligand anioniques - ligands neutres] charge éventuelle

Exemples : $[Cu(Cl)_4(H_2O)_2]^{2-}$

Le complexe peut être neutre $[Cr(CO)_6]$, cationique : $[Co(NH_3)_6]^+$, ou anionique : $[AlF_6]^{3-}$. Dans les deux derniers cas, il possède un contre-ion ; la formule du complexe comprend alors d'abord le cation, puis l'anion : $[Co(NH_3)_6]Cl$ ou $Na_3[AlF_6]$.

Remarque : dans les équilibres chimiques faisant intervenir les complexes et surtout dans les constantes d'équilibres via leur concentration, on notera la formule des complexes en omettant les crochets.

I.6. Nomenclature des complexes : Le nom du complexe est constitué dans l'ordre suivant :

- ✓ Pour les ligands moléculaire, on utilise:
Aqua: pour H₂O ; ammine: pour NH₃ ; carbonyl: pour CO ; etc (**voir document annexe**)
- ✓ Pour les ligands anionique, on utilise le nom usuel suivie du suffixe "o":
Chloro: Cl⁻ ; fluoro: F⁻ ; cyano: CN⁻ ; hydroxo: OH⁻ ; etc (**voir document annexe**)
- ✓ Le nom du complexe s'écrit en un seul mot.
- ✓ Si le complexe n'est pas neutre, il sera précéder du mot "ion".
- ✓ Les ligands seront cités dans l'ordre alphabétique, suivi de l'élément central.
- ✓ On précise le nombre de ligands par le préfixe : di, tri, tétra, etc. si le ligand est monodentate.
- ✓ Les préfixes bis, tris, tétrakis, etc. servent à ne pas répéter un des préfixes précédents s'il a été déjà donné, ou précèdent les ligands polydentate, par exemple, l'éthylènediamine (en) : H₂N-CH₂-CH₂-NH₂ ; oxalato (C₂O₄²⁻) ; thiosulfato (S₂O₃²⁻)
- ✓ Le nom du complexe se termine par le nombre d'oxydation (en chiffres romains) de l'élément central (par exemple : Cu²⁺ donne (II)). (charge porté par l'élément central).

On distingue deux catégories de complexe

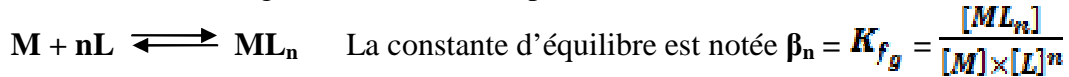
- Si le complexe est **neutre** ou **cationique**, on garde le nom du métal.
Exemple: $[Fe(CO)_5]$: pentacarbonyle fer ; $[CrCl_2(H_2O)_4]^+$: ion dichlorotétraaquachrome (III)
 $[Cu(SO_4)(en)(H_2O)_2]$ diaquaéthylènediaminesulphatocuire(II)
- Si le complexe est **anionique**, le nom du métal est suivi du suffixe "ate"
Exemple: $[Al(OH)_4(H_2O)_2]^-$ ion diaquatétrahydroxoaluminiumate(III)
 $[Al(OH)_4]^-$ ion tétrahydroxoaluminiumate (III) ; $[Fe(ox)_3]^{3-}$: Ion trisoxalatoferrate (III)

Remarque: Si le complexe contient un contre ion, on commence toujours par nommer l'anion puis le cation. **Exemple:** $K_3[Fe(CN)_6]$: hexacyanoferrate (III) de potassium
 $[CrCl_2(H_2O)_4]Cl$: chlorure de tetraquadichlorochrome (III)

II. Réactions de complexation et constantes d'équilibre

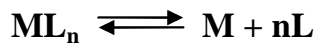
II.1. Constante globale de formation

Définition : La constante globale de formation du complexe ML_n est la constante d'équilibre de la réaction formant ML_n à partir de l'atome central M et de n ligands L . On « forme » donc « globalement » le complexe ML_n .



II.2. Constante globale de dissociation

Définition : On peut définir la constante globale de dissociation du complexe ML_n . C'est la constante d'équilibre de la réaction dissociant le complexe en M et n ligands L .



La constante d'équilibre, notée $K_D = K_{dg}$, est appelé constante de dissociation globale.

Remarque : Comme les deux équilibres précédents correspondent à deux équilibres inverses l'un de l'autre, on a une relation immédiate entre $K_{fg} = \beta_n$ et K_{dg} :

$$K_D = \frac{1}{\beta_n}$$

avec :

$$K_D = \frac{[M] \times [L]^n}{[ML_n]} = 10^{-pK_D}$$

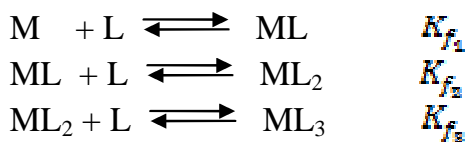
et

$$pK_D = -\log K_D = \log \beta_n$$

Propriété : Un complexe est d'autant plus stable que sa constante globale de formation est élevée (ou que sa constante de dissociation globale est faible). En pratique, la réaction de formation d'un complexe peut être considérée comme totale si $\beta_n > 10^4$.

II.3. Constantes successives de formation

On considère les réactions suivantes où on fixe successivement les ligands :



Définition : Les constantes des équilibre successifs, notées K_{f_i} , sont appelées constantes successive de formation.

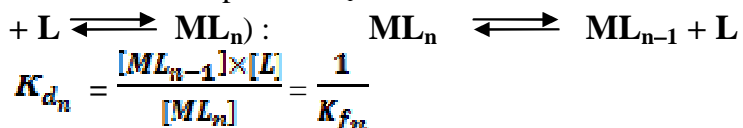
$$\beta_n = K_{f_1} \times K_{f_2} \times K_{f_3} \times \dots \times K_{f_i} \times \dots \times K_{f_n}$$

$$\beta_n = \prod_i^n K_{f_i}$$

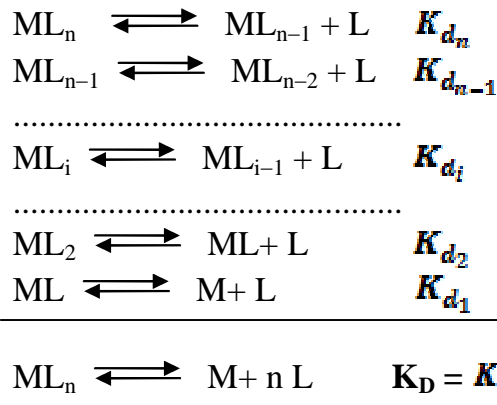


II.4. Constantes successives de dissociation

Définition : La réaction de dissociation du complexe ML_i est la réaction inverse de sa réaction de formation ($ML_{n-1} + L \rightleftharpoons ML_n$) :



Les constantes d'équilibre, notée K_{d_i} , sont les constantes successives de dissociation.



Puisque la réaction globale de dissociation est égale à la somme des réactions de dissociations successives, on a évidemment :

$$K_D = K_{d_g} = K_{d_1} \times K_{d_2} \times \dots \times K_{d_i} \times \dots \times K_{d_n}$$

Soit :

$$K_{d_g} = K_D = \prod_{i=1}^n K_{d_i}$$

II.5. Relation entre β_n et les K_{f_i} et K_{d_i} :

En pratique : Dans les exercices, on donne souvent les β_n ou les $K_{d_i} = 10^{-pK_{d_i}}$.

Il faut savoir donner directement les relations entre toutes ces constantes d'équilibre.

$$\beta_1 = K_{f_1} = \frac{1}{K_{d_1}} ; \beta_2 = K_{f_1} \times K_{f_2} = \frac{1}{K_{d_1} \times K_{d_2}} ; \beta_i = K_{f_1} \times K_{f_2} \times \dots \times K_{f_i} = \frac{1}{K_{d_1} \times K_{d_2} \times \dots \times K_{d_i}}$$

$$\beta_n = K_{f_1} \times K_{f_2} \times \dots \times K_{f_i} \times \dots \times K_{f_n} = \frac{1}{K_{d_1} \times K_{d_2} \times \dots \times K_{d_i} \times \dots \times K_{d_n}}$$

On peut trouver aussi: $\beta_n = \beta_{n-1} \times K_{f_n} = \frac{\beta_{n-1}}{K_{d_n}} \Rightarrow pK_{d_n} = \log \beta_n - \log \beta_{n-1}$

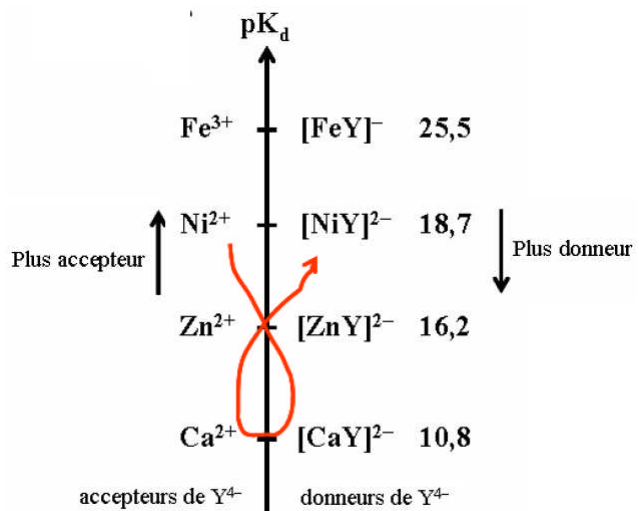
$\text{Log } \beta_1 = pK_{d_1} ; \text{Log } \beta_2 = pK_{d_1} + pK_{d_2} ; \text{Log } \beta_3 = pK_{d_1} + pK_{d_2} + pK_{d_3} ; \dots$

II.6. Echelle des pKd

Prévision du sens d'échange de ligand L

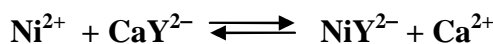
Considérons des couples du type ML_n/ML_{n-1} qui participent à l'échange d'un seul ligand L. Plus K_f est élevée, plus le métal M est accepteur du ligand L. Autrement dit, plus pK_d est élevé, plus le métal est accepteur du ligand L ; plus pK_d est faible, plus le complexe ML est donneur du ligand L.

En plaçant l'accepteur à gauche et le donneur à droite de l'échelle de pK_d , on a le diagramme montré à droite :



Pour prévoir un échange de ligand, il faut vérifier la règle du γ (l'accepteur d'un couple 1 doit avoir un pK_d supérieur à celui du donneur d'un couple 2) et calculer une constante d'équilibre, qui doit être $K \gg 1$.

Exemple:



$$K = \frac{[NiY^{2-}] \times [Ca^{2+}]}{[Ni^{2+}] \times [CaY^{2-}]} = \frac{[NiY^{2-}]}{[Ni^{2+}] \times [Y^{4-}]} \times \frac{[Ca^{2+}] \times [Y^{4-}]}{[CaY^{2-}]} = \frac{K_f(NiY^{2-})}{K_f(CaY^{2-})} = \frac{10^{18,7}}{10^{10,8}} = 10^{7,9} \gg 10^4$$

$$K = \frac{10^{18,7}}{10^{10,8}} = 10^{7,9} \gg 10^4 \Rightarrow \text{La réaction est totale (quantitative)}$$

III. Diagrammes de prédominance des complexes

Soit un complexe ML, dont la réaction de dissociation s'écrit :



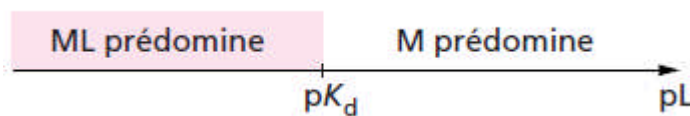
Si on écrit cette constante en utilisant les logarithmes :

$$-\log K_d = -\log \frac{[M] \times [L]}{[ML]} = -\log \frac{[M]}{[ML]} - \log [L] \Rightarrow pL = pK_d + \log \frac{[M]}{[ML]} \text{ avec } pL = -\log[L]$$

On peut définir deux domaines :

- pour $pL > pK_d$: $[M] > [ML] \Rightarrow M$ prédomine ;
- pour $pL < pK_d$: $[M] < [ML] \Rightarrow ML$ prédomine.

On trace un diagramme de prédominance suivant un axe gradué en pL , c'est-à-dire suivant la concentration décroissante en ligand:



Remarque : on peut faire l'analogie avec les réactions acido-basiques, les diagrammes de prédominance en fonction du pH et les réactions de complexation.

Equilibre acido-basique	Equilibre de complexation
<p>Couple donneur/accepteur de proton</p> $pH = pK_a + \log \frac{[A^-]}{[AH]}$ <p>A maj. B maj.</p> <p style="text-align: center;">pK_a pH</p>	<p>Couple donneur/accepteur de ligand</p> $pL = pK_d + \log \frac{[M]}{[ML]}$ <p>ML maj. M maj.</p> <p style="text-align: center;">pK_d pL</p>

III.1. Etablir un diagramme de prédominance

Après avoir déterminé les constantes de dissociation dans le cadre de complexe pouvant comporter plusieurs ligands, l'établissement du diagramme de prédominance est quasi immédiat. Il faut toutefois signaler un comportement caractéristique: il peut très bien arriver (contrairement aux espèces acido-basiques) qu'une espèce ne prédomine jamais...

III.1.1. Cas de complexes avec un unique domaine de prédominance

L'ordre "classique" des constantes de dissociation successives est le suivant:

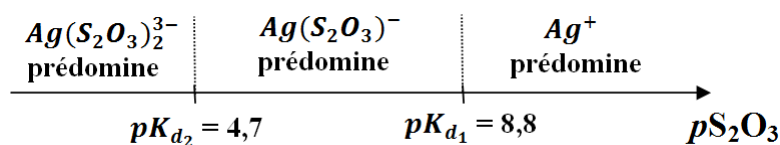
$$pK_{d_1} > pK_{d_2} > pK_{d_3} \dots \text{ soit } pK_{d_i} (ML_i / ML_{i-1}) > pK_{d_{i+1}} (ML_{i+1} / ML_i)$$

Tout se passe alors comme les équilibres acido-basique, les ligands jouant le rôle des ions oxonium. L'espèce la plus ligandée se trouve donc aux pL les plus faibles.

Exemple 1:

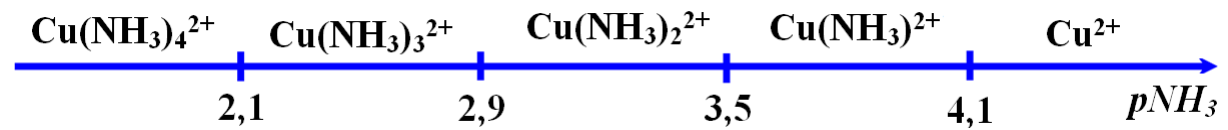
$$pK_{d_1} (Ag(S_2O_3)_2^{3-} / Ag^+) = 8,8 \quad ; \quad pK_{d_2} (Ag(S_2O_3)_2^{3-} / Ag(S_2O_3)^-) = 4,7$$

On en déduit le diagramme de prédominance suivant:



Exemple 2: Complexes du cation Cu²⁺ avec les ligands de NH₃

$pK_{d1} = 4,1$; $pK_{d2} = 3,5$; $pK_{d3} = 2,9$; $pK_{d4} = 2,1$

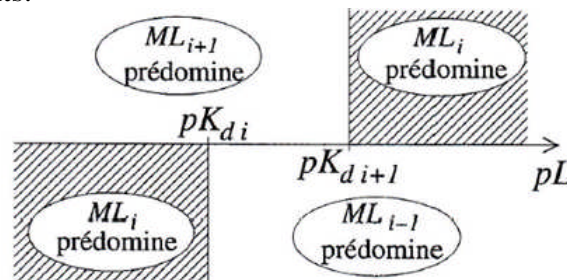


III.1.2. Cas d'un complexe qui ne prédomine jamais (complexe instable)

Il peut arriver que pour un (ou plusieurs) complexe(s) ML_i, on ait une irrégularité dans l'ordre "classique" des pK_d , ce qui se traduit par une relation du type:

$$pK_{di}(ML_i / ML_{i-1}) < pK_{d(i+1)}(ML_{i+1} / ML_i)$$

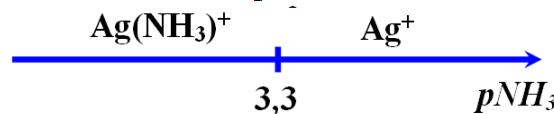
Il apparaît clairement sur le schéma ci-dessous que le complexe ML_i possède deux domaines de prédominance disjoints:



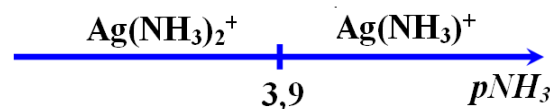
Dans ce cas, cela signifie que le complexe ML_i ne prédomine jamais ⇒ ML_i est instable

Exemples : Complexes de Ag⁺ avec les ligands de NH₃ $pK_{d1} = 3,3$; $pK_{d2} = 3,9$

- Pour le couple (Ag(NH₃)⁺/Ag⁺): $pK_{d1} = 3,3$



- Pour le couple : (Ag(NH₃)₂⁺/Ag(NH₃)⁺): $pK_{d2} = 3,9$

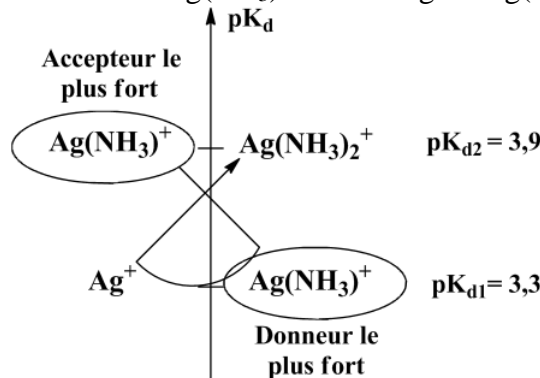


On obtient le diagramme



On constate que Ag(NH₃)⁺ ayant des Domaines de Prédominance disjoints donc Ag(NH₃)⁺ est instable car Ag(NH₃)⁺ est le donneur et l'accepteur le plus fort des deux couples:

(Ag(NH₃)⁺/Ag⁺) et (Ag(NH₃)₂⁺/Ag(NH₃)⁺). Ag(NH₃)⁺ se dissocie aussitôt sa formation en Ag(NH₃)₂⁺ et Ag⁺ selon la réaction: $2Ag(NH_3)^+ \rightleftharpoons Ag^+ + Ag(NH_3)_2^+$. (voir règle γ)



La réaction R.P bilan: $2Ag(NH_3)^+ \rightleftharpoons Ag^+ + Ag(NH_3)_2^+$ $K = \frac{K_{d1}}{K_{d2}} = 10^{0,6} = 4 > 1$

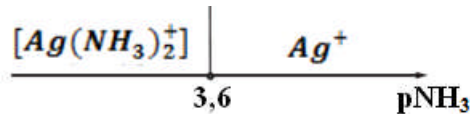
Le couple donneur/accepteur (de ligand NH₃) stable en solution est donc $[Ag(NH_3)_2]^+/Ag^+$
L'équilibre de complexation correspondant est : $[Ag(NH_3)_2]^+ \rightleftharpoons Ag^+ + 2NH_3$

$$K_D = \frac{[Ag^+][NH_3]^2}{[Ag(NH_3)_2^+]} \Rightarrow [NH_3] = \sqrt{\frac{K_D [Ag(NH_3)_2^+]}{[Ag^+]}} ; K_D = K_{d1} \times K_{d2} = 10^{-7,2} \Rightarrow pK_D = 7,2$$

$$pNH_3 = -\log[NH_3] = -\frac{1}{2} \log \left(\frac{K_D [Ag(NH_3)_2^+]}{[Ag^+]} \right) = \frac{pK_D}{2} + \frac{1}{2} \log$$

