

CHAPITRE 1 : METHODES DE CALCUL UTILISANT DES APPROXIMATIONS.....	1
1. POURQUOI DES APPROXIMATIONS DE CALCUL ?	1
2. APPROXIMATIONS A ETABLIR D'EMBLEE :	2
3. APPROXIMATIONS "HYPOTHESES":	3
3-1) Exemple 1	3
3-2) Exemple 2	4
3-3) Exemple 3	5
3-4) Exemple 4	5
4. LOI DE DILUTION D'OSTWALD :	6
CHAPITRE 2 : EQUILIBRES SIMULTANES.....	9
1. EXEMPLE D'UNE DOUBLE ESTERIFICATION :	9
2. EXEMPLE DE DEUX EQUILIBRES SUCCESSIFS :	11
3. REACTION ENTRE ESPECES MAJORITAIRES :	12
4. REACTION PREPONDERANTE :	14
5. REACTION PREPONDERANTE ENTRE ESPECES MAJORITAIRES :	15
CHAPITRE 3 : LES REACTIONS ACIDE-BASE	17
1. SOLVATATION DES IONS :	17
2. ACIDES ET BASES - DEFINITION :	17
2-1) Acides et bases selon Brönstedt.....	17
2-2) Acides forts et bases fortes	18
3. AUTOPROTOLYSE DU SOLVANT :	19
4. COUPLES ACIDE/BASE FAIBLES CONJUGUES :	19
4-1) Acide faible.....	19
4-2) Base faible conjuguée - Couple Acide/base.....	20
4-3) Constante de basicité - Relation avec K_a	20
5. ECHELLE D'ACIDO-BASICITE :	21
6. AMPHOLYTES :	22
7. PRINCIPE DES REACTIONS ACIDE/BASE :	22
7-1) Réaction d'un acide fort sur une base forte.....	22
7-2) Réaction d'un acide fort sur une base faible	23
7-3) Réaction d'un acide faible sur une base forte.....	23
7-4) Réaction d'un acide faible sur une base faible.....	24
7-5) Exercice d'application :	25
CHAPITRE 4 : PH DES SOLUTIONS AQUEUSES.....	27
1. DEFINITION DU PH :	27
1-1) Définition de pH et de pOH.....	27
1-2) pH de l'eau pure	27
2. PH D'UNE SOLUTION D'ACIDE FORT :	27
3. PH D'UNE SOLUTION DE BASE FORTE :	28
4. PH D'UNE SOLUTION D'ACIDE FAIBLE :	28
5. PH D'UNE SOLUTION DE BASE FAIBLE :	29
6. PH D'UNE SOLUTION CONTENANT UN MELANGE ACIDE+BASE FAIBLES CONJUGUES :	30
6-1) Cas où les deux concentrations d'équilibre sont connues	30
6-2) On réalise un mélange dans de l'eau pure	30
7. DIAGRAMMES DE PREDOMINANCE :	31
8. UTILISATION DES DIAGRAMMES DE PREDOMINANCE :	33
8-1) Exemple 1	33
8-2) Exemple 2	33
8-3) Exemple 3	34
8-4) Exemple 4	34
9. PH DE SOLUTIONS CONTENANT PLUSIEURS ESPECES A/B :	35
9-1) Mélange d'acides forts.....	35
9-2) Mélange d'un acide fort avec un acide faible.....	35
9-3) Mélange de plusieurs acides faibles.....	36
9-4) Mélange de plusieurs bases.....	36
9-5) Mélange d'un acide faible et de sa base conjuguée.....	36
10. PH DE SOLUTIONS CONTENANT DES ESPECES NON CONJUGUEES :	36
10-1) Principe	36
10-2) Exemple	37
10-3) Cas particulier $C^{\circ}_B = C^{\circ}_A = C^{\circ}$	37
CHAPITRE 5 : LES COURBES DE TITRAGE PAR NEUTRALISATION ACIDE-BASE	38
1. PRINCIPE - EXPRESSION DE LA QUANTITE DE REACTIF AJOUTE :	38
2. NEUTRALISATION D'UN ACIDE FORT PAR UNE BASE FORTE :	39
2-1) Exemple.....	39