Lorsque $[Ag^+] = [Ag(NH_3)_2^+]$ $\Rightarrow pNH_3 = \frac{pK_D}{2} = \frac{7,2}{2} = 3,6$

Soit le diagramme de prédominance ci-dessous:



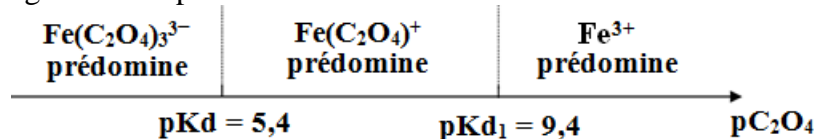
Exemple 2 : Les ions ferrique peuvent fixer un, deux ou trois ions oxalate pour donner les complexes suivants: $Fe(C_2O_4)^+$ ($\log \beta_1 = 9,4$) ; $Fe(C_2O_4)_2^-$ ($\log \beta_2 = 14,2$) ; $Fe(C_2O_4)_3^{3-}$ ($\log \beta_3 = 20,2$). On détermine dans un premier temps les constantes de formation successives:

$$pK_{d1} = \log \beta_1 = 9,4 ; pK_{d2} = \log \frac{\beta_2}{\beta_1} = 4,7 ; pK_{d3} = \log \frac{\beta_3}{\beta_2} = 6,0$$

Puisque $pK_{d2} < pK_{d3}$, l'espèce instable $Fe(C_2O_4)_2^-$ ne prédomine jamais et est donc instable
Les couple (Donneur/accepteur) stables de ligand $C_2O_4^{2-}$ sont:

$$pK_{d1} (Fe(C_2O_4)^+ / Fe^{3+}) = 9,4 \text{ et } pK_d (Fe(C_2O_4)_3^{3-} / Fe(C_2O_4)^+) = \frac{pK_{d2} + pK_{d3}}{2} = \frac{4,7 + 6,0}{2} = 5,4$$

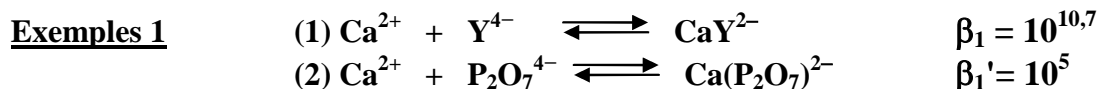
On obtient le diagramme de prédominance suivant:



IV. Réactions de complexation compétitives

IV.1. Compétition entre deux ligand

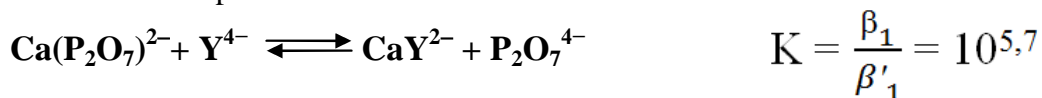
Il s'agit de la compétition entre deux ligands pour un même ion central. La comparaison des constantes de stabilité nous permet de prévoir aisément la R.P dans le cas des concentrations usuelles.



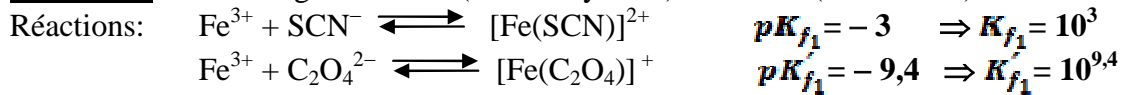
$Y^{4-} = (CH_2COO^-)_2N-CH_2-CH_2-N(CH_2COO^-)_2$: ion éthylènediaminetétracétate (EDTA)

Cet ion est noté dans la suite par Y^{4-} ; H_4Y : acide éthylènediaminetétracétique

- Si l'on met en présence simultanément Ca^{2+} ; Y^{4-} et $P_2O_7^{4-}$, la R.P. sera (1) car $\beta_1 \gg \beta'_1$.
Le complexe diphosphatocalcium (II) ne se formera qualitativement que si Ca^{2+} est en excès par rapport à Y^{4-} selon (2)
- Si on met en présence initialement Ca^{2+} et $P_2O_7^{4-}$, la réaction (2) sera quasi-totale et l'ion Ca^{2+} sera dissimulé dans le complexe $Ca(P_2O_7)^{2-}$. Lorsqu'on ajoute Y^{4-} il provoque la destruction du complexe suivant la réaction:



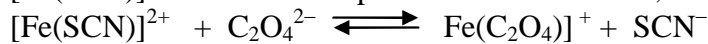
Exemple 2: Cas des ligands SCN⁻ (ion thiocyanate) et C₂O₄²⁻ (ion oxalate) avec Fe³⁺



$pK'_{f1} > pK_{f1} \Rightarrow [Fe(C_2O_4)]^{+}$ est plus stable que $[Fe(SCN)]^{2+}$

Expérimentalement:

L'ajout des ions oxalates C₂O₄²⁻ à une solution contenant des ions thiocyanatofer (III) [Fe(SCN)]²⁺ entraîne la disparition de ces derniers, selon la réaction suivante:



$K^{\circ} = \frac{K'_{f1}}{K_{f1}} = 2,5 \times 10^6 \Rightarrow$ Réaction totale (quantitative)

Interprétation: Réaction prépondérante: réaction entre le donneur le plus fort et l'accepteur le plus fort. Par analogie avec les équilibres acide-base. Les deux espèces ont leurs domaines de prédominances disjoints; D'ou la réaction ci-dessus

Exemple 3 :



- Si on met en présence les trois espèces Ag⁺, CN⁻ et NH₃, il se forme préférentiellement le complexe le plus stable Ag(CN)₂⁻, puisque β₂ > β'₂

- Si on ajoute des ions cyanures à une solution contenant le complexe diammineargent (I), il se produit la réaction :

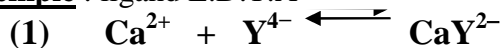


Il se forme bien au final le complexe le plus stable, l'ion dicyanoargentate (I).

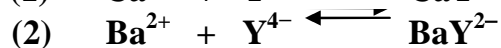
IV.2. Compétition entre deux ions métalliques

Il s'agit de la compétition entre divers cations (ions métalliques) pour un même ligand.

Exemple : ligand E.D.T.A



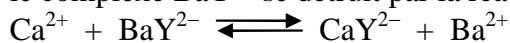
$\beta_1 = 10^{10,7}$



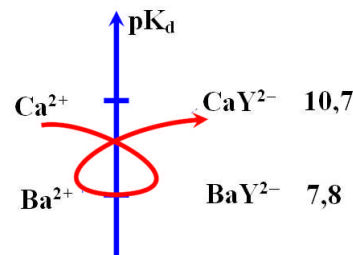
$\beta'_1 = 10^{7,8}$

En utilisant l'échelle de p_kd :

le complexe BaY²⁻ se détruit par la réaction



$K = \frac{K_{d1'}}{K_{d1}} = 10^{pK_{d1} - pK_{d1'}} = 10^{2,9}$

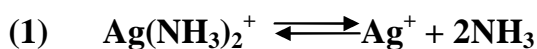


Conclusion : Lorsque deux complexes de formules analogues entrent en compétition, le complexe qui se forme est celle qui a la constante de formation plus grande .

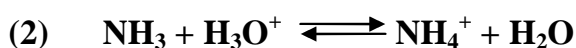
V. Influence du pH sur les équilibres de complexations

1- Un complexe à ligand basique se détruit en milieu acide.

Exemple : Destruction d'un complexe par ajout d'ion H₃O⁺

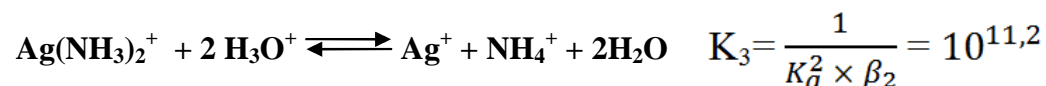


$K_1 = \frac{1}{\beta_2} = 10^{-7,2}$



$K_2 = \frac{1}{K_a} = 10^{9,2}$

La réaction R.P bilan:



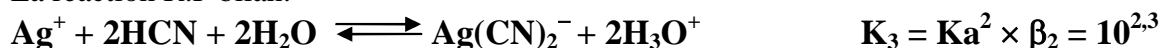
La réaction est quasi-totale \Rightarrow destruction du complexe

2- Un acide faible devient plus fort par complexation de sa base conjuguée.

Exemple :



La réaction R.P bilan:

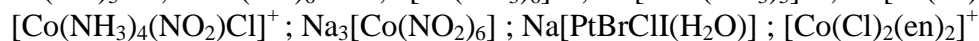
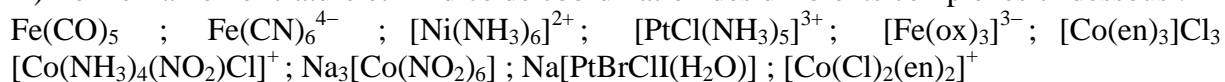


Structure géométrique d'un complexe : La géométrie d'un complexe dépend du nombre de ligands. (Voir les règles de Gillespie VSEPR)

Exercices

Exercice 1

A) Donner la nomenclature et l'indice de coordination des différents complexes ci-dessous :



B) Donner la structure et l'indice de coordination des complexes ci-dessous à partir de leurs nomenclatures :

Chlorure de (éthylènediamine)nitritoplatinum (II) ; Ion aquabis(éthylènediamine)hydroxochromium (II) ; Iodure de tétraamminezinc (II) ; Chlorure de dichlorobis(éthylènediamine) cobalt (III) ; Sulfate d'amminechlorobis(éthylènediamine) chrome (III) ; Bromure de pentaamminesulfatocobalt (III) ; ion tétraaquadichlorochrome(III) ; diaquaéthylènediaminesulphatocuivre(II)

Exercice 2

A 10 mL d'une solution de fluorure de sodium NaF de concentration 0,20 mol.L⁻¹, on ajoute 10 mL d'une solution de sulfate de cérium (III) Ce₂(SO₄)₃ de concentration 0,1 mol.L⁻¹.

1) Déterminer les concentrations de Ce³⁺, F⁻ et [CeF]²⁺ dans la solution obtenue.

On ajoute à la solution précédente, sans dilution, une quantité n d'acide chlorhydrique, HCl, jusqu'à ce que la moitié du cérium III soit dissocié.

2) Ecrire l'équation de la réaction qui se déroule lors de l'ajout de l'acide chlorhydrique.

3) Déterminer les concentrations de Ce³⁺, F⁻ et [CeF]²⁺ après l'ajout de l'acide chlorhydrique.

4) En déduire le pH de la solution, en écrivant la conservation de la matière pour l'ion fluorure et en se servant de la constante d'acidité du couple HF/F⁻.

Données : log β₁ ([CeF]²⁺) = 4,1 ; pK_a (HF/F⁻)=3,2.

Exercice 3

L'ion mercure (II) Hg²⁺ donne avec les ions thiocyanate SCN⁻, un complexe tétracoordiné de constante de formation globale β₄ = 10^{+21,7} et, avec les ions cyanures CN⁻, un complexe également tétracoordiné de constante de formation globale β₄' = 10^{+42,5}.

1. Ecrire les équations de formation globale de ces 2 complexes.

On mélange 50 mL de solution de nitrate de mercure (II) (Hg²⁺ + 2 NO₃⁻) à 1,00.10⁻² mol.L⁻¹ et 50 mL de solution de thiocyanate de potassium (K⁺ + SCN⁻) à 5,00.10⁻² mol.L⁻¹.

2. Déterminer la composition du mélange obtenu.

A la solution obtenue en 2), on ajoute un volume de 100 mL de solution de cyanure de potassium de concentration 5,00.10⁻² mol.L⁻¹.

3. Ecrire l'équation de la réaction qui se produit ; déterminer sa constante.
4. En déduire la composition de la solution finale.

Exercice 4 (7 pts)

Pour former le complexe $[\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})]^{2+}$, on mélange 50 mL de solution de nitrate de fer(III) $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 0,1M et 50 mL de solution d'acétate de sodium CH_3COONa 0,1M.

1- Nommer le complexe formé $[\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})]^{2+}$.

2- Déterminer la concentration à l'équilibre de Fe^{3+} , CH_3COO^- , NO_3^- , Na^+ , $[\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})]^{2+}$.

3- On ajoute, sans dilution, de l'acide nitrique HNO_3 (Acide fort).

a) Dans quel sens est déplacé l'équilibre de complexation (réaction de formation du complexe). Expliquer ce phénomène.

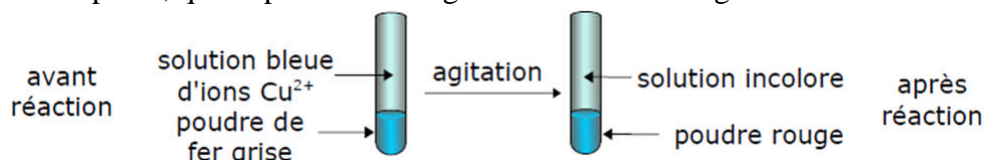
b) Déterminer le pH de la solution lorsqu'il n'y a plus que 1% des ions Fe^{3+} complexés (sous forme $[\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})]^{2+}$). Quel est alors la quantité d'acide nitrique ajoutée.

Données: $\text{pK}_a(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-) = 4,8$; $\text{pK}_d([\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})]^{2+}) = 3,2$

Chapitre 5:
Equilibre d'oxydoréduction

Chapitre 5: Equilibre l'oxydoréduction

Expérience: Dans un tube a essai, on introduit de la poudre de fer grise. On rajoute dessus une solution de couleur bleue contenant des ions Cu^{2+} . Après agitation, on remarque que la couleur de la solution a disparue, que la poudre de fer grise est devenue rouge.



Interprétation: Si on ajoute quelques gouttes d'hydroxyde de sodium (soude) a la solution incolore, on remarque l'apparition d'un précipité vert $\text{Fe}(\text{OH})_2$ qui caractérisé la présence d'ions Fe^{2+} . L'atome de fer a perdu deux électrons pour donner un ion Fe^{2+} . L'ion cuivre Cu^{2+} a gagné deux électrons pour devenir l'atome de cuivre Cu.

1. Oxydants et réducteurs

1.1. REDUCTEUR: c'est une espèce chimique capable de céder un ou plusieurs électrons.

Ex: les métaux tels que le cuivre : $\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^-$; les ions Fe(II) tel que : $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{e}^-$

Un réducteur est une espèce qui peut s'oxyder : cette réaction est appelée oxydation.

Une oxydation est donc une perte d'électron(s).

1.2. OXYDANT: c'est une espèce chimique capable de capter un ou plusieurs électrons.

Ex: les ions cuivre(II) tel que : $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$; les ions Fe(III) tel que : $\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$

Un oxydant est une espèce qui peut se réduire : cette réaction est appelée réduction.

Une réduction est donc un gain d'électron(s).

2. couple oxydant/réducteur ou couple redox Un couple oxydant /réducteur est constitué par deux espèces conjuguées qui échangent des électrons selon la demi-équation

d'oxydoréduction :

$$\text{Oxydant} + n \text{e}^- \xrightleftharpoons[2]{1} \text{réducteur}$$

Dans le couple redox, le réducteur est toujours présenté à droite de l'oxydant (**Ox /Red**).

Dans cette demi-équation électronique, le symbole « \rightleftharpoons » traduit la possibilité d'une réduction (**sens 1**) ou d'une oxydation (**sens 2**). Le transfert d'électrons se fait soit directement en solution aqueuse soit à l'aide d'un circuit électrique.

Donneur	Accepteur	Type d'équilibre	Particule échangée	Réaction
Acide	Base	Acidobasique	Proton H^+	$\text{AH} \rightleftharpoons \text{A}^- + \text{H}^+$
Complexe	Element central	Complexation	Ligand L	$\text{ML} \rightleftharpoons \text{M} + \text{L}$
Réducteur	Oxydant	Oxydoréduction	Electron e^-	$\text{red} \rightleftharpoons \text{Ox} + n \text{e}^-$

Remarque : une même espèce chimique peut être un réducteur dans un milieu réactionnel et un oxydant dans un autre milieu réactionnel. Il est important d'observer son évolution : c'est la perte ou le gain d'électrons qui définit si l'on est en présence d'une oxydation ou d'une réduction de l'espèce chimique.

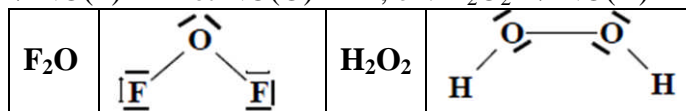
3. Nombre d'oxydation (NO) - Degré d'oxydation (DO).

3.1. Définitions : L'état ou le degré d'oxydation d'un élément est caractérisé par un nombre d'oxydation (NO). C'est un nombre entier positif, négatif ou nul, représenté en chiffres romains. Il indique l'importance de la perte ou du gain d'électrons de l'élément, par rapport à l'atome neutre.

3.2. Détermination du nombre d'oxydation.

Les règles permettant de déterminer le Nombre d'oxydation NO d'un élément:

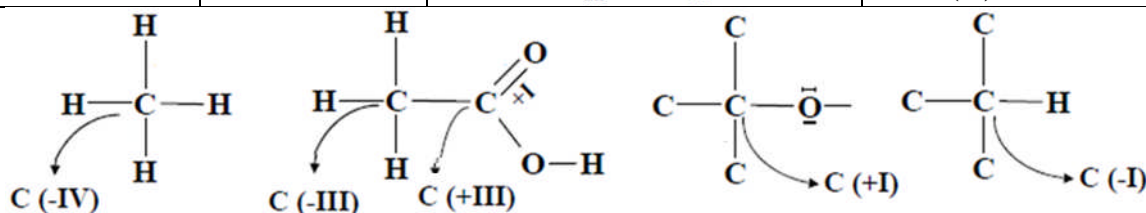
1. Atome isolé neutre: Al, Fe, Ca, ...; $NO(Al) = NO(Fe) = NO(Ca) = 0$.
2. Combinaison neutre formées d'un seule élément: Cl_2, O_2 ; $NO(Br) = NO(Cl) = NO(O) = 0$.
3. Ions monoatomique: $NO = \text{charge portée par l'ion}$: $O^{2-} NO(O) = -II$; $Sn^{4+} NO(Sn) = +IV$.
4. La somme algébrique des NO des atomes constituant un groupement atomique = charge globale du groupement } $H_2O : 2NO(H) + NO(O) = 0$
 $MnO_4^- : NO(Mn) + 4 NO(O) = -1$
5. Le NO du Fluor (élément le plus électronégatif) = -I (sauf dans F_2 $NO(F) = 0$).
6. L'oxygène (élément le plus électronégatif après le fluor) a un NO = -II sauf dans des liaisons O-F ou O-O ; ex: $F_2O \rightarrow NO(F) = -I$ et $NO(O) = +II$; ex: $H_2O_2 \rightarrow NO(H) = +I$ et $NO(O) = -I$



7. Le NO de H $\rightarrow NO(H) = +I$ sauf dans H_2 ($NO(H) = 0$) et dans les hydrures NaH, KH, LiH, ... ($NO(H) = -I$) car Na, K, Li, ... sont plus électropositif que H.
8. Dans les molécules complexes (en particulier les molécules organiques) un élément peut être présent dans différents états d'oxydation. Le nombre d'oxydation de l'atome est alors égale au nombre d'électrons de l'atome seul moins le nombre d'électron "donnés" ou "captés" par l'atome dans la molécule: $NO(A) = N e^- (A \text{ seul}) - N e^- (A \text{ dans la molécule})$.

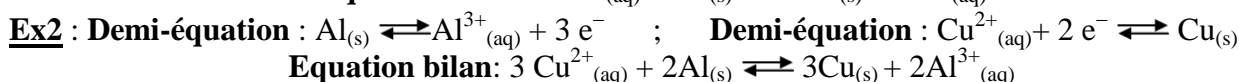
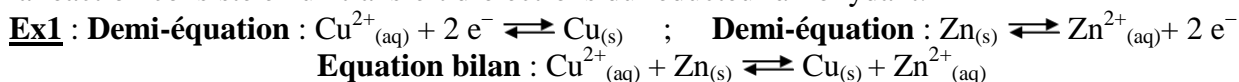
Remarque: Il est nécessaire d'utiliser les valeurs d'électronégativité des élément du tableau périodique ($\chi(H) = 2,1$; $\chi(C) = 2,5$; $\chi(O) = 3,5$) et le schéma de Lewis de la molécule. Exemple: l'oxygène est plus électronégatif que l'hydrogène

Atome O seul	Atome H seul	Atome O et H dans la molécule	NO
	$H \cdot$		$NO(H) = 1 - 0 = +I$ $NO(O) = 6 - 7 = -I$
	$H \cdot$		$NO(H) = 1 - 0 = +I$ $NO(O) = 6 - 8 = -II$



4. Réactions d'oxydoréduction: c'est une réaction d'échange d'électrons

Une réaction d'oxydoréduction est une réaction chimique entre le réducteur d'un couple et l'oxydant d'un autre couple. Puisqu'un électron ne peut exister à l'état libre en solution aqueuse, la réaction consiste en un transfert d'électrons du réducteur à l'oxydant.



5. Equilibrer une demi-réaction d'oxydoréduction :

Lors de l'écriture d'une réaction d'oxydation ou de réduction, il faut prendre soin à :

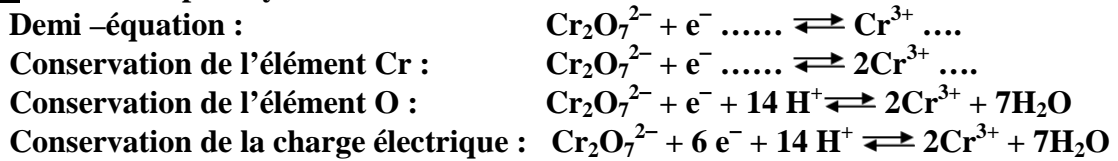
Conserver le nombre d'éléments chimiques et conserver le nombre de charges électriques

1) Écrire la demi-équation sous la forme : $Ox + n e^- \rightleftharpoons R\acute{e}d$ (ou bien $R\acute{e}d \rightleftharpoons Ox + n e^-$)

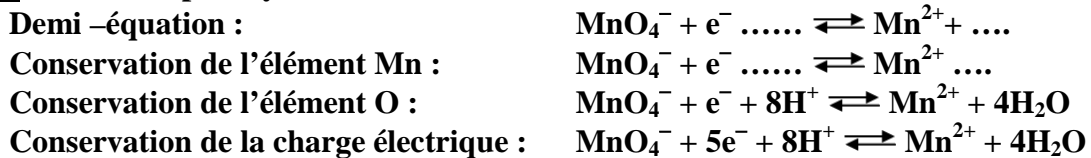
2) Assurer, si nécessaire, la **conservation des éléments autres que H et O** ;

- 3) Assurer la *conservation de l'élément O* avec des *molécules d'eau* (H₂O) ;
- 4) Assurer la *conservation de l'élément H* avec des *ions H⁺_(aq)* ;
- 5) Assurer la *conservation de la charge avec des électrons*.

Exemple 1 : soit le couple oxydant/réducteur Cr₂O₇²⁻/Cr³⁺



Exemple 2 : soit le couple oxydant/réducteur MnO₄⁻/Mn²⁺



6. Comment équilibrer une réaction d'oxydoréduction ?

Ecrire les deux demi-réactions puis faire la réaction bilan

Exemple :

Réaction entre les ions Fe ²⁺ et MnO ₄ ⁻	Réaction entre S ₂ O ₃ ²⁻ et I ₂
$(\text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + e^-) \times 5$	$2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2 e^-$
$\text{MnO}_4^- + 5e^- + 8\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{I}_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{I}^-$
$\text{MnO}_4^- + 5 \text{Fe}^{2+} + 8\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 5 \text{Fe}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$	$2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{I}_2 \rightleftharpoons \text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2\text{I}^-$

7. Comment Equilibrer une réaction d'oxydoréduction en milieu basique?

Si la réaction a lieu en milieu basique, procéder comme dans le cas précédent. Une fois l'équation-bilan obtenue, rajouter autant d'ions HO⁻ que d'ions H⁺ présents, et ce de chaque coté de l'équation-bilan. Simplifier en sachant que HO⁻ + H⁺ =H₂O.

Ex: Equilibrer la réaction BrO₃⁻ + F₂ ⇌ BrO₄⁻ + F

8. Couples redox de l'eau : L'eau solvant en solution aqueuse possède des propriétés acido-basique ainsi des propriétés oxydo-réductrices : Il présente deux couples redox :

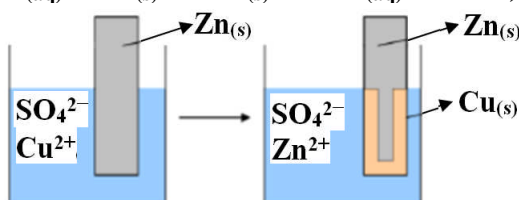
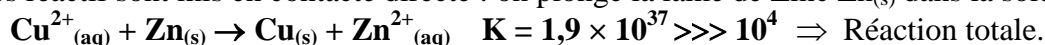
- H⁺/H₂ en milieu acide ou H₂O/H₂ en milieu basique :
 $2\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{H}_2$ (Milieu acide) ; $2\text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightleftharpoons \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$ (Milieu basique)
- O₂/H₂O en milieu acide ou O₂/OH⁻ en milieu basique :
 $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4 e^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$ (Milieu acide) ; $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4e^- \rightleftharpoons 4\text{OH}^-$ (Milieu basique)

9. Réalisation pratique des réactions d'oxydoréduction

Transfert direct d'électrons Le transfert d'électron entre 2 couples rédox peut se faire par 2 voies différentes : Ex : Cu²⁺ + Zn → Cu + Zn²⁺

9.1. Transfert directe d'électrons (Voies chimique)

Les réactif sont mis en contact directe : on plonge la lame de Zinc Zn_(s) dans la solution de Cu²⁺



Remarque: Aucun moyen de visualiser ou d'agir sur le transfert d'électrons

8.2. Transfert indirect d'électrons (Voies électrochimique)

Les 2 demie réactions ont lieu dans 2 compartiment distinct reliés l'un à l'autre par un conducteur électrique. L'ensemble constitue une **cellule électrochimique**. Il en existe 2 types:

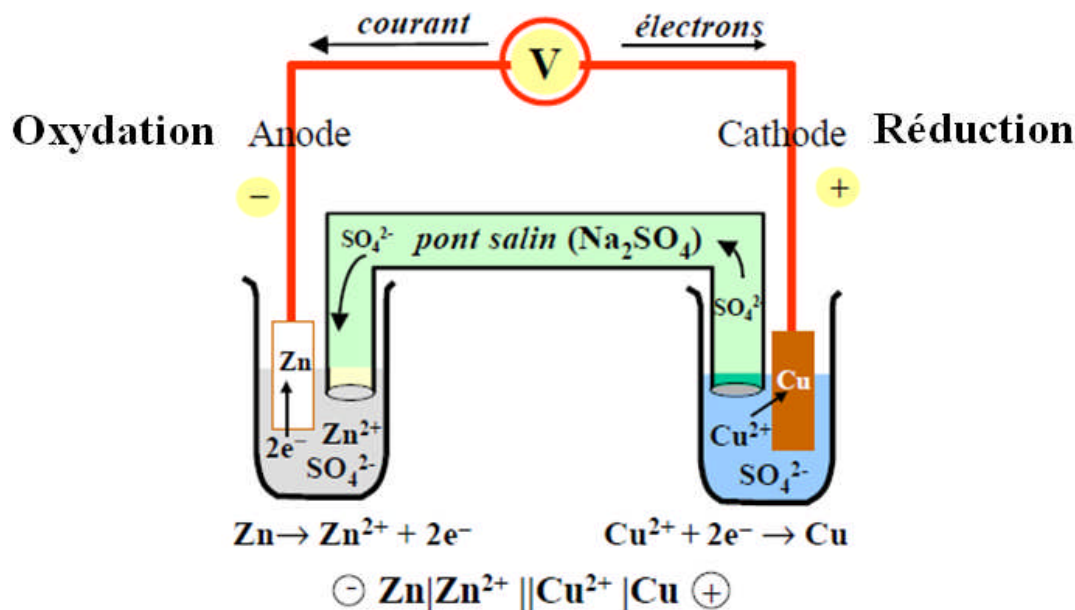
- **Cellule galvanique (pile)** : réactions spontanées (naturelles).
- **Cellule d'électrolyse** : réaction forcée à l'aide d'une source d'énergie électrique ; sens inverse à celui de la cellule galvanique (pile) correspondante.

A) **Les cellules galvaniques (piles)** : Une **pile** électrochimique est un générateur qui transforme de l'**énergie chimique** issue d'une réaction **d'oxydoréduction** spontanée (naturelle) en **énergie électrique**.

La pile Daniell : Principe de la pile.

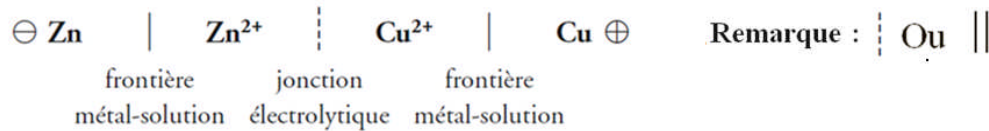
1. **Constitution de la pile** : Deux électrodes métalliques : Zn et Cu plongent respectivement dans une solution de Zn^{2+} ($ZnSO_4$) et de Cu^{2+} ($CuSO_4$). Le **générateur électrochimique**, appelé **pile**, est formé par deux demi-piles reliées par un **pont salin**. Le pont salin, ou jonction électrolytique, permet d'assurer la conduction électrique entre les compartiments grâce aux migrations des ions

(les cations dans le sens du *courant électrique i* dans le pont, les anions dans le sens contraire) et d'assurer l'électroneutralité des solutions dans les deux compartiments.



2. **Fonctionnement d'une pile** : Lorsque la pile appartient à un circuit électrique fermé, elle joue le rôle du générateur. Elle impose le passage d'un courant électrique dans ce circuit car il s'y produit un **transfert spontané, mais indirect, d'électrons** entre le réducteur d'une des demi-piles, ici le zinc, et l'oxydant de l'autre demi-pile, ici les ions Cu^{2+} .

- Au pôle positif (la cathode), l'oxydant Cu^{2+} est réduit : $Cu^{2+}_{(aq)} + 2e^- \rightarrow Cu_{(s)}$
- Au pôle négatif (l'anode), le réducteur Zn est oxydé : $Zn_{(s)} \rightarrow Zn^{2+}_{(aq)} + 2e^-$
- L'équation de la réaction traduisant le **fonctionnement de la pile** est la même que celle qui traduit l'**évolution spontanée du système**. Elle correspond à une évolution dans le sens direct de l'équation de la réaction d'oxydoréduction : $Cu^{2+}_{(aq)} + Zn_{(s)} = Cu_{(s)} + Zn^{2+}_{(aq)}$
- Si on laisse la pile fonctionner assez longtemps, nous observons une **augmentation de masse** de l'électrode de cuivre tandis que l'électrode de zinc s'amincit (**diminution de sa masse**).
- La pile a pour schéma conventionnel :



3. Force électromotrice (F.é.m.) d'une pile :

Chaque pile est caractérisée par une **force électromotrice E** et une **résistance interne r**.

- ✓ la valeur de la force électromotrice (f.e.m.) **E** dépend des couples Ox/Red qui constituent la pile, mais aussi de la concentration des solutions aqueuses utilisées.
- ✓ La résistance interne **r** dépend de la concentration des solutions aqueuses utilisées et de la surface des électrodes immergées.

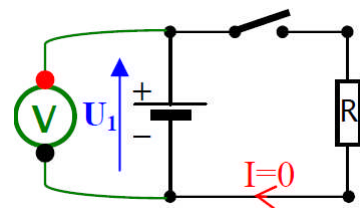
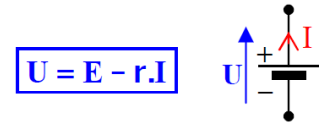
Loi d'Ohm pour une pile en convention «**générateur**»

E est appelée force électromotrice (f.é.m.) de la pile, mesurée en volt (V). $E > 0$

La f.e.m. **E** se mesure à l'aide d'un voltmètre branché aux bornes de la pile lorsque celle-ci ne débite aucun courant ($I = 0 \text{ A}$) (interrupteur ouvert) : si $I=0$ alors $U_1=E$.

E est égale, à tout instant, à la différence positive des potentiels d'électrodes de la pile.

$$E = E_{\text{Cathode}} - E_{\text{Anode}} = E_{(+)} - E_{(-)} = E_{(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})} -$$

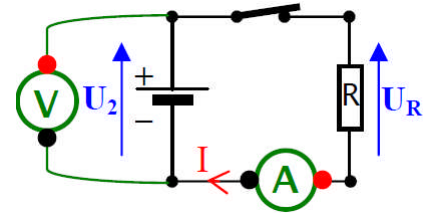


La résistance interne **r** se calcule à partir des mesures effectuées sur le schéma du bas, en faisant débiter la pile dans un

conducteur ohmique (résistance) **R**. Loi des mailles :

$$U_2 - U_R = 0 \text{ avec } U_2 = E - r.I \text{ et } U_R = R.I \text{ donc } E - r.I - R.I = 0$$

$$\text{soit } r = (E/I) - R$$



Remarque : La f.é.m **E** d'une pile usée est nulle ($E = E_{\text{Cathode}} - E_{\text{Anode}} = 0$).

B. Cellule d'électrolyse

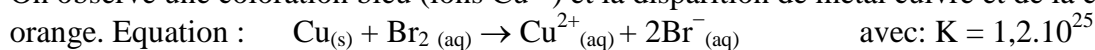
L'électrolyse : un transfert forcé d'électrons

- **Transformations forcées :** Une transformation chimique est dite « forcée » si elle a lieu dans le sens opposé au sens dans lequel elle se produit spontanément (naturellement). Cela nécessite forcément un apport d'énergie au système chimique.
- **L'électrolyse :** Une réaction d'oxydoréduction peut être forcée si le système chimique est traversé par un courant électrique imposé par un générateur. Il se produit alors un transfert forcé d'électrons entre un réducteur et un oxydant. Une telle réaction est appelée une électrolyse.

• **Réaction spontanée entre le cuivre (métal) et le dibrome en solution aqueuse :**

Dans un tube à essais, on mélange de la poudre de cuivre (Cu) et une solution de dibrome (Br₂) à la concentration de 0,01 mol.L⁻¹ (solution jaune).

On observe une coloration bleu (ions Cu²⁺) et la disparition de métal cuivre et de la coloration orange. Equation :

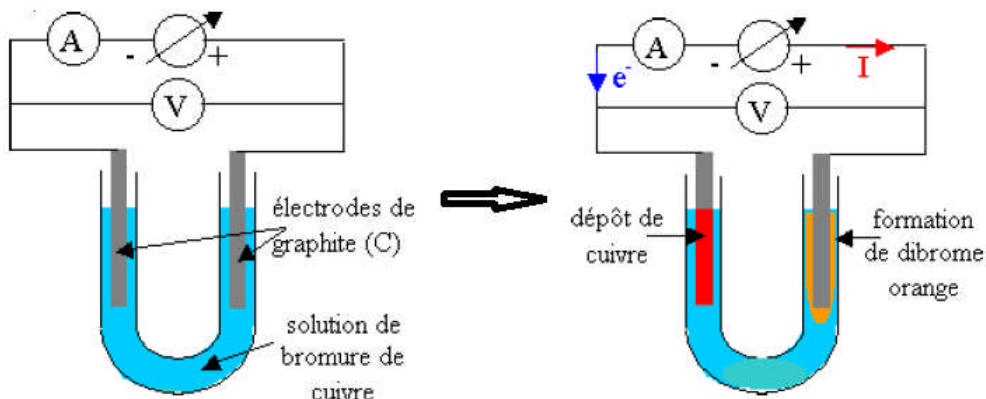


D'après le critère d'évolution spontanée, le système va évoluer dans le sens direct de l'équation. $K \gg 10^4$, la réaction est totale dans le sens direct de l'équation.

• **Transformation forcée entre le cuivre (métal) et le dibrome en solution aqueuse**

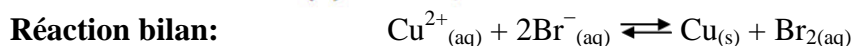
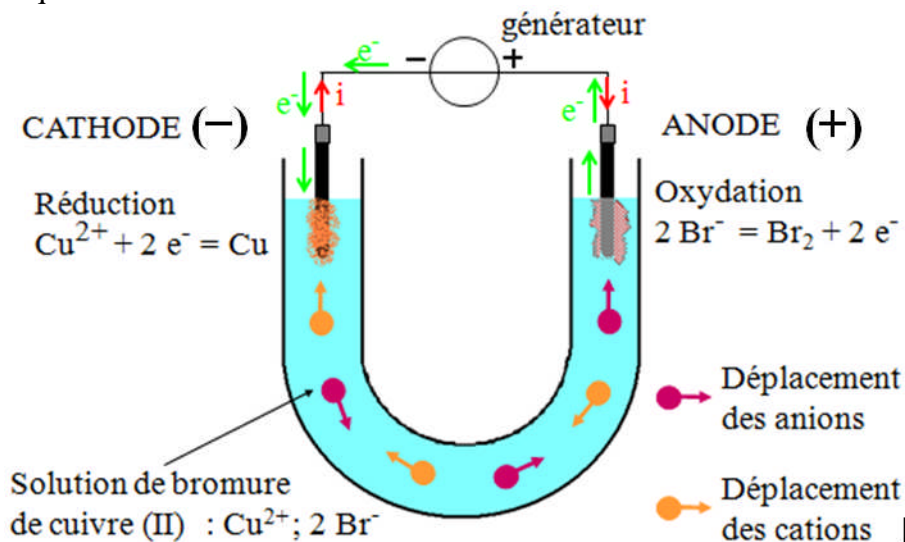
Dans un tube à essais, on mélange une solution de bromure de potassium KBr à $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ et une solution de sulfate de cuivre CuSO_4 à la concentration de $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ (solution bleue). Le système est presque à l'équilibre, il n'évolue presque pas.

Il est possible de forcer la réaction en lui apportant de l'énergie grâce à un générateur à tension variable. On impose une tension à une solution de bromure de cuivre CuBr_2 à $0,1 \text{ M}$ dans un tube en U :



Lorsque la tension appliquée est trop faible ($< 1,2\text{V}$) il ne se passe rien. Pour une tension appliquée supérieure à $1,2\text{V}$, on observe un dépôt de cuivre sur l'électrode négative (cathode) et l'apparition de dibrome Br_2 en solution au voisinage de l'électrode positive (anode).