	ii
2-2) Mise en équation et tracé de la courbe.....	40
2-2) Mise en équation et tracé de la courbe.....	40
3. NEUTRALISATION D'UNE BASE FORTE PAR UN ACIDE FORT :	43
4. NEUTRALISATION D'UN ACIDE FAIBLE PAR UNE BASE FORTE :	44
4. NEUTRALISATION D'UN ACIDE FAIBLE PAR UNE BASE FORTE :	44
4-1) Tracé de la courbe :.....	44
4-2) Analyse de la courbe :.....	45
4-3) Réalisation d'une solution tampon :.....	46
5. NEUTRALISATION D'UNE BASE FAIBLE PAR UN ACIDE FORT :	46
6. EXEMPLE DE NEUTRALISATION D'UN MELANGE :	47
7. INDICATEURS COLORES :	48
CHAPITRE 6 : EQUILIBRES DE PRECIPITATION D'IONS.....	50
1- SOLUBILITE ET PRODUIT DE SOLUBILITE :	50
1-1) Solubilité.....	50
1-2) Produit de solubilité.....	50
1-3) Relation(s) entre S et K_s dans l'eau pure.....	50
2- EFFET D'ION COMMUN :	51
3- EFFET DU PH :	51
4- DIAGRAMME SOLUBILITE/PH :	52
5- LES HYDROXYDES :	55
5-1) Caractère basique des hydroxydes.....	55
5-2) Calcul du pH de début de précipitation.....	56
5-3) Exemple de dosage d'un cation métallique par précipitation de son hydroxyde.....	57
5-4) Caractère acide de certains hydroxydes.....	59
CHAPITRE 7: REACTIONS D'OXYDOREDUCTION.....	61
1- OXYDANTS ET REDUCTEURS :	61
1-1) Oxydant.....	61
1-2) Réducteur.....	61
2- DEGRE (OU NOMBRE) D'OXYDATION :	61
3- COUPLES REDOX - REACTION ELECTRONIQUE :	62
3-1) Couple Redox.....	62
3-2) Réaction électronique (ou élémentaire).....	62
4- REACTION GLOBALE D'OXYDOREDUCTION :	63
5- POTENTIEL REDOX - EQUATION DE NERNST :	64
6- REALISATION D'UNE PILE :	66
6-1. Principe.....	66
6-2. Exemples de piles :.....	68
7- CHOIX D'UNE ORIGINE DE POTENTIEL :	68
8- ECHELLE DE POTENTIEL - LIMITES DU SOLVANT :	68
9- CONSTANTES ET BILANS DE REACTIONS :	70
9-1) Prédiction d'une réaction.....	70
9-2) Constante d'équilibre.....	70
10- AMPHOLYTES- DISMUTATION :	71
11- TITRAGES REDOX :	72
12- INFLUENCE DU PH :	75
12-1) échange simultané de protons et d'électrons.....	75
12-2) Intervention de propriétés acide-base.....	76
CHAPITRE 8 : CONSTANTE APPARENTE (EN FONCTION DU PH).....	77
1- PREMIER CAS :	77
2- SECOND CAS :	78
3- REACTIONS D'OXYDOREDUCTION : RELATION ENTRE K' ET E°	81
CHAPITRE 9 : CONDUCTIVITE DES ELECTROLYTES.....	82
1.- CONDUCTIVITE IONIQUE.....	82
2.- CONDUCTIVITE MOLAIRE D'UN ELECTROLYTE.....	85
2-1) définition de la conductivité molaire : Λ	85
2-2) conductivité molaire limite d'un électrolyte : Λ°	85
3.- MOBILITES IONIQUES.....	87
4.- CONDUCTIVITE MOLAIRE IONIQUE.....	88
4.1) Relation entre mobilités des ions et conductivité d'un électrolyte.....	88
4.2) Conductivité molaire ionique λ	89
5- APPLICATIONS A DES DOSAGES :	90
5-1) dosage à partir d'une droite d'étalonnage.....	90
5-2) dosage via une réaction de titrage.....	90
6.- NOMBRES DE TRANSPORT.....	92

Chapitre 1 : METHODES DE CALCUL UTILISANT DES APPROXIMATIONS

1. Pourquoi des approximations de calcul ?

Dans beaucoup de problèmes relatifs aux équilibres, et en particulier en solution aqueuse, on se trouve très souvent face à une ou plusieurs équations dont la résolution n'est pas aisée.

Il est alors souvent opportun d'utiliser (autant que possible) d'emblée un certain nombre d'approximations qui permettent d'obtenir des équations plus simples, en conséquence d'alléger les calculs, et enfin d'aboutir plus rapidement (et avec moins de risques d'erreurs) aux résultats recherchés.

Par ce biais, on obtient en général une efficacité bien meilleure que lorsqu'on procède en posant toutes les équations de façon rigoureuse pour ensuite, face à la complexité des calculs, en venir, contraint et forcé, à l'emploi d'approximations. Selon cette dernière méthode en effet, on multiplie les risques d'erreurs, on perd du temps, et souvent on oublie le sens physique des approximations effectuées ainsi que celui des résultats trouvés, corrects ou erronés.

Certains auront probablement des scrupules (ce qui, en soi, est tout à fait honorable) à utiliser des approximations qui vont conduire à des résultats entachés d'une certaine imprécision (quelques % en général). Rappelons à ce propos, que faute de mieux, on va employer presque toujours (tout du moins pour ce programme) des lois et relations qui sont elles-mêmes approximatives ; par exemple les gaz sont supposés parfaits, les solutions sont supposées idéales, les ΔH sont supposés indépendants de la température, etc... Il serait donc illusoire de croire qu'un calcul très rigoureux sur le plan mathématique pourra fournir des résultats plus "précis", alors que les outils utilisés ne sont que des outils grossiers.