Remarque: les électrodes utilisées sont en platine ou graphite, au contact avec l'espèce chimique électro-active (oxydant 1 ou réducteur 2). Dans ce cas, elle joue juste le rôle de contact électrique ou collecteur de courant.



Remarque très importante

	Pile	Electrolyseur
Anode	\ominus oxydation	\oplus oxydation
Cathode	\oplus réduction	\ominus réduction

C. Quantité d'électricité débitée par une pile ou un électrolyseur

On appelle quantité d'électricité débitée par une pile pendant une durée Δt la valeur absolue de la charge électrique Q qui a été transférée entre les deux électrodes pendant cette durée.

Relation entre Q et l'intensité I du courant débité : Si l'intensité du courant qui traverse la pile est notée I et ne varie pas pendant la durée Δt , on a alors :

$$Q = I \times \Delta t$$

Avec: I : intensité du courant en A; Δt : durée en s ; Q : quantité d'électricité en C (Coulomb).

Remarque : si la durée Δt est exprimée en heures, alors on obtient Q en A.h (ampère heures).

D. Quantité d'électricité maximale débitée par une pile : La quantité maximale Q_{max} d'électricité débitée par la pile est la quantité d'électricité débitée entre l'instant de sa fabrication et l'instant où son état d'équilibre (état final) est atteint. La pile est alors usée

$$Q_{max} = N_{max}(e^-) \times e = n_{max}(e^-) \times N_A \times e^- = n_{max}(e^-) \times F = z \times x_{max} \times F$$

avec $(F = N_A \times |e^-| = 96\,485\text{ C} \times \text{mol}^{-1})$

$N_{max}(e^-)$ le nombre maximal d'électrons qui peuvent être transférés d'une électrode à l'autre ;
 $n_{max}(e^-)$ le nombre de mole maximal d'électrons qui peuvent être transférés d'une électrode à l'autre ;
 z : nombre stœchiométrique associé aux électrons transférés dans l'équation de la réaction d'oxydoréduction; x_{max} est l'avancement maximal en mol; F la constante de Faraday.
 Étudions, lors du fonctionnement de la pile cuivre-zinc, l'oxydation qui se produit à la surface de l'électrode de zinc et relierons l'avancement y de la réaction électrochimique à la quantité d'électricité Q mise en jeu. Un tableau d'avancement conduit à :

Équation	$Zn(s) \longrightarrow Zn^{2+}(aq) + 2e^-$		
Quantité initiale	$n_i(Zn)$	$n_i(Zn^{2+})$	
Quantité en cours d'évolution	$n_i(Zn) - y$	$n_i(Zn^{2+}) + y$	$2y$

La quantité d'électrons échangés est égale à : $n(e^-) = 2y = \frac{Q}{F}$ d'où:

$$y = \frac{Q}{2F} = \frac{I \cdot \Delta t}{2F}$$

Les quantités de zinc et d'ions zinc (II) correspondant à l'avancement y s'en déduisent.

9. Formule de Nernst: La formule qui permet de prévoir la variation de la f.é.m. avec la concentration et la pression s'exprime sous la forme d'une équation découverte par le chimiste allemand Walther Nernst.

Nous savons, depuis le cours de thermodynamique, comment ΔG_r varie avec la composition :

$$\Delta G_r = \Delta G_r^\circ + RT \ln Q \text{ où } Q \text{ est le quotient réactionnel}$$

$$\Delta G_r = -nFE \text{ et } \Delta G_r^\circ = -nFE^\circ, \text{ il vient : } -nFE = -nFE^\circ + RT \ln Q$$

$$\text{ou encore, en divisant les deux membres par } -nF \Rightarrow E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln Q$$

Pour la demi-réaction: $Ox + n e^- \rightleftharpoons Réd$

$$E_{(Ox/Réd)} = E^\circ_{(Ox/Réd)} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Réd}}{a_{Ox}} \Rightarrow E_{(Ox/Réd)} = E^\circ_{(Ox/Réd)} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Ox}}{a_{Réd}}$$

$$\Rightarrow E_{(Ox/Réd)} = E^\circ_{(Ox/Réd)} + \frac{2.3 RT}{nF} \text{Log} \frac{a_{Ox}}{a_{Réd}} = E^\circ_{(Ox/Réd)} + \frac{0.059}{n} \text{Log} \frac{a_{Ox}}{a_{Réd}}$$

Car: $F = 1 \text{ Faraday} = 96\,500 \text{ C}$; R (Constante des gaz parfaits) = 8,31 unités SI
 T (température ambiante en Kelvin) = 298 K ; $E_{(Ox/Réd)}$: Potentiel d'oxydoréduction
 $E^\circ_{(Ox/Réd)}$: Potentiel standard, constante caractéristique du couple (Ox/Réd) considéré.
 n : le nombre d'électron échangé aux cours de la réaction.

Remarque : pour une espèce dissoute en solution, son activité est égale à la valeur numérique de sa concentration exprimée en mol.L⁻¹ ; pour un gaz, son activité est égale à la valeur numérique de sa pression exprimée en bar (1 bar = 10⁵ Pa) ; pour un solide, son activité est égale à 1.

Exemples : Ecrire les équation de Nernst des couples ci-dessous:

- couple (Cl₂/Cl⁻) : $Cl_{2(g)} + 2e^- \rightleftharpoons 2Cl^-_{(aq)} \Rightarrow E_{Cl_2/Cl^-} = E^0_{Cl_2/Cl^-} + \frac{0,059}{2} \log \frac{P_{Cl_2}}{[Cl^-]^2}$
- couple (Cu²⁺/Cu) : $Cu^{2+}_{(aq)} + 2e^- \rightleftharpoons Cu_{(s)} \Rightarrow E_{Cu^{2+}/Cu} = E^0_{Cu^{2+}/Cu} + \frac{0,059}{2} \log [Cu^{2+}]$
- couple (MnO₄⁻/Mn²⁺): $MnO_4^- + 5e^- + 8H^+ \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$
 $\Rightarrow E_{MnO_4^-/Mn^{2+}} = E^0_{MnO_4^-/Mn^{2+}} + \frac{0,059}{5} \log \frac{[MnO_4^-] \times [H^+]^8}{[Mn^{2+}]}$

10. Domaine de prédominance de l'oxydant et du réducteur en fonction de E

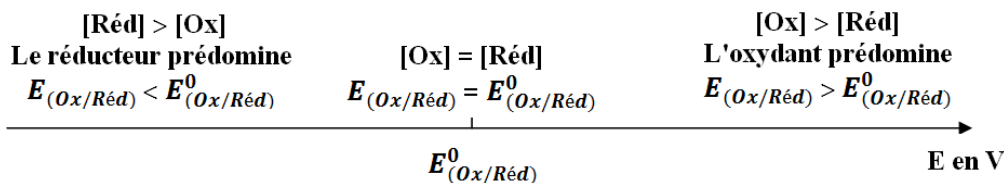
Pour la demi-réaction d'oxydoréduction: $Ox + n e^- \rightleftharpoons Réd.$

L'équation de Nernst: $E_{(Ox/Réd)} = E^0_{(Ox/Réd)} + \frac{0,059}{n} \log \frac{a_{Ox}}{a_{Réd}}$

Si Ox et le Réd sont deux espèces en solution: $E_{(Ox/Réd)} = E^0_{(Ox/Réd)} + \frac{0,059}{n} \log \frac{[Ox]}{[Réd]}$

On peut ainsi définir les domaines de prédominance:

- de l'oxydant: $\frac{[Ox]}{[Réd]} > 1 \Rightarrow \log \frac{[Ox]}{[Réd]} > 0 \Rightarrow E_{(Ox/Réd)} > E^0_{(Ox/Réd)}$
- du réducteur : $\frac{[Ox]}{[Réd]} < 1 \Rightarrow \log \frac{[Ox]}{[Réd]} < 0 \Rightarrow E_{(Ox/Réd)} < E^0_{(Ox/Réd)}$



11. Notion de potentiel d'électrode: La f.e.m. E d'une pile permet de mesurer la différence de potentiel entre deux électrodes métalliques: il n'est pas possible d'accéder expérimentalement au potentiel d'une électrode (lame de cuivre ou lame de zinc).

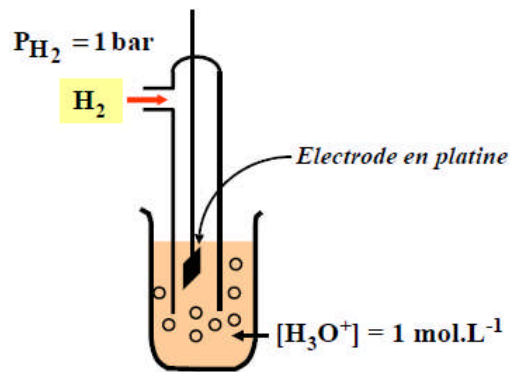
Afin de pouvoir fixer cependant le potentiel d'une électrode, on utilise un potentiel origine, fixé par convention.

12. Electrode de référence-Electrode standard à hydrogène : $E^0_{H^+/H_2} = 0 V$

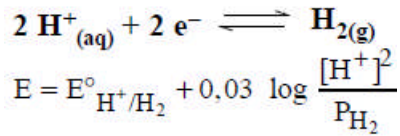
Pourquoi une électrode de référence ?

- Il est impossible de mesurer directement, avec un voltmètre, le potentiel d'une électrode.
- Par contre, on peut mesurer une différence de potentiel D.D.P. entre deux électrodes => nécessité d'une électrode de référence.
- L'électrode choisie comme référence est l'électrode standard à hydrogène E.S.H. (ou électrode normale à hydrogène, E.N.H.) qui met en jeu le couple H⁺/H₂(g) dans les conditions standards.

Electrode standard à hydrogène : $E^\circ = 0$



Couple mis en jeu : H^+/H_2



Par convention, on attribue à cette électrode le potentiel standard zéro :

$$E = 0 \text{ V, si } [H^+] = 1 \text{ mol.L}^{-1} \text{ et } P_{H_2} = 1 \text{ bar}$$

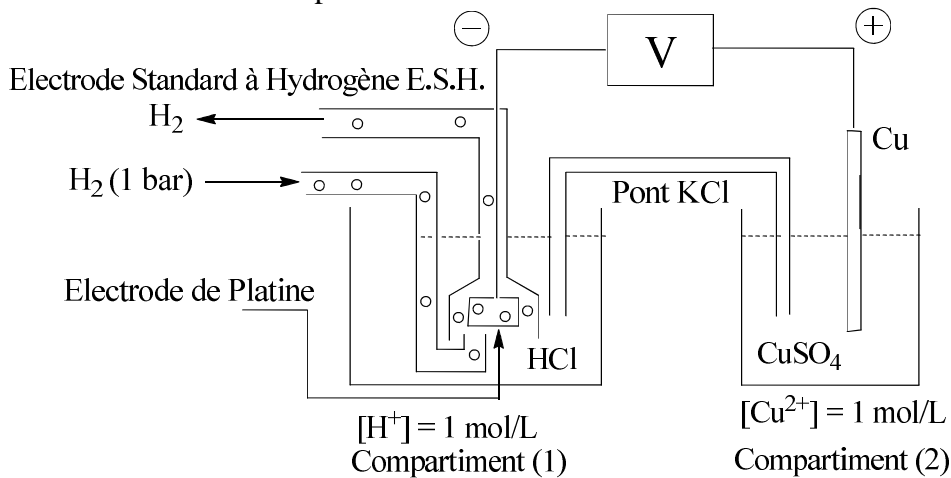
$$\Rightarrow E^\circ_{H^+/H_2} = 0 \text{ V}$$

N.B.: L'électrode de platine ne joue aucun rôle chimique. Elle sert seulement à favoriser le transfert d'électrons.

Potentiel standard : Le potentiel d'une demi-pile est appelé potentiel redox du couple (Ox/Réd). Le potentiel redox standard est celui qu'il prend dans les conditions standard :

- Concentration des espèces chimique en solution: $C = 1 \text{ mol/L}$.
- Pression des espèces gazeuses: $P_i = 1 \text{ bar}$.
- Température : $t^\circ = 25^\circ\text{C}$

Les potentiels standards sont noté par E°

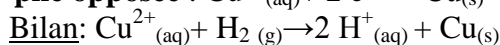


$$\text{f.e.m } E = E^{(+)} - E^{(-)} = E_2 - E_1 = E^\circ_{Cu^{2+}/Cu} + \text{Log } [Cu^{2+}] - E^\circ_{H^+/H_2} + \text{Log } \frac{[H^+]^2}{P_{H_2}}$$

$$= E^\circ_{Cu^{2+}/Cu} + \text{Log } 1 - 0 + \text{Log } 1 \Rightarrow \boxed{\text{f.e.m } E = E^\circ_{Cu^{2+}/Cu}}$$

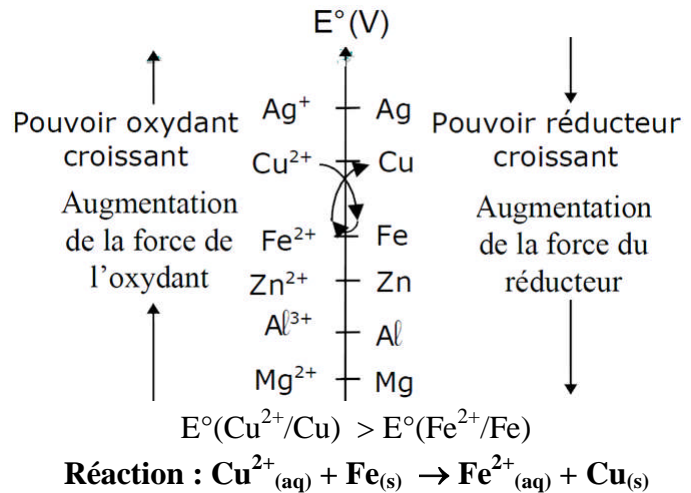
Demi - pile à hydrogène : $H_2 (g) \rightarrow 2 H^+_{(aq)} + 2 e^-$ **CONVENTION : $E^\circ_{H^+/H_2} = 0 \text{ V}$**

Demi - pile opposée : $Cu^{2+}_{(aq)} + 2 e^- \rightarrow Cu_{(s)}$ (électrode 1^{er} type)



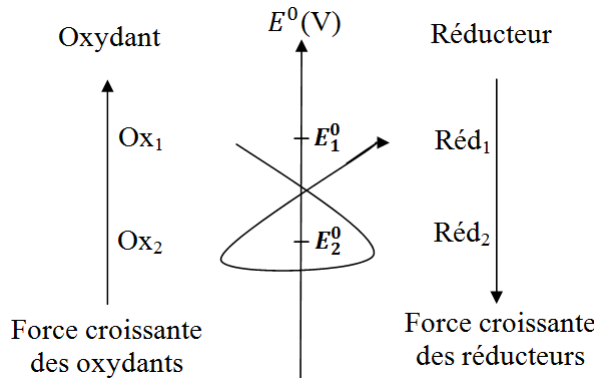
13. Classification des couple (Ox/Red)

- Les différents couples redox sont classés d'après leur pouvoir oxydant ou réducteur.
- Cette échelle permet de prévoir les réactions qui peuvent avoir lieu entre deux couples redox donnés.
- Pour prévoir une réaction, on utilise la règle du gamma : l'oxydant le plus fort réagit avec le réducteur le plus fort pour donner l'oxydant le plus faible et le réducteur le plus faible ⇒ Réaction spontanée.



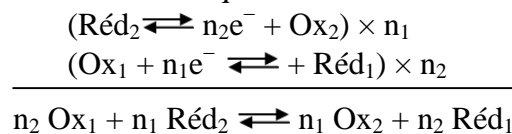
14. Prévion des réactions d'oxydoréduction

On peut prévoir approximativement le sens de la réaction entre deux couples oxydant-réducteur en comparant leurs potentiels standard E_1^0 et E_2^0 . Prenon un graphe vertical gradué en E^0 :



En accord avec la règle du gamma, la réaction prépondérante a lieu entre l'oxydant le plus fort (**Ox₁**) et le réducteur le plus fort (**Réd₂**). pour donner l'oxydant le plus faible (**Ox₂**) et le réducteur le plus faible (**Réd₁**).

Les demi-équations de transfert électronique s'écrivent:



Remarque importante:

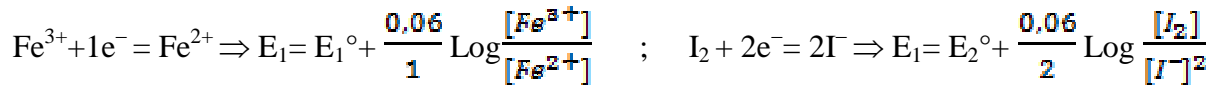
Pour être plus sûr du résultat (**dans le cas où E_1^0 et E_2^0 sont très proche**), il est nécessaire de comparer les potentiels d'oxydoréduction (E_1 et E_2) des couples et non pas leurs potentiels standard (E_1^0 et E_2^0).

15. Détermination de la constante d'équilibre d'une réaction Redox

Exemple: Calculer la constante d'équilibre de la réaction: $2 \text{Fe}^{3+} + 2 \text{I}^- \rightleftharpoons 2 \text{Fe}^{2+} + \text{I}_2$

Données : $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+} : E_1^0 = 0,77 \text{ V}$; $\text{I}_2/\text{I}^- : E_2^0 = 0,62 \text{ V}$ et $K_{\text{éq}} = \frac{[\text{Fe}^{2+}]_{\text{éq}}^2 \times [\text{I}_2]_{\text{éq}}}{[\text{Fe}^{3+}]_{\text{éq}}^2 \times [\text{I}^-]_{\text{éq}}^2}$

Les demi-équations rédox et les formules de Nernst pour les deux couples donnent:



à l'équilibre $\Delta G = 0$ et comme $\Delta G = n \times F \times \Delta E = 0 \Rightarrow \Delta E = E_1 - E_2 = 0 \Rightarrow E_1 = E_2$

Remarque: $\Delta E = E_1 - E_2$ car $E_1^\circ > E_2^\circ$

$$E_1 = E_2 \Rightarrow E_1^\circ + \frac{0,06}{1} \text{Log} \frac{[\text{Fe}^{3+}]_{\text{éq}}}{[\text{Fe}^{2+}]_{\text{éq}}} = E_2^\circ + \frac{0,06}{2} \text{Log} \frac{[\text{I}_2]_{\text{éq}}}{[\text{I}^-]_{\text{éq}}^2}$$

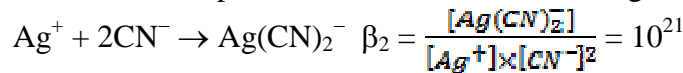
$$2E_1^\circ + 2 \times 0,06 \text{Log} \frac{[\text{Fe}^{3+}]_{\text{éq}}}{[\text{Fe}^{2+}]_{\text{éq}}} = 2E_2^\circ + 0,06 \text{Log} \frac{[\text{I}_2]_{\text{éq}}}{[\text{I}^-]_{\text{éq}}^2} \Rightarrow 2E_1^\circ - 2E_2^\circ = 0,06 \text{Log} \frac{[\text{Fe}^{3+}]_{\text{éq}}^2 \times [\text{I}_2]_{\text{éq}}}{[\text{Fe}^{2+}]_{\text{éq}}^2 \times [\text{I}^-]_{\text{éq}}^2}$$

$$\Rightarrow 2E_1^\circ - 2E_2^\circ = 0,06 \text{Log} K_{\text{éq}} \Rightarrow K_{\text{éq}} = 10^{\frac{2 \times (E_1^\circ - E_2^\circ)}{0,06}} = 10^{\frac{2 \times (0,77 - 0,62)}{0,06}} = 10^5 \text{ (R. totale)}$$

15. Influence de la complexation sur les propriétés oxydoréductrices

Si l'on est en présence d'espèces pouvant former des complexes avec l'oxydant, le nouveau couple aura son potentiel standard abaissé. Par contre, si l'on complexé le réducteur, on augmente le potentiel standard du nouveau couple.

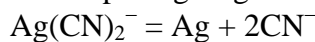
Reprenons l'exemple du couple Ag^+/Ag en présence d'ions cyanure CN^- . Ces derniers forment un complexe très stable avec les ions argent, l'oxydant du couple, selon :



Au couple Ag^+/Ag : $\text{Ag}^+ + 1\text{e}^- = \text{Ag}$

$$E_{(\text{Ag}^+/\text{Ag})} = E^\circ_{(\text{Ag}^+/\text{Ag})} + 0,06 \text{Log} [\text{Ag}^+] ; E^\circ_{(\text{Ag}^+/\text{Ag})} = 0,8 \text{ V}$$

Au couple Ag^+/Ag se substitue le couple $\text{Ag}(\text{CN})_2^-/\text{Ag}$

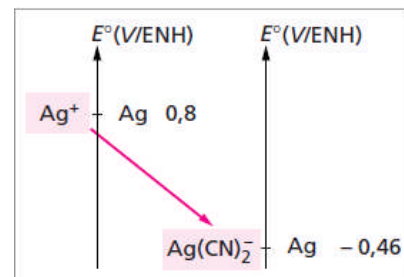


$$E_{(\text{Ag}(\text{CN})_2^-/\text{Ag})} = E^\circ_{(\text{Ag}(\text{CN})_2^-/\text{Ag})} + 0,06 \text{Log} \frac{[\text{Ag}(\text{CN})_2^-]}{[\text{CN}^-]^2}$$

A l'équilibre $\Rightarrow E_{(\text{Ag}(\text{CN})_2^-/\text{Ag})} = E_{(\text{Ag}^+/\text{Ag})}$

$$E^\circ_{(\text{Ag}(\text{CN})_2^-/\text{Ag})} = E^\circ_{(\text{Ag}^+/\text{Ag})} + 0,06 \text{Log} (1/\beta_2)$$

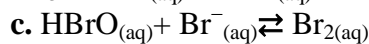
$$E^\circ_{(\text{Ag}(\text{CN})_2^-/\text{Ag})} = -0,46 \text{ V}$$



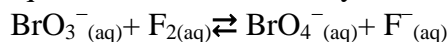
Exercices

Exercice 1

1. Équilibre les équations chimiques des réactions d'oxydoréduction suivantes, qui se produisent en milieu acide :



2. Équilibre l'équation chimique de la réaction d'oxydoréduction se produisant en milieu basique :



Exercice 2

Préciser les nombres d'oxydation des éléments constitutifs des composés suivants : H_2SiO_3 ; PO_4^{3-} ; H_3AsO_3 ; HAsO_4^{2-} ; H_2SO_4 ; HClO_4 .

a) Même question pour : ClO_4^- ; ClO_3^- ; ClO_2^- ; ClO^- ; Cl_2 ; Cl^- . Écrire la demi-équation caractéristique du couple $\text{ClO}_4^-/\text{ClO}_3^-$ en milieu acide et en milieu basique.

b) Même question pour H_5IO_6 ; HIO_3 ; HOI ; I_2 ; I^- ; ICl_3 ; ICl_2^- . Écrire les demi-équations caractéristiques des couples $\text{HCOOH}/\text{CH}_3\text{OH}$; $\text{CH}_3\text{CHO}/\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$; $\text{H}_5\text{IO}_6/\text{IO}_3^-$; IO_3^-/I_2 ; HOI/I^- , en milieu acide.

Exercice 3

Observe-t-on une réaction, et si oui laquelle,

A. Si l'on plonge

- une lame de fer (Fe) dans une solution de chlorure de zinc $ZnCl_2$?
- une lame de cuivre (Cu) dans une solution de chlorure de potassium KCl ?
- une lame de cadmium (Cd) dans une solution de nitrate d'argent $AgNO_3$?
- une lame d'aluminium (Al) dans une solution de sulfate de cuivre $CuSO_4$?

B. Si l'on met en présence

- du dibrome Br_2 et une solution d'iodure de potassium KI ?
- une solution de chlorure de fer (III) $FeCl_3$ et une solution de chlorure d'étain (II) $SnCl_2$?
- du dichlore Cl_2 et du fer ?

Remarque : Utiliser la table des potentiels standard E°

Exercice 4

A. Exprimer le potentiel correspondant aux demi-équations d'oxydoréduction suivantes.

Donner également les nombres d'oxydation de tous les éléments :

- $2IO_3^- (aq) + 12H^+ (aq) + 10e^- \rightleftharpoons I_2(aq) + 6H_2O(l)$;
- $Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 7H_2O(l)$
- $MnO_2(s) + 4H^+ (aq) + 2e^- \rightleftharpoons Mn^{2+} (aq) + 2H_2O(l)$;
- $Hg^{2+} (aq) + 2e^- \rightleftharpoons Hg(l)$
- $NO_3^- (aq) + 4H^+ (aq) + 3e^- = NO(g) + 2H_2O(l)$

B. Calculer les constantes d'équilibres des réactions suivantes :

- $Cu^{2+} (aq) + 2Ag(s) \rightleftharpoons Cu(s) + 2Ag^+$;
- $2H^+ (aq) + Sn(s) \rightleftharpoons H_2(g) + Sn^{2+} (aq)$
- $2MnO_4^- (aq) + 6H^+ \rightleftharpoons 2Mn^{2+} (aq) + 5/2 O_2(g) + 3H_2O(l)$

Exercice 5

On réalise la pile suivante : $Cr | Cr(NO_3)_3 || AgNO_3 | Ag$

- Donner un schéma de la pile en précisant le sens de circulation des électrons, le sens du courant, la polarité des électrodes et les équations chimiques aux électrodes.
- écrire la réaction globale ayant lieu lorsque la pile débite (fournie du courant).
- Calculer la force électromotrice de cette pile si les concentrations des deux solutions de nitrate de chrome et de nitrate d'argent sont initialement égales à $0,1 \text{ mol} \times L^{-1}$.
- Calculer les concentrations finales en Ag^+ et Cr^{3+} lorsque la pile est utilisée.

Données : $E^\circ (Cr^{3+}/Cr) = -0,74 \text{ V}$; $E^\circ (Ag^+/Ag) = +0,799 \text{ V}$

Exercice 6

On associe par un pont salin une demi-pile obtenue en introduisant une plaque de zinc fraîchement décapée dans $V = 100 \text{ mL}$ d'une solution de sulfate de zinc (II), $Zn^{2+} + SO_4^{2-}$, de concentration $C = 0,10 \text{ mol/L}$ et une demi-pile obtenue en introduisant une tige d'argent dans $V' = 100 \text{ mL}$ d'une solution de nitrate d'argent, $Ag^+ + NO_3^-$, de concentration $C' = 5,0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$. Lors du fonctionnement de cette pile, la masse de l'électrode d'argent augmente alors que celle de l'électrode de zinc diminue. Cette pile fonctionne pendant 5,0 heures en débitant un courant d'intensité considéré comme constante $I = 15 \text{ mA}$.

- Écrire la réaction de fonctionnement de cette pile en précisant le sens d'évolution de ce système.
- Quelle est la quantité d'électricité alors mise en jeu ?
- Quelle est la variation de la masse de l'électrode d'argent pendant cette expérience ?
- Quelle est la variation correspondante de la concentration des ions zinc (II) dans l'autre demi-pile ? Déterminer la concentration finale en ions zinc (II).
- Déterminer la capacité de cette pile.

Donnée : $F = 9,65 \times 10^4 \text{ C} \times \text{mol}^{-1}$.

Exercice7

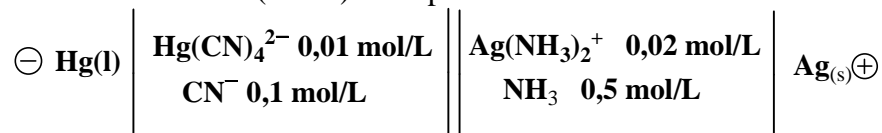
On réalise l'électrolyse de 250 mL d'une solution de chlorure de fer (III), $\text{Fe}^{3+} + 3\text{Cl}^-$, de concentration $C = 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ dans un tube en U avec des électrodes de graphite. On obtient un dégagement de dichlore a une électrode et des ions fer (II) Fe^{2+} a l'autre. L'électrolyse dure 15 minutes, l'intensité du courant électrique qui traverse l'électrolyseur est maintenue constante et égale a 420 mA. La température est égale a 20°C et la pression vaut $p = 1,0 \cdot 10^5 \text{ Pa}$.

1. Ecrire l'équation de la réaction d'électrolyse en précisant le sens d'évolution du système considéré.
2. Quelle est la quantité d'électricité alors mise en jeu ?
3. Quelle est la concentration finale des ions fer (III) ?
4. Quel est le volume de dichlore Cl_2 qui s'est dégagé ?
5. Quelle est la concentration finale des ions chlorure ?

Données : $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$; $F = 96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Exercice 8

Calculer la force électromotrice (f.e.m.) de la pile ci-dessous :



L'activité de $\text{Hg}_{(l)}$ est égale à 1 ($a_{\text{Hg(l)}} = 1$) (L'activité des solides non solubilisés et des liquides non miscibles sont égale à 1 : $a_{\text{B(s)}} = a_{\text{C(l)}} = 1$)

Données :

$$E^\circ(\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}_{(l)}) = + 0,854 \text{ V} ; E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}_{(s)}) = + 0,799 \text{ V}$$

$$\beta_4(\text{Hg(CN)}_4^{2-}) = 10^{41,5} ; \beta_2(\text{Ag(NH}_3)_2^+) = 10^{7,23}$$

Chapitre 6:
Cinétique chimique

Chapitre 6: Cinétique Chimique

Introduction

La cinétique est l'étude de la vitesse des processus chimiques. Celle-ci peut être envisagée à deux niveaux : au niveau macroscopique et au niveau moléculaire. Dans le premier cas, on étudie la vitesse de transformation d'un très grand nombre de molécules prises globalement (Etude mathématique et expérimentale des quantités de matières (bilan macroscopique)) ; on parle de **cinétique formelle**. Dans le second cas, on s'intéresse à la vitesse des processus chimiques au niveau d'une molécule ; c'est l'étude du **mécanisme de la réaction (mécanisme réactionnel)** (Etude de la réaction d'un point de vue microscopique).

Objets et objectifs de la cinétique formelle

- Etudier la **vitesse d'une réaction chimique** qui rend compte de la transformation chimique de réactifs en produits.
- Etudier la dépendance en temps de la concentration des espèces participant à la réaction, ceci grâce à l'**établissement de lois de vitesse** (obtenues par la résolution d'équations différentielles).
- Etudier l'**influence de quelques facteurs** sur la vitesse de réaction (concentration, température).

I. Cinétique formelle

I.1. transformation chimique lente et rapide :

a) on dit sur une évolution de la réaction chimique est rapide si cette évolution se passe directement après le mélange des réactifs, le temps ne dépasse pas une seconde.

b) si l'évolution de la réaction chimique est lente, le temps devient beaucoup plus qu'une seconde, peut arriver à des jours ou des années (oxydation du fer).

I.2. Vitesse moyenne et vitesse instantanée

S'il s'est formé n_1 moles de produit à l'instant t_1 et n_2 à l'instant t_2 , la **vitesse moyenne** ω_m de la réaction est définie par :
$$\omega_m = \frac{n_2 - n_1}{t_2 - t_1}$$

On définit la **vitesse instantanée** ω_i comme étant égale à la valeur de ce rapport quand $(t_2 - t_1)$ tend vers zéro, c'est-à-dire à la dérivée de la quantité de produit par rapport au temps :
$$\omega_i = \frac{dx}{dt}$$

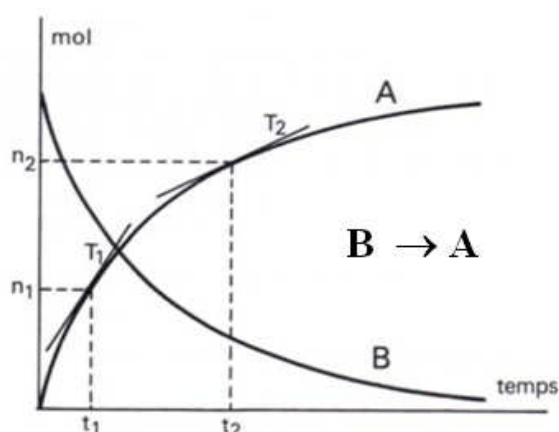
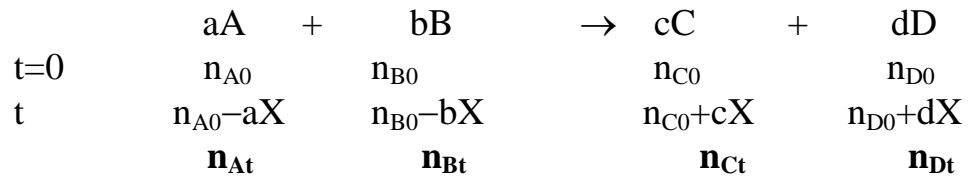


Figure: Variation dans le temps de la quantité formée d'un produit (A) ou de la quantité restante d'un réactif (B) : Le rapport $n_2 - n_1 / t_2 - t_1$ définit la vitesse moyenne de la réaction pendant l'intervalle de temps t_1, t_2 . La vitesse de la réaction à l'instant t_1 et à l'instant t_2 est définie, respectivement, par la pente des deux tangentes T_1 et T_2 à la courbe. Dans le cas de figure, qui est très général, la vitesse diminue progressivement au cours de la réaction. Elle devient évidemment nulle lorsque la réaction est achevée (consommation totale des réactifs).

I.3. Evolution temporelle de l'avancement d'une réaction

Quand le système chimique évolue au cours du temps, les quantités de matière des réactifs diminuent et celles des produits augmentent: l'avancement x de la réaction augmente. D'après le tableau d'avancement



$$n_{At} = n_{A0} - aX \Rightarrow dn_{At} = -a dX \quad ; \quad n_{Bt} = n_{B0} - bX \Rightarrow dn_{Bt} = -b dX \\
 n_{Ct} = n_{C0} + aX \Rightarrow dn_{Ct} = +c dX \quad ; \quad n_{Dt} = n_{D0} + dX \Rightarrow dn_{Dt} = +d dX$$

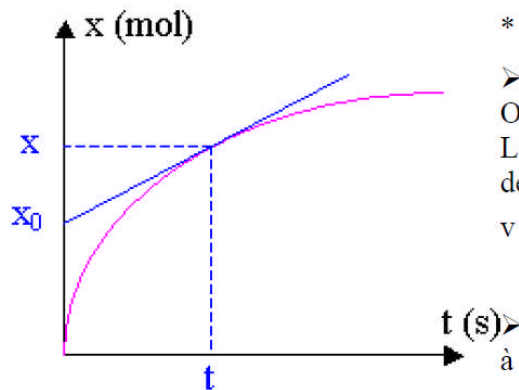
La vitesse d'une réaction est définie comme étant $\omega = dX/dt$

C'est la variation de l'avancement d'une réaction par rapport au temps

La vitesse est exprimée en (mol/temps)

$$\text{vitesse de disparition des réactifs : } \omega = -\frac{1}{a} \times \frac{dn_a}{dt} = -\frac{1}{b} \times \frac{dn_b}{dt}$$

$$\text{vitesse de formation des produits : } \omega = +\frac{1}{c} \times \frac{dn_c}{dt} = +\frac{1}{d} \times \frac{dn_d}{dt}$$



* Méthodes.

➤ Graphiquement:

On trace la tangente à la courbe $x = f(t)$ à la date t choisie. La valeur du rapport dx/dt est égal au coefficient directeur de cette tangente. $dx/dt = (x-x_0)/(t-0)$

$$v = (1/V) dx/dt$$

➤ Par le calcul: Un tableur calcule la vitesse v à partir des valeurs de V , t_i et x_i .

I.4. Vitesse volumique de réaction :

La vitesse volumique de réaction v est égale à la dérivée par rapport au temps de l'avancement de la réaction divisé par le volume total V du mélange réactionnel de la solution.

$$\text{Vitesse volumique de réaction : } v = \frac{\omega}{V} = \frac{1}{V} \times \frac{dx}{dt} \text{ en mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$$

$$v = -\frac{1}{a} \times \frac{dn_a/V}{dt} = -\frac{1}{b} \times \frac{dn_b/V}{dt} = +\frac{1}{c} \times \frac{dn_c/V}{dt} = +\frac{1}{d} \times \frac{dn_d/V}{dt} \\
 \Rightarrow v = -\frac{1}{a} \times \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \times \frac{d[B]}{dt} = +\frac{1}{c} \times \frac{d[C]}{dt} = +\frac{1}{d} \times \frac{d[D]}{dt}$$

Remarque:

- la vitesse volumique de réaction est souvent appelée improprement vitesse de réaction car elle est bien plus utilisée que la vitesse ω classique.
- Le volume V peut être exprimé en m^3 , la vitesse de réaction est alors exprimée en $mol.m^3.s^{-1}$.
- Si la transformation est lente ou très lente la durée peut être exprimée en minute ou en heure. La vitesse de réaction est alors exprimée en $mol.L^{-1}.min^{-1}$ ou en $mol.L^{-1}.h^{-1}$.

I.5. Relation vitesse-concentration

Lors d'une réaction chimique donnée, on cherche une relation empirique (expérimentale), déduite de l'expérience, entre la vitesse de réaction v et les concentrations des réactifs et des produits.

I.5.1. loi de vitesse

D'une façon générale, la vitesse de réaction diminue quand la concentration des réactifs diminue c'est-à-dire au fur et à mesure de l'avancement de la réaction ($t \uparrow \Rightarrow x \uparrow \Rightarrow [\text{Réac}] \downarrow \Rightarrow v \downarrow$)
La loi de vitesse est la relation entre la vitesse et les quantités de réactifs, produits ou autres corps présents dans le système.

en concentration: $v = f([A_i][A_k])$

I.5.2 Ordre d'une réaction $a A + b B \rightarrow c C + d D$

Une réaction admet un ordre si l'expérience montre qu'à une température constante, la vitesse de la réaction peut s'exprimer comme une fonction des concentrations en réactifs du type:

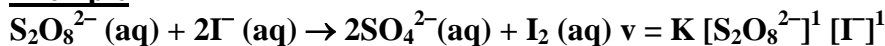
$$v = k [A]^\alpha \times [B]^\beta$$

k étant la constante de vitesse et α , β les ordres partiels par rapport aux **réactifs A et B**. La somme $\alpha + \beta = n$ est l'ordre global de la réaction.

Remarque:

- L'ordre partiel α par rapport au réactif A n'a à priori aucun lien avec le coefficient stoechiométrique de ce réactif **a**.
- Les ordres partiels ne sont pas prévisibles. Ils peuvent être entiers ou fractionnaires, positifs, nuls ou négatifs.