Nous allons donc voir que nous pouvons en fait, avant même d'effectuer les calculs nécessaires, simplifier ces calculs en utilisant des approximations qui peuvent se classer en deux catégories.

- d'une part celles que l'on pourra faire "**d'office**" sans préjuger de la suite du calcul,

- d'autre part celles qui seront faites en tant qu' "**hypothèse**" de comportement de la (ou des) réactions étudiées. Pour ce second cas il est évidemment nécessaire que les résultats obtenus soient cohérents avec l'hypothèse formulée. La confirmation ou non de l'hypothèse est en principe évidente, il faut néanmoins songer à contrôler ce point.

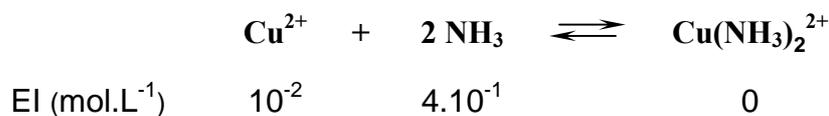
2. Approximations à établir d'emblée :

Pour ce premier type d'approximations il s'agit de négliger, dans une somme algébrique, un nombre lorsqu'il est à coup sur très petit devant un autre.

De façon arbitraire on tolérera une imprécision pouvant aller jusqu'à environ 10%, ce qui revient à négliger dans une somme tout nombre au moins dix fois plus petit que tout autre.

L'exemple suivant illustre ce propos et montre les simplifications appréciables alors apportées aux calculs.

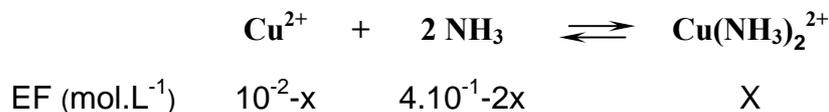
Considérons l'équilibre suivant, en solution aqueuse, avec comme but la détermination du bilan à l'équilibre à partir de l'état initial indiqué.



On suppose disposer de la valeur numérique de la constante de cet équilibre, laquelle s'exprime selon :

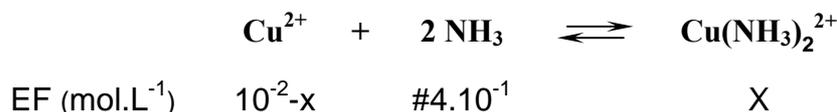
$$K = \frac{|\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{2+}|}{|\text{Cu}^{2+}| \cdot |\text{NH}_3|^2}$$

Le bilan à l'équilibre peut s'écrire sous la forme :



L'expression de K montre immédiatement que x doit être racine d'une équation du troisième degré.
$$K = \frac{x}{(10^{-2} - x)(4 \cdot 10^{-1} - x)^2}$$

Toutefois on voit aussi que la valeur de x est nécessairement comprise dans l'intervalle $0 < x < 10^{-2}$, ce qui implique pour NH_3 (lequel est en large excès) une variation de sa concentration au plus égale à 5%. Il est donc tout à fait opportun de négliger cette variation de concentration ce qui revient à présenter le bilan selon:



La relation permettant de calculer x est alors beaucoup plus simple puisqu'il s'agit d'une fonction du premier degré :
$$K = \frac{x}{(10^{-2} - x)(4 \cdot 10^{-1})^2}$$

3. Approximations "hypothèses":

De fait, la relation entre la constante K et la variable x utilisée pour établir le bilan (x = concentration, P partielle,...) se simplifie considérablement lorsque l'équilibre présente un taux d'avancement :

- soit très faible (#0),
- soit très élevé (#1),

c'est à dire lorsque la valeur de la variable x tend vers l'une ou l'autre de ses valeurs limites.

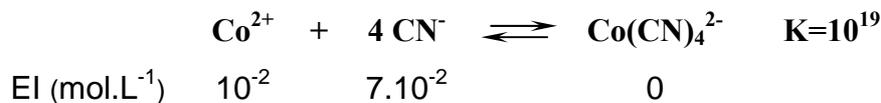
Pour pouvoir bénéficier des simplifications de calcul apportées par ce second type d'approximations, il va donc falloir poser en tant qu'hypothèse que l'une des conditions précédentes est remplie, (c.-à-d.. réaction presque nulle ou consommation quasi complète du réactif limitant). Bien évidemment il faudra s'assurer que les résultats ainsi obtenus sont en accord avec l'hypothèse formulée.

Il tombe sous le sens que, dans le meilleur des cas, seule une des deux hypothèses possibles (le taux d'avancement tend vers 0 ou vers 1) pourra être correcte.

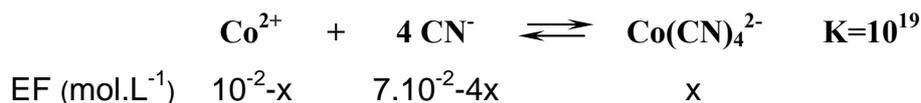
Pour repérer d'emblée l'hypothèse la plus vraisemblable, on peut considérer la valeur de K. Le taux d'avancement est présumé tendre vers 1 si $K \gg 1$ et