L'ordre est une caractéristique expérimentale. les cas les plus simples sont ceux pour lesquels seuls interviennent les réactifs et qui correspondent à $\alpha = 0, 1, 2$, pour lesquels on peut aisément exprimer l'avancement (ou autre variable) en fonction du temps.

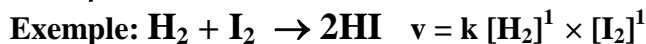
Exemple

Ordre partiel 1 par rapport à $S_2O_8^{2-}$ et 1 par rapport I^- ; ordre global égale à 2

Loi de Van't Hoff

Dans un nombre très limité de cas on constate que l'ordre partiel est égal à la valeur du coefficient stoechiométrique, soit pour la réaction: $a A + b B \rightarrow c C + d D$

$$\alpha = a, \beta = b \text{ d'ou } v = k [A]^\alpha \times [B]^\beta = k [A]^a \times [B]^b$$

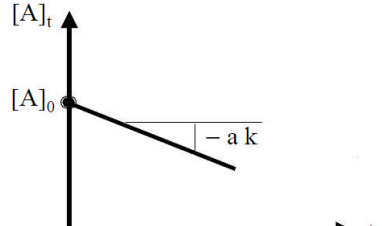


Ces réaction qui suivent la loi de van't Hoff sont dite des réactions d'ordre simple, on va voir qu'il s'agit alors de réactions élémentaires.

A. Réaction d'ordre zéro par rapport à un réactif

Loi de vitesse: $v = k [A]^0$ avec **k en mol.L⁻¹.s⁻¹** pour une réaction d'ordre zéro.

En utilisant la définition de la vitesse de réaction, on obtient une équation différentielle:

$v = -\frac{1}{a} \times \frac{d[A]}{dt} = k [A]^0 = k$ <p>Résolution: $d[A] = -a k dt$</p> $\Rightarrow \int_{[A]_0}^{[A]_t} d[A] = -a k \int_0^t dt$ $\Rightarrow (1) [A]_t = [A]_0 - a k t$	<p style="text-align: center;">Représentation graphique</p> <p>$[A]_t = f(t)$ est une droite de pente $- a k$</p> 
--	---

- **Temps de demi-réaction (ou de demi-vie)**

Le temps de demi-réaction (ou demi-vie) est le temps après lequel la concentration du réactif A est devenue égale à la moitié de sa valeur initiale.

$[A]_{t_{1/2}} = \frac{[A]_0}{2}$ la relation (1) devient $\frac{[A]_0}{2} = a k t_{1/2} \Rightarrow t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2 a k}$
 Le temps de demi-réaction est dépendant de la concentration initiale

B. Réaction d'ordre un par rapport à un réactif

Réaction: $a A \rightarrow P$

Loi de vitesse: $v = k [A]$ avec k en s^{-1} pour une réaction du **premier ordre**

En utilisant la définition de la vitesse de réaction, on obtient une équation différentielle:

$$v = -\frac{1}{a} \times \frac{d[A]}{dt} = k [A]$$

Résolution: $\frac{d[A]}{[A]} = -a k dt \Rightarrow \int_{[A]_0}^{[A]_t} \frac{d[A]}{[A]} = -a k \int_0^t dt$

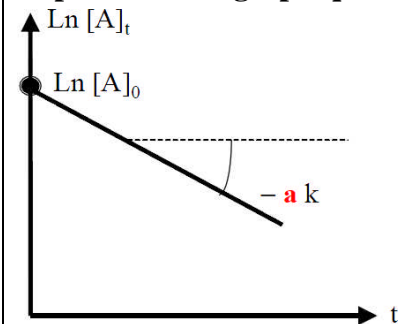
(1) $\text{Ln} \frac{[A]_t}{[A]_0} = -a k t \Rightarrow [A]_t = [A]_0 e^{-akt}$ (2)

On peut choisir de représenter graphiquement $\text{Ln}[A]$ en fonction de t (on obtiendra une droite dont la pente sera $-a k$) ou alors $[A]$ en fonction t ($[A]$ variera exponentiellement).

On peut aussi tracer $\text{Ln} \frac{[A]_0}{[A]_t}$ en fonction de t . On aura alors une droite passant par l'origine et de pente $a k$ car

$$\text{Ln} \frac{[A]_0}{[A]_t} = a k t.$$

Représentation graphique



• **Temps de demi-réaction (ou de demi-vie)**

Le temps de demi-réaction (ou demi-vie) est le temps après lequel la concentration du réactif A est devenue égale à la moitié de sa valeur initiale.

$[A]_{t_{1/2}} = \frac{[A]_0}{2}$ la relation (1) devient $\text{Ln} \frac{[A]_0/2}{[A]_0} = -a k t \Rightarrow t_{1/2} = \frac{\text{Ln}2}{a k}$

Exemple: Désintégrations radioactives

On peut faire une analogie entre les lois de désintégration radioactives et les vitesse de réaction du premier ordre (voir cours sur la radioactivité).

$$N = N_0 \exp (-\lambda (t - t_0)) \text{ avec } T = \frac{\text{Ln}2}{\lambda}$$

La période T d'une espèce radioactive (ou temps de demi-vie) est similaire au temps de demi-réaction d'une réaction du **1er ordre**.

C. Réaction d'ordre 2 par rapport à un réactif

Réaction: $a A \rightarrow P$

Loi de vitesse: $v = k [A]^2$ avec k en $L \cdot \text{mol}^{-1} \cdot s^{-1}$ pour une réaction du **deuxième ordre**

En utilisant la définition de la vitesse de réaction, on obtient une équation différentielle:

$$v = -\frac{1}{a} \times \frac{d[A]}{dt} = k [A]^2$$

$$\text{Résolution: } \frac{d[A]}{[A]^2} = -a k dt \Rightarrow \int_{[A]_0}^{[A]_t} \frac{d[A]}{[A]^2} = -a k \int_0^t dt$$

$$-\frac{1}{[A]_t} + \frac{1}{[A]_0} = -a k t \Rightarrow \frac{1}{[A]_t} = \frac{1}{[A]_0} + a k t \quad (1)$$

D. Réaction d'ordre 2 par rapport à deux réactif en condition stoechiométrique



Loi de vitesse: $v = k [A]^1 [B]^1$ avec k en $L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$ pour une réaction du **deuxième ordre**

Condition stoechiométrique: $\frac{[A]_0}{a} = \frac{[B]_0}{b} \Rightarrow \frac{[A]_t}{a} = \frac{[B]_t}{b} \Rightarrow [B]_t = \frac{b}{a} [A]_t$

En utilisant la définition de la vitesse de réaction, on obtient une équation différentielle:

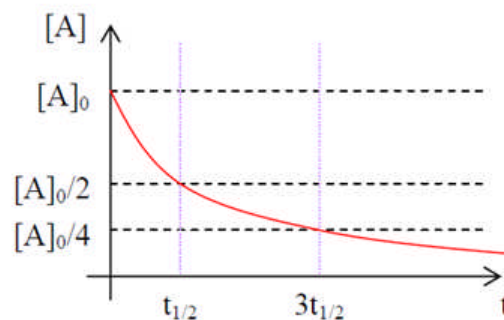
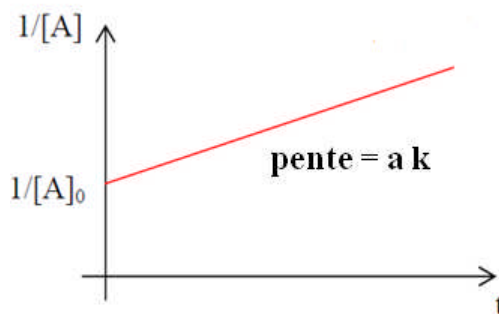
$$v = -\frac{1}{a} \times \frac{d[A]}{dt} = k [A]^1 [B]^1 = k [A] \left(\frac{b}{a} [A]\right) = \frac{b}{a} k [A]^2 = k' [A]^2 \text{ avec } k' = \frac{b}{a} k$$

$$\text{Résolution: } \frac{d[A]}{[A]^2} = -k' dt \Rightarrow \int_{[A]_0}^{[A]_t} \frac{d[A]}{[A]^2} = -a k' \int_0^t dt$$

$$-\frac{1}{[A]_t} + \frac{1}{[A]_0} = -a k' t \Rightarrow \frac{1}{[A]_t} = \frac{1}{[A]_0} + a k' t \quad (1)$$

ou encore $[A]_t = \frac{[A]_0}{a k [A]_0 t + 1}$

Représentation graphique



• **Temps de demi-réaction (ou de demi-vie)**

Le temps de demi-réaction (ou demi-vie) est le temps après lequel la concentration du réactif A est devenue égale à la moitié de sa valeur initiale.

$$[A]_{t_{1/2}} = \frac{[A]_0}{2} \text{ la relation (1) devient } \frac{1}{\frac{[A]_0}{2}} = \frac{1}{[A]_0} + a k' t_{1/2}$$

$$\Rightarrow \frac{2}{[A]_0} = \frac{1}{[A]_0} + a k' t_{1/2} \Rightarrow t_{1/2} = \frac{1}{a k [A]_0}$$

le temps de demi-réaction est fonction de la concentration $[A]_0$. La constante de vitesse k s'exprime en $L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$.

E. Réaction d'ordre 2 par rapport à deux réactif en condition non stoechiométrique

Réaction: $a A + b B \rightarrow P$

Loi de vitesse: $v = k [A]^1 [B]^1$ avec k en $L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$ pour une réaction du **deuxième ordre**
 Soit x la variation de la concentration à l'instant t . Les concentrations de **A** et de **B** au temps t s'exprime en fonction de la concentration initiales et de x :

$$[A] = [A]_0 - a x \text{ et } [B] = [B]_0 - b x$$

Pour $a = b = 1$ (cas simple), on a : $[A] = [A]_0 - x$ et $[B] = [B]_0 - x$

Vitesse de réaction : $v = -\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = \frac{dx}{dt} = k [A] [B] = k ([A]_0 - x) ([B]_0 - x)$

on pose $[A]_0 = a_0$ et $[B]_0 = B_0$

Equation différentielle: $\frac{dx}{(a_0 - x)(b_0 - x)} = k dt$

Résolution : On commence par décomposer le terme : $\frac{1}{(a_0 - x)(b_0 - x)}$

$$\frac{1}{(a_0 - x)(b_0 - x)} = \frac{G}{(a_0 - x)} + \frac{H}{(b_0 - x)} = \frac{-(G+H)x + G b_0 + H a_0}{(a_0 - x)(b_0 - x)}$$

Par identification on a:

$H = -G$ et $G = \frac{1}{b_0 - a_0}$; On peut donc maintenant intégrer l'équation différentielle:

$$\int \frac{dx}{(a_0 - x)(b_0 - x)} = \int k dt$$

$$\Rightarrow \frac{1}{b_0 - a_0} \int_0^x \frac{dx}{(a_0 - x)} - \frac{1}{b_0 - a_0} \int_0^x \frac{dx}{(b_0 - x)} = k \int_0^t dt$$

$$\Rightarrow \frac{1}{b_0 - a_0} \text{Ln} \frac{b_0 - x}{a_0 - x} - \frac{1}{b_0 - a_0} \text{Ln} \frac{b_0}{a_0} = k t$$

et donc $\frac{1}{b_0 - a_0} \text{Ln} \frac{a_0(b_0 - x)}{b_0(a_0 - x)} = k t$

$$\frac{1}{[B]_0 - [A]_0} \text{Ln} \frac{[A]_0[B]}{[B]_0[A]} = k t$$

Pour $a \neq b$ on aurait obtenu : $\frac{1}{a [B]_0 - b [A]_0} \text{Ln} \frac{[A]_0[B]}{[B]_0[A]} = k t$

• **Temps de demi-réaction (ou de demi-vie)**

1. Si nous somme en quantité stoechiométrique $t_{1/2}$ correspond à :

$$[B] = [B]_0 / 2 \text{ et } [A] = [A]_0 / 2.$$

2. En quantité non stoechiométrique, $t_{1/2}$ correspond à la consommation de la moitié

de la quantité du composé qui est en défaut $\frac{[B]}{b} < \frac{[A]}{a}$

$$\Rightarrow [B] = [B]_0 / 2 \text{ et } [A] = [A]_0 - a \frac{[B]_0}{2}$$

I.6.Détermination expérimentale de l'ordre d'une réaction**1. Détermination de l'ordre global d'une réaction****A. Avec un réactif : Méthode intégrale. Méthode des essais successifs**

On teste successivement les expressions intégrées obtenues à l'étude formelle.

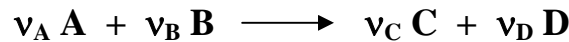
Exemples:

*Si $\ln[A]/[A]_0$ varie linéairement avec t, la réaction est du premier ordre par rapport à A.

*Si $1/[A]$ varie linéairement avec t, la réaction est du 2^{ème} ordre par rapport au réactif A.

B. Avec deux réactifs : Méthode des proportions stœchiométrique

Soit la réaction ci-dessous :



$$v = K [A]^\alpha \times [B]^\beta$$

Si les réactifs A et B sont en proportion stœchiométrique on a donc : $\frac{[A]}{\nu_A} = \frac{[B]}{\nu_B}$

$$v = K [A]^\alpha \times \left(\frac{\nu_B}{\nu_A} \times [A]\right)^\beta = K \times \left(\frac{\nu_B}{\nu_A}\right)^\beta [A]^{\alpha+\beta} \Rightarrow$$

Puis nous résolvons l'équation : $v = -\frac{1}{\nu_A} \times \frac{d[A]}{dt} K' [A]^{\alpha+\beta}$ avec $K' = K \times \left(\frac{\nu_B}{\nu_A}\right)^\beta$

2. Détermination des ordre partiels :**Dégénérescence de l'ordre d'une réaction:**

Soit la réaction : $a A + b B \rightarrow c C + d D$

admettant la loi de vitesse $v = k. [A]^\alpha. [B]^\beta$ Avec l'ordre global $n = \alpha + \beta$. Dans certaines conditions expérimentales, la concentration d'un des deux réactifs, B par exemple, peut rester constante ou quasiment constante au cours du temps.

C'est le cas si un grand excès du réactif B par rapport au réactif A est introduit initialement.

Le réactif B peut aussi être régénéré *in situ* au cours du temps à l'aide d'une deuxième réaction instantanée.

Si la quantité du réactif B n'est pas ou peu modifiée par la réaction étudiée, il vient :

$$[B] \approx [B]_0 \approx \text{cte} \text{ et } v = k. [A]^\alpha. [B]^\beta = k'. [A]^\alpha \text{ avec } k' \text{ la constante apparente : } k' = k. [B]^\beta.$$

L'ordre global apparent de la réaction se réduit à la seule valeur $n' = \alpha$. On dit qu'il y a **dégénérescence de l'ordre global** de la réaction (La dégénérescence correspond à une diminution de l'ordre global de la réaction).

Expérimentalement, la méthode de dégénérescence de l'ordre est couramment utilisée pour déterminer les ordres partiels. Par une première étude, on détermine l'ordre partiel α par rapport au réactif A et la constante apparente k' . Puis on recommence l'expérience avec une quantité initiale du réactif B différente. La détermination de la nouvelle valeur de k' permet de déduire la valeur de l'ordre partiel β par rapport au réactif B.

$$v = k [A]^\alpha [B]^\beta \xrightarrow{[B]_0 \gg [A]_0} v = \left(k [B]_0^\beta\right) [A]^\alpha \quad k_{obs} = k_{apparent} = k [B]_0^\beta$$

Le constante de vitesse observée est une constante de vitesse apparente.

Exemple de dégénérescence: réaction d'ordre global 2 et d'ordre partiel 1 par rapport aux réactifs A et B: $v = k [A] [B]$

Si $[B]_0 \gg [A]_0 \Rightarrow [B]_t \approx [B]_0 \quad v = k [A] [B]_0 = k' [A]$ avec $k' = k [B]_0$, Dans ces conditions, la réaction devient du 1er ordre.

La dégénérescence correspond à une diminution de l'ordre global de la réaction.

I.7. Influence de la température

Celle-ci est un facteur très important ; en cinétique une variation de + 10 °C peut entraîner une multiplication par 2 voire par 3 de la vitesse. La vitesse de réaction est quasi presque toujours, une fonction croissante de la température.

Conséquence : on peut bloquer cinétiquement une réaction par un refroidissement. Dans le domaine agroalimentaire ce procédé est très utilisé pour la conservation des aliments.

Loi d'Arrhénius

Des expériences menées à des températures différentes ont conduit Arrhénius a posé la loi empirique suivante :

$$\text{(loi d'Arrhénius)} \quad k = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (1)$$

E_a : énergie d'activation ($\text{J}\times\text{mol}^{-1}$)

A :facteur pré exponentiel constante indépendante de la température (**même unité que k**)

R : constante des gaz parfaits ($8,3143 \text{ J}\times\text{K}^{-1}\times\text{mol}^{-1}$)

T : température exprimée en kelvin

A et E_a sont des constantes caractéristiques d'une réaction donnée.

Mesure de l'énergie d'activation

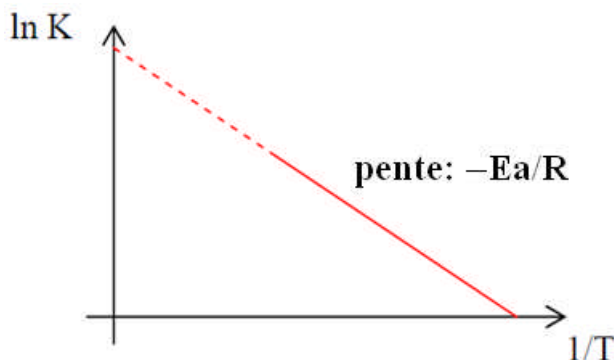
Le relation (1) donne : $\ln k = \frac{-E_a}{RT} + \ln A$ (2)

- **E_a** représente l'énergie minimale que les réactifs doivent impérativement avoir, pour que la réaction chimique puisse avoir lieu. **E_a** est une grandeur toujours positive. Elle s'exprime en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Dans un intervalle de température pas trop important **E_a** sera considéré constant. (En réalité E_a dépend de T.) Une réaction possible d'un point de vue thermodynamique, ne peut pas avoir lieu si on ne lui fournit pas, ce minimum d'énergie **E_a** (chaleur, radiation UV, ...) absolument nécessaire pour que la réaction ait lieu.
- **A** constante pré-exponentielle est aussi appelée facteur de fréquence. A est lié à la probabilité des chocs stériquement favorables entre les réactifs, on considérera que c'est une constante quasi indépendante de la température dans un intervalle de température pas trop important et qui est caractéristique de la réaction considérée. (En réalité A dépend de T).

Remarque: A et E_a sont toujours positifs

d'ou le principe de la détermination de E_a et de A:

d'où le principe de la détermination de E_a et de A :



Deux valeurs k_1 et k_2 du coefficient de vitesse à deux températures T_1 et T_2 permettent de déterminer l'énergie d'activation:

$$\left. \begin{array}{l} k_1 = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT_1}\right) \\ k_2 = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT_2}\right) \end{array} \right\} \frac{k_1}{k_2} = \exp\left(\frac{-E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)\right) \Leftrightarrow \ln \frac{k_1}{k_2} = \frac{E_a}{R} \cdot \frac{T_1 - T_2}{T_1 T_2}$$

On détermine ensuite la valeur du facteur pré-exponentiel

donc $E_a = R \cdot \frac{T_1 T_2}{T_1 - T_2} \ln \frac{k_1}{k_2}$

$$A = \frac{k_1}{\exp\left(\frac{-E_a}{RT_1}\right)} = \frac{k_2}{\exp\left(\frac{-E_a}{RT_2}\right)}$$

II. MÉCANISME RÉACTIONNEL

L'équation-bilan d'une réaction chimique est une description macroscopique de la transformation de la matière. Elle repose sur le principe de conservation des éléments chimiques.

Au contraire le mécanisme réactionnel décrit la réalité microscopique en indiquant les transformations se produisant à l'échelle moléculaire.

Contrairement au bilan macroscopique que constitue l'équation-bilan, le **mécanisme réactionnel** de la réaction décrit la réalité microscopique en indiquant les transformations se produisant à l'échelle moléculaire. Ces transformations sont souvent minimes, mettant en jeu peu d'entités chimiques. Elles se produisent en plusieurs étapes, appelés **actes élémentaires**. Le mécanisme réactionnel décrit les diverses étapes du processus microscopique dont la superposition conduit à retrouver l'équation-bilan de la réaction chimique.

7.1. Acte élémentaire

On appelle acte élémentaire, une réaction se produisant en une seule étape au niveau moléculaire. Cet acte traduit la réalité microscopique de la transformation chimique. Au cours d'un acte élémentaire, on observe toujours une faible réorganisation de la matière, à savoir la formation et (ou) la rupture d'une liaison chimique entre les atomes des espèces réagissant.

7.2. Molécularité d'un acte élémentaire

On appelle **molécularité** d'un acte élémentaire le nombre d'entités chimiques réactives mises en jeu. Ce nombre est toujours faible : 1 (acte unimoléculaire), 2 (acte bimoléculaire), rarement 3 (acte trimoléculaire). En effet, pour qu'un acte élémentaire puisse se produire, il faut qu'il y ait rencontre (ou choc) entre ces entités chimiques et que ce choc soit efficace (suffisamment énergétique, dans de bonnes conditions géométriques...). Plus il y a d'entités chimiques mises en jeu et moins le choc constitue un événement probable.

7.3. Ordre d'un acte élémentaire. Règle de Van't Hoff

L'équation d'un acte élémentaire traduit la réalité microscopique de la transformation.

Les coefficients de cette équation sont toujours des nombres entiers uniques.

Les actes élémentaires admettent toujours des ordres entiers en suivant la règle de Van't Hoff selon laquelle les ordres partiels sont égaux aux coefficients stoechiométriques et l'ordre global est égal à la molécularité.

Remarque : si un acte élémentaire obéit à la règle de Van't Hoff, la réciproque n'est pas toujours vraie. Une réaction semblant suivre la règle de Van't Hoff n'est pas obligatoirement un acte élémentaire.

12. LA CATALYSE

La catalyse est classée parmi les facteurs cinétiques influant sur la vitesse d'une transformation chimique. On peut accélérer la vitesse d'une réaction en utilisant une substance appelée catalyseur. On distingue la catalyse homogène et la catalyse hétérogène. La catalyse peut être sélective.

12.1. Définitions

Pour une transformation chimique donnée, on appelle catalyseur toute substance qui, ajoutée aux réactifs, accélère la vitesse de la réaction sans en modifier le bilan (état initial et état final inchangés) et sans que cette substance soit modifiée de manière permanente.

On ne peut catalyser que des réactions thermodynamiquement possibles. Le catalyseur ne subissant pas de modification durable, il est régénéré en fin de réaction. Une faible quantité de catalyseur est souvent suffisante.

Suivant que le catalyseur se trouve ou non dans la même phase que les réactifs, on utilisera le terme de **catalyse homogène** (réactifs + catalyseur dans la même phase liquide ou gazeuse) ou de **catalyse hétérogène** (le plus souvent catalyseur solide en contact avec un fluide contenant les réactifs).

12.2. La catalyse homogène

Dans ce type de catalyse, le catalyseur appartient à la même phase que les réactifs.

Exemple de catalyses homogènes : on peut citer la catalyse acido-basique (réaction d'estérification catalysée par H_2SO_4), la catalyse redox (oxydation des ions iodure I^- par les ions peroxodisulfate $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ en présence d'ions Fe^{2+}), la catalyse enzymatique.

La catalyse enzymatique est présente dans les réactions biologiques. Le catalyseur est alors une protéine appelée enzyme. Un enzyme possède des propriétés catalytiques d'une grande spécificité. Son action est due à la présence d'une partie bien précise de la molécule appelée site actif.

12.3. La catalyse hétérogène

Il s'agit le plus souvent d'un catalyseur solide en contact avec un fluide, liquide ou gaz, contenant les réactifs. L'activité du catalyseur n'est plus liée à sa concentration, mais à sa surface, ou plus précisément à l'interface catalyseur solide-fluide.

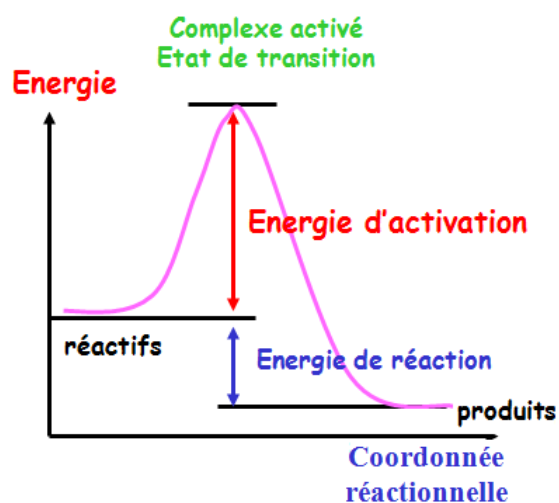
Plus la surface de contact est grande et meilleure sera l'activité. On emploie donc des catalyseurs finement divisés ou poreux. Cette surface peut être activée par un traitement approprié.

Cependant, avec l'usage, l'activité du catalyseur diminue. On parle de vieillissement du catalyseur.

12.4. Catalyseurs

- ✚ Un **catalyseur** est un corps qui **accélère une réaction chimique spontanée** sans subir lui-même de modifications *permanentes*. L'action d'un catalyseur sur une réaction constitue une catalyse de cette réaction.
- ✚ Lorsque le catalyseur appartient à la même phase que les réactifs, la catalyse est dite *homogène*. Lorsque le catalyseur appartient à une phase différente de celle des réactifs, la catalyse est dite *hétérogène*.

12.5. Profile énergétique d'un acte élémentaire



⚡ La **coordonnée de réaction (C.R.)** est une grandeur qui traduit la progression de la réaction entre l'état initial et l'état final, il peut s'agir d'une distance interatomique, d'un angle ou de tout autre paramètre géométrique.

⚡ Le maximum énergétique est appelé **complexe activé, C.A.,** ou **état de transition.** Il correspond à un arrangement spatial des atomes intermédiaire entre les réactifs et les produits. On ne peut qu'émettre des hypothèses sur ce complexe activé, car ce n'est pas une espèce isolable ou détectable au cours du mécanisme.

13. Approximation de l'état quasi-stationnaire (AEQS) de Bodenstein

Dans le cas général où le passage des réactifs aux produits se fait au cours d'une succession de transformations où sont formés des produits intermédiaires, la résolution rigoureuse des équations différentielles est compliquée, voire impossible (sinon numériquement).

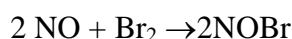
On utilise alors une approximation proposée initialement par Bodenstein, dite **approximation de l'état quasi-stationnaire**, selon laquelle la concentration d'un **composé intermédiaire I**, restant toujours très faible devant celles des réactifs et des produits, est quasi-stationnaire :

$$\frac{d[I]}{dt} \approx 0$$

Exercice

Exercice 1

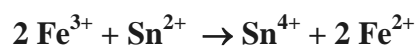
On considère la réaction :



- On constate que si l'on double la concentration des deux réactifs, la vitesse de réaction est multipliée par un facteur 8 ; si l'on double uniquement la concentration en Br_2 , la vitesse est multiplié » par un facteur 2. Quels sont les ordres partiels de la réaction par rapport à l'oxyde d'azote NO et au dibrome Br_2 ? Quel est l'ordre global ?
- Comment ramener l'étude de cette de cette réaction à celle d'une réaction d'ordre 2 ?
- Si l'on opère en présence d'un grand excès d'oxyde d'azote NO, comment varie le temps de demi-réaction en fonction de la concentration ?

Exercice 2

Soit la réaction suivante :

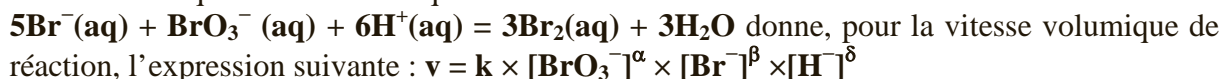


La loi de vitesse est de la forme : $v = \frac{d[\text{Sn}^{4+}]}{dt} = k [\text{Fe}^{3+}]^\alpha \times [\text{Sn}^{2+}]^\beta$

- On opère avec un large excès de Fe^{3+} . On constate alors que le temps de demi-réaction concernant la disparition des ions Sn^{2+} est indépendant de leurs concentration initiale. Quelle est la valeur de β ? Justifier.
- On réalise des mélanges stoechiométrique de différentes concentrations C_0 en ions Sn^{2+} . On constate que le temps de demi-réaction dépend de C_0 . Etablir une relation liant $t_{1/2}$, C_0 et α . Déterminer α , sachant que $t_{1/2}$ est divisé par quatre lorsque C_0 est multiplié par deux.

Exercice 3

L'étude cinétique de la réaction quasi-totale :



On se propose de déterminer les ordres partiels a, b et c à partir de différentes expériences (les ordres initiaux seront supposés identiques aux ordres courants).

Une première étude avec des expériences faites à 0 °C montre que l'ordre de la réaction par rapport aux ions bromate BrO_3^- est de 1.

Une deuxième étude avec d'autres expériences, faites à la même température, 0 °C, avec $[\text{BrO}_3^-]_0 = 0,136 \text{ mol} \times \text{L}^{-1}$, ont donné les résultats suivants :

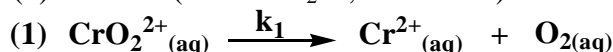
	$[\text{Br}^-]_0 \text{ (mol} \times \text{L}^{-1})$	$[\text{H}^+]_0 \text{ (mol} \times \text{L}^{-1})$	Vitesse initiale $v_0 \text{ (mol} \times \text{L}^{-1} \times \text{s}^{-1})$
Expérience 1	0,108	0,100	$4,08 \times 10^{-5}$
Expérience 2	0,143	0,100	$5,41 \times 10^{-5}$
Expérience 3	0,108	0,120	$5,88 \times 10^{-5}$

Déterminez :

1. L'ordre initial par rapport aux ions bromure et l'ordre initial par rapport aux ions H^+ .
2. La constante de vitesse k à 0 °C.

Exercice 4

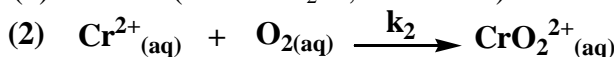
1) Dans une première expérience on réalise dans les conditions appropriées, une étude cinétique de la réaction (1) suivante (solvant H_2O ; $T = 298 \text{ K}$) :



La réaction a pour constante de vitesse $k_1 = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. À l'instant $t_1 = 10^3 \text{ s}$ la concentration

en ion CrO_2^{2+} est : $[\text{CrO}_2^{2+}]_1 = 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$. Quel est l'ordre de cette réaction ?

- 2) Calculer la concentration initiale en CrO_2^{2+} ?
- 3) Déterminer le temps de demi-réaction $\tau_{1/2}$, en secondes, pour la réaction (1).
- 4) Dans une deuxième expérience on effectue, dans les conditions appropriées, l'étude cinétique de la réaction (2) suivante (solvant H_2O ; $T = 298 \text{ K}$) :

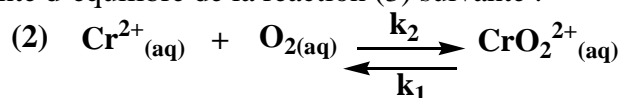


Les conditions initiales sont : $[\text{Cr}^{2+}]_0 = [\text{O}_2]_0 = 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$.

La réaction, a pour constante de vitesse $k_2 = 1,6 \cdot 10^8 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$.

Déterminer l'ordre global de cette réaction, ainsi que son temps de demi-réaction $\tau_{1/2}$, en secondes.

5) En supposant que les ordres partiels en Cr^{2+} et O_2 sont identique pour la réaction (2), déterminer la constante d'équilibre de la réaction (3) suivante :



Astuce : à l'équilibre $v_1 = v_2$

Exercice 5

À 280 °C, le chlorure de sulfuryle SO_2Cl_2 se dissocie totalement selon la réaction :



Des résultats expérimentaux montrent que la loi cinétique est d'ordre 1. Les temps de demi-réaction obtenus pour deux températures d'étude sont les suivants : $(t_{1/2})_1 = 187,00 \text{ min}$ à $\theta_1 = 280^\circ\text{C}$ et $(t_{1/2})_2 = 4,21 \text{ min}$ à $\theta_2 = 330^\circ\text{C}$. Calculez l'énergie d'activation E_a de la réaction en admettant que E_a est constante dans le domaine de température étudié. Calculer ensuite le facteur de fréquence (pré-exponentiel) A. **Donnée** : $R = 8,314 \text{ J} \times \text{K}^{-1} \times \text{mol}^{-1}$.

Exercice 6

Si la présence d'un catalyseur permet de réduire de $50 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ à $35 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ l'énergie d'activation d'une transformation, réalisée à $500 \text{ }^\circ\text{C}$,

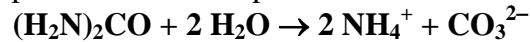
a) par quel facteur sa vitesse se trouve-t-elle multipliée ? (on suppose que tous les autres facteurs de la vitesse de réaction restent inchangés) ;

b) à quelle température la réaction catalysée s'effectuerait-elle à la même vitesse que la réaction non catalysée à $500 \text{ }^\circ\text{C}$?

Quel intérêt peut-on trouver à opérer avec le catalyseur ?

Exercice 7

En solution aqueuse, l'urée est susceptible de se décomposer en carbonate d'ammonium selon la réaction :



1) Exprimer la vitesse de la réaction. Indiquer par des lettres p et q les ordres partiels de réaction.

2) En solution diluée, la constante (apparente) de vitesse de la réaction à $T_1 = 350 \text{ K}$ est $k_1 = 4 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. Justifier, à l'aide de deux arguments, l'ordre 1 de la réaction.

3) Exprimer la loi de vitesse effective de la réaction, c'est-à-dire la loi de variation de la concentration C_t de l'urée.

4) Calculer t_1 la durée nécessaire pour décomposer 80% de l'urée à $T_1 = 350 \text{ K}$.

5) Exprimer k la constante de vitesse de la réaction en fonction de l'énergie d'activation E_a et du facteur de fréquence A .

6) L'énergie d'activation de la réaction est $E_a = 166 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. En supposant cette grandeur indépendante de la température, calculer k_2 la constante de vitesse de la réaction à $T_2 = 300 \text{ K}$ et t_2 la durée nécessaire pour décomposer 80% de l'urée à cette température.

7) En présence de l'enzyme uréase, la constante de vitesse de décomposition de l'urée à $T_2 = 300 \text{ K}$ devient $k'_2 = 3 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$. Quel est le rôle de l'uréase dans la réaction ?

8) Donner l'expression de l'énergie d'activation E_a' en présence d'uréase. On considère que le facteur de fréquence de la réaction est le même qu'en absence d'uréase. Calculer la valeur de E_a' .

Donnée : $R = 8,3 \text{ J} \times \text{K}^{-1} \times \text{mol}^{-1}$

Annexes

Annexes

Conductivités molaires ioniques limites de quelques ions à 25 °C

Cations

Ion	H₃O⁺	Li⁺	Na⁺	K⁺	NH₄⁺	Ag⁺	CH₃NH₃⁺
λ° (mS×m²×mol⁻¹)	35,0	3,86	5,01	7,35	7,34	6,19	5,87
Ion	Ca²⁺	Ba²⁺	Zn²⁺	Fe²⁺	Pb²⁺	Al³⁺	Fe³⁺
λ° (mS×m²×mol⁻¹)	11,90	12,74	10,56	10,70	14,20	18,90	20,40

Anions

Ion	HO⁻	F⁻	Cl⁻	Br⁻	I⁻	NO₃⁻
λ° (mS×m²×mol⁻¹)	19,9	5,54	7,63	7,81	7,70	7,14
Ion	IO₃⁻	CN⁻	MnO⁻	HCO₂⁻	CH₃CO₂⁻	C₂H₅CO₂⁻
λ° (mS×m²×mol⁻¹)	4,05	7,80	6,10	5,46	4,09	3,58
Ion	CrO₄²⁻	CO₃²⁻	SO₄²⁻	PO₄³⁻		
λ° (mS×m²×mol⁻¹)	17,0	13,86	16,0	27,84		

Conductivité molaire ionique équivalente limite $\lambda_{\left(\frac{1}{z_i} M^{z_i+}\right)}^0$ de quelques ions
(Conductivité pour une mole de charge)

Ion	λ° (mS×m²×mol⁻¹)	Ion	λ° (mS×m²×mol⁻¹)
H₃O⁺	35,0	HO⁻	19,9
Na⁺	5,01	Cl⁻	7,63
K⁺	7,35	NO₃⁻	7,14
Ca²⁺	5,95	CrO₄²⁻	8,50
Zn²⁺	5,28	CO₃²⁻	6,93
Al³⁺	9,45	SO₄²⁻	8,00
Fe³⁺	6,80	PO₄³⁻	9,28

$$\lambda_{\left(\frac{1}{z_i} M^{z_i+}\right)}^0 = \frac{\lambda_{M^{z_i+}}^0}{|z_i|}$$

Constantes d'acidité de couples acide-base à 25° C

Couple acide/base	Structure	pK _a	K _a
ammoniac / ion amidure	NH ₃ / NH ₂ ⁻	33,0	1,0 × 10 ⁻³³
éthanol / ion éthanolate	C ₂ H ₅ OH / C ₂ H ₅ O ⁻	15,9	1,3 × 10 ⁻¹⁶
eau / ion hydroxyde	H ₂ O / HO ⁻	14,0	1,0 × 10 ⁻¹⁴
Ion hydrogénosulfure / ion sulfure	HS ⁻ / S ²⁻	12,9	1,2 · 10 ⁻¹³
ion hydrogénophosphate / ion phosphate	HPO ₄ ²⁻ / PO ₄ ³⁻	12,4	4,0 × 10 ⁻¹³
ion diméthylammonium / diméthylamine	(CH ₃) ₂ NH ₂ ⁺ / (CH ₃) ₂ NH	11,0	1,0 × 10 ⁻¹¹
ion méthylammonium / méthylamine	CH ₃ NH ₃ ⁺ / CH ₃ NH ₂	10,7	2,0 × 10 ⁻¹¹
ion hydrogencarbonate / ion carbonate	HCO ₃ ⁻ / CO ₃ ²⁻	10,3	5,0 × 10 ⁻¹¹
phénol / ion phénolate	C ₆ H ₅ OH / C ₆ H ₅ O ⁻	10,0	1,0 × 10 ⁻¹⁰
ion triméthylammonium / triméthylamine	(CH ₃) ₃ NH ⁺ / (CH ₃) ₃ N	9,90	1,0 × 10 ⁻¹⁰
ion ammonium / ammoniac	NH ₄ ⁺ / NH ₃	9,20	6,3 × 10 ⁻¹⁰
acide borique / ion borate	H ₃ BO ₃ / H ₂ BO ₃ ⁻	9,20	6,3 × 10 ⁻¹⁰
acide hypobromeux / ion hypobromite	BrOH / BrO ⁻	8,7	
acide hypochloreux / ion hypochlorite	HClO / ClO ⁻	7,30	5,0 × 10 ⁻⁸
ion dihydrogénophosphate / ion hydrogénophosphate	H ₂ PO ₄ ⁻ / HPO ₄ ²⁻	7,20	6,3 × 10 ⁻⁸
ion hydrogénosulfite / ion sulfite	HSO ₃ ⁻ / SO ₃ ²⁻	7,20	6,3 × 10 ⁻⁸
acide sulfhydrique / ion hydrogénosulfure	H ₂ S / HS ⁻	7	1,0 × 10 ⁻⁷
dioxyde de carbone / ion hydrogencarbonate	H ₂ CO ₃ (CO ₂ , H ₂ O) / HCO ₃ ⁻	6,35	4,5 × 10 ⁻⁷
ion hydroxylammonium / hydroxylamine	NH ₃ OH ⁺ / NH ₂ OH	6,00	1,0 × 10 ⁻⁶
acide propanoïque / ion propanoate	C ₂ H ₅ COOH / C ₂ H ₅ COO ⁻	4,87	1,3 × 10 ⁻⁵
acide acétique / ion acétate	CH ₃ COOH / CH ₃ COO ⁻	4,75	1,8 × 10 ⁻⁵
ion anilinium / aniline	C ₆ H ₅ NH ₃ ⁺ / C ₆ H ₅ NH ₂	4,62	2,4 × 10 ⁻⁵
acide benzoïque / ion benzoate	C ₆ H ₅ COOH / C ₆ H ₅ COO ⁻	4,20	6,3 × 10 ⁻⁵
acide ascorbique / ion ascorbate	C ₆ H ₈ O ₆ / C ₆ H ₇ O ₆ ⁻	4,05	8,9 × 10 ⁻⁵
acide lactique / ion lactate	CH ₃ CHOHCOOH / CH ₃ CHOHCOO ⁻	3,90	1,3 × 10 ⁻⁴
acide formique / ion formiate	HCOOH / HCOO ⁻	3,75	1,8 × 10 ⁻⁴
acide acétylsalicylique / ion acétylsalicylate	C ₈ O ₂ H ₇ COOH / C ₈ O ₂ H ₇ COO ⁻	3,50	3,2 × 10 ⁻⁴
acide nitreux / ion nitrite	HNO ₂ / NO ⁻	3,30	5,0 × 10 ⁻⁴
acide fluorhydrique / ion fluorure	HF / F ⁻	3,17	6,8 × 10 ⁻⁴
acide salicylique / ion salicylate	C ₆ H ₄ OHCOOH / C ₆ H ₄ OHCOO ⁻	3,00	1,0 × 10 ⁻³
acide chloroacétique / ion chloroacétate	ClCH ₂ COOH / ClCH ₂ COO ⁻	2,80	1,6 × 10 ⁻³
acide phosphorique / ion dihydrogénophosphate	H ₃ PO ₄ / H ₂ PO ₄ ⁻	2,10	7,6 × 10 ⁻³
ion hydrogénosulfate / ion sulfate	HSO ₄ ⁻ / SO ₄ ²⁻	1,90	1,3 × 10 ⁻²
dioxyde de soufre / ion hydrogénosulfite	H ₂ SO ₃ (SO ₂ , H ₂ O) / HSO ₃ ⁻	1,76	1,7 × 10 ⁻²
acide sulfamique / ion sulfamate	NH ₂ SO ₃ H / NH ₂ SO ₃ ⁻	1,05	8,9 × 10 ⁻²
ion oxonium / eau	H ₃ O ⁺ / H ₂ O	0,00	1,00
acide nitrique / ion nitrate	HNO ₃ / NO ₃ ⁻	- 1,8	63
acide chlorhydrique / ion chlorure	HCl / Cl ⁻	- 6,3	2,0 × 10 ⁶

Acide perchlorique / ion perchlorate	$\text{HClO}_4 / \text{ClO}_4^-$	- 7,0	$1,0 \times 10^7$
acide bromhydrique / ion bromure	HBr / Br^-	- 9,0	$1,0 \times 10^9$
/ion hydrogènesulfate	$\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HSO}_4^-$	- 9,0	$1,0 \times 10^9$
acide iodhydrique / ion iodure	HI / I^-	- 10,0	$1,0 \times 10^{10}$

Produits de solubilité de quelque sels peu solubles dans l'eau à 25 °C

Sel	pKs	Sel	pKs	Sel	pKs	Sel	pKs
AgOH	7,7	CuBr	8,3	PbS	28,6	Hg ₂ I ₂	28
Ag ₂ CrO ₄	12	CuI	12	PbSO ₄	7,8	Hg ₂ Cl ₂	18
AgSCN	12	CuOH	14	PbS ₂ O ₃	6,4	Hg ₂ Br ₂	22
Ag ₂ CO ₃	11	Cu(OH) ₂	19,7	PbCrO ₄	13,4	BaSO ₄	10
Ag ₃ PO ₄	16	CuCO ₃	9,6	Pb ₃ (PO ₄) ₂	42	BaSO ₃	8
AgS	49,2	CuC ₂ O ₄	7,5	PbCl ₂	4,8	BaCO ₃	8,3
Ag ₂ SO ₄	4,8	CuS	35	PbBr ₂	4,4	BaCrO ₄	10
AgCl	9,7	Sn(OH) ₂	28	PbI ₂	9	Ba ₃ (PO ₄) ₂	22,5
AgBr	12,3	Sn(OH) ₄	56	Pb(IO ₃) ₂	12,5	BaC ₂ O ₄	7
AgI	16	Fe(OH) ₂	15,1	Zn(OH) ₂	17	BaF ₂	5,8
AgIO ₃	7,5	FeCO ₃	10,5	Zn(IO ₃) ₂	5,4	Ba(OH) ₂	2,3
Ag ₂ C ₂ O ₄	11	FeS	17,3	ZnCO ₃	10,8	Ca(OH) ₂	5,5
Ag ₂ SO ₃	13,8	FeC ₂ O ₄	6,7	ZnC ₂ O ₄	8,8	CaCO ₃	8,4
Ag(CH ₃ CO ₂)	2,7	Fe(OH) ₃	38	ZnS	23,8	CaSO ₃	6,5
Ag ₂ S ₂ O ₃	13	Fe ₂ S ₃	25	Zn ₃ (PO ₄) ₂	32	CaSO ₄	4,6
Ag(OAc)	2,7	FePO ₄	21	Al(OH) ₃	33,3	CaC ₂ O ₄	8,6
AgCN	15,3	PbCO ₃	13,5	AlPO ₄	18,2	CaF ₂	10,5
Cr(OH) ₃	31	Pb(OH) ₂	15,3	Al ₂ (C ₂ O ₄) ₃	29	Ca ₃ (PO ₄) ₂	26
CuCl	6,7	PbC ₂ O ₄	10,5	Hg ₂ SO ₄	6,1	CaCrO ₄	4,9

Nombre de ligand / Préfix

nombre	Préfixe	Number	Prefix	nombre	Préfixe
1	-	5	penta	9	nona
2	di	6	hexa	10	deca
3	tri	7	hepta	11	undeca
4	tetra	8	octa	12	dodeca

Noms des Ligands usuels

Ligand	Nom	Ligand	Nom	Ligand	Nom
H ₂ O	Aqua	OCN ⁻	Cyanato	ClO ₂ ⁻	Chlorito
O ²⁻	Oxo	SCN ⁻	Thiocyanato	PO ₄ ³⁻	Phosphato
O ₂ ²⁻	Peroxo	NH ₂ ⁻	Amido	H ⁻	Hydruro
OH ⁻	Hydroxo	SO ₃ ²⁻	Sulfito	CO ₃ ²⁻	Carbonato
S ²⁻	Thio	SO ₄ ²⁻	Sulfato	CO	Carbonyl
I ⁻	Iodo	NO ₃ ⁻	Nitrato	CN ⁻	Cyano
Br ⁻	Bromo	NO ₂ ⁻	Nitrito	CH ₃ COO ⁻	Acétato
Cl ⁻	Chloro	NO	Nitrosyl	C ₂ O ₄ ²⁻	Oxalato
F ⁻	Fluoro	S ₂ O ₃ ²⁻	Thiosulfato	H ₂ N-CH ₂ -CH ₂ -NH ₂	Etylènediamine (en)
NH ₃	Ammine	ClO ₃ ⁻	Chlorato	Y ⁴⁻	Ethylène diamine tétra acétato (EDTA)

Table des β_n de quelque complexe à 25°C

Ligand	Ion centrale	Log β_i					
		i=1	i=2	i=3	i=4	i=5	i=6
NH ₃	Ag ⁺	3,3	7,2				
	Co ³⁺	7,2	14	19,2	25,3	30,5	34,8
	Cu ²⁺	4,13	7,61	10,78	12,59		
	Hg ²⁺	9	18	20			
	Ni ²⁺	2,6	4,8	6,4	7,5	8,1	8,2
	Zn ²⁺	2,2	4,4	6,7	8,7		
CN ⁻	Ag ⁺		20	21			
	Cu ²⁺				27,3		
	Fe ²⁺					16	34
	Fe ³⁺						31
SCN ⁻	Cu ²⁺	1,7	3,6	5,2	6,5		
	Fe ³⁺	3	4,3	4,6			
NH ₂ (CH ₂) ₂ NH ₂	Co ²⁺	5,8	10,7	13,9			
	Cu ²⁺	10,6	19,7				
	Fe ²⁺	4,3	7,6	9,6			
	Ni ²⁺	7,5	12,8	16,5			
S ₂ O ₃ ²⁻	Ag ⁺	8,8	13,5				
	Fe ²⁺	2,1	5	6,3	6,8		
	Hg ²⁺		29,8	32,3	33,6		
C ₂ O ₄ ²⁻	Cd ²⁺	2,8	4,6				
	Fe ³⁺	9,4	14,2	20,2			
	Mn ²⁺	3,8	5,3	1			
Orthophénantroline	Fe ²⁺	5,1		21,2			
	Fe ³⁺			14			
E.D.T.A (Y ⁴⁻)	Ba ²⁺	7,8					
	Ca ²⁺	10,7					
	Mg ²⁺	8,7					
	Fe ²⁺	14,3					
	Fe ³⁺	25,1					
	Zn ²⁺	16,3					
SO ₄ ²⁻	Fe ²⁺	2,3					
	Fe ³⁺	4,2	7,4				
	Ce ⁴⁺	4,1					
F ⁻	Ce ³⁺	4,1					
	Fe ³⁺	5,5	9,7	13,7	16,1		
	Al ³⁺	7,1	12	15,8	20,2	20,7	
I ⁻	Hg ²⁺	12,9	23,8	27,6	29,8		

Table des potentiels standard de quelque couple (Ox/Réd) à 25°C

Couple (Ox/Réd)	Ox + n e ⁻ ⇌ Red	E° (ox/red)
(F _{2(g)} / F ⁻)	F _{2(g)} + 2e ⁻ ⇌ 2F ⁻	+ 2,87
(Co ³⁺ / Co ²⁺)	Co ³⁺ + e ⁻ ⇌ Co ²⁺	+ 1,84
(H ₂ O ₂ / H ₂ O)	H ₂ O ₂ + 2H ⁺ + 2e ⁻ ⇌ 2H ₂ O	+ 1,76
(MnO ₄ ⁻ / MnO ₂)	MnO ₄ ⁻ + 4H ⁺ + 3e ⁻ ⇌ MnO ₂ + 2 H ₂ O	+ 1,70
(Au ⁺ / Au _(s))	Au ⁺ + e ⁻ ⇌ Au _(s)	+ 1,68
(MnO ₄ ⁻ / Mn ⁺²)	MnO ₄ ⁻ + 8H ⁺ + 5e ⁻ ⇌ Mn ⁺² + 4H ₂ O	+ 1,52
(Au ³⁺ / Au _(s))	Au ³⁺ + 3e ⁻ ⇌ Au _(s)	+ 1,50
(Cl _{2(g)} / Cl ⁻)	Cl _{2(g)} + 2e ⁻ ⇌ 2Cl ⁻	+ 1,36
(Cr ₂ O ₇ ²⁻ / Cr ⁺³)	Cr ₂ O ₇ ²⁻ + 14 H ⁺ + 6e ⁻ ⇌ 2Cr ⁺³ + 7H ₂ O	+ 1,33
(MnO _{2(s)} / Mn ⁺²)	MnO _{2(s)} + 4H ⁺ + 2e ⁻ ⇌ Mn ⁺² + 2H ₂ O	+ 1,28
(NO ₃ ⁻ / N _{2(g)})	2NO ₃ ⁻ + 12 H ⁺ + 10e ⁻ ⇌ N _{2(g)} + 6 H ₂ O	+ 1,25
(O _{2(g)} / H ₂ O)	1/2 O _{2(g)} + 2H ⁺ + 2e ⁻ ⇌ H ₂ O	+ 1,23
(Pt ²⁺ / Pt _(s))	Pt ²⁺ + 2e ⁻ ⇌ Pt _(s)	+ 1,19
(Br _{2(l)} / Br ⁻)	Br _{2(l)} + 2e ⁻ ⇌ 2Br ⁻	+ 1,06
(NO ₃ ⁻ / NO _(g))	NO ₃ ⁻ + 4H ⁺ + 3e ⁻ ⇌ NO _(g) + 2H ₂ O	+ 0,96
(Hg ²⁺ / Hg ₂ ²⁺)	2Hg ²⁺ + 2e ⁻ ⇌ Hg ₂ ²⁺	+ 0,91
(O ₂ / H ₂ O)	O ₂ + 4 H ⁺ + 4 e ⁻ ⇌ 2H ₂ O	+ 0,82
(Ag ⁺ / Ag _(s))	Ag ⁺ + e ⁻ ⇌ Ag _(s)	+ 0,80
(NO ₃ ⁻ / NO _{2(g)})	NO ₃ ⁻ + 2H ⁺ + e ⁻ ⇌ NO _{2(g)} + 2H ₂ O	+ 0,78
(Fe ⁺³ / Fe ⁺²)	Fe ⁺³ + e ⁻ ⇌ Fe ⁺²	+ 0,77
(I _{2(s)} / I ⁻)	I _{2(s)} + 2e ⁻ ⇌ 2I ⁻	+ 0,53
(Cu ⁺² / Cu _(s))	Cu ⁺² + 2e ⁻ ⇌ Cu _(s)	+ 0,34
(SO ₄ ²⁻ / SO _{2(g)})	SO ₄ ²⁻ + 4H ⁺ + 2e ⁻ ⇌ SO _{2(g)} + 2H ₂ O	+ 0,17
(Sn ⁺⁴ / Sn ⁺²)	Sn ⁺⁴ + 2e ⁻ ⇌ Sn ⁺²	+ 0,14
(S _(s) / H ₂ S _(g))	S _(s) + 2H ⁺ + 2e ⁻ ⇌ H ₂ S _(g)	+ 0,15
(H ⁺ / H _{2(g)})	2H ⁺ + 2e ⁻ ⇌ H _{2(g)}	0,00
(Fe ³⁺ / Fe _(s))	Fe ³⁺ + 3e ⁻ ⇌ Fe _(s)	- 0,04
(Pb ⁺² / Pb _(s))	Pb ⁺² + 2e ⁻ ⇌ Pb _(s)	- 0,13
(Sn ⁺² / Sn _(s))	Sn ⁺² + 2e ⁻ ⇌ Sn _(s)	- 0,14
(Ni ⁺² / Ni _(s))	Ni ⁺² + 2e ⁻ ⇌ Ni _(s)	- 0,25
(Cd ⁺² / Cd _(s))	Cd ⁺² + 2e ⁻ ⇌ Cd _(s)	- 0,40
(Fe ⁺² / Fe _(s))	Fe ⁺² + 2e ⁻ ⇌ Fe _(s)	- 0,44
(Cr ⁺³ / Cr _(s))	Cr ⁺³ + 3e ⁻ ⇌ Cr _(s)	- 0,74
(Zn ⁺² / Zn _(s))	Zn ⁺² + 2e ⁻ ⇌ Zn _(s)	- 0,76
(F _{2(g)} / F ⁻)	Mn ⁺² + 2e ⁻ ⇌ Mn _(s)	- 1,18
(Al ⁺³ / Al _(s))	Al ⁺³ + 3e ⁻ ⇌ Al _(s)	- 1,66
(Mg ⁺² / Mg _(s))	Mg ⁺² + 2e ⁻ ⇌ Mg _(s)	- 2,37
(Na ⁺ / F ⁻)	Na ⁺ + e ⁻ ⇌ Na _(s)	- 2,71
(F _{2(g)} / Na _(s))	Ca ⁺² + 2e ⁻ ⇌ Ca _(s)	- 2,87
(Ba ⁺² / Ba _(s))	Ba ⁺² + 2e ⁻ ⇌ Ba _(s)	- 2,90
(Cs ⁺ / Cs _(s))	Cs ⁺ + e ⁻ ⇌ Cs _(s)	- 2,92
(K ⁺ / K _(s))	K ⁺ + e ⁻ ⇌ K _(s)	- 2,92
(Li ⁺ / Li _(s))	Li ⁺ + e ⁻ ⇌ Li _(s)	- 3,00

Bibliographie

Bibliographie

- 1- Première année CHIMIE PCSI ; H Prépa tout-en-un ; Hachette supérieur
- 2- OBJECTIF PRÉPA CHIMIE CSI ; H Prépa ; Hachette éducation
- 3- Chimie générale ; Exercices & Problèmes; Sciences sup; DUNOD
- 4- Chimie générale en 30 fiches ; BTS ; DUNOD
- 5- CAPES de Sciences physiques TOME 2 - CHIMIE COURS ET EXERCICES ; BELIN
Sup chimie
- 6- Chimie MPSI ; cours, méthode et exercices corrigés ; Le nouveau précis Bréal
- 7- Maxi fiches de Chimie générale - 2e édition - 83 fiches ; DUNOD
- 8- Cours Chimie - PTSI ; Delacour ; *Lycée Paul Constans* Montluçon
- 9- cours de chimie des solutions ; M. Afekir ; ECOLE ROYALE DE L'AIR (ERA)
Marrakech
- 10- Cours de chimie MPSI ; Lycée technique Mohamed V, Centre des classes préparatoires
Béni Mellal
- 11- Support de cours chimie générale ; PCEM 1 ; Faculté de Médecine ; Université Pierre-et-
Marie-Curie
- 12- Cours CHIMIE PSI – Lycée POINCARÉ-NANCY
- 13- Cours de chimie ; université Joseph Fourier- Grenoble 1
- 13- Cours de chimie MPSI 1 ; Lycée CARNOT ; DIJON
- 14- COURS CHIMIE EN SOLUTION ; Filière Classe préparatoire ; Ecole Nationale des
Sciences Appliquées d'Agadir
- 15- Cours chimie ; Nicolas Clatin ; BCPST 1 Lycée Fénélon-Paris
- 16- Cours cinétique chimique "sbecompany.fr/sciences/chimie/cours/L2/cinetique.pdf"
- 17- Cours de chimie ; Wahab Diop ; "<http://membre.lycos.fr/wphysiquechimie>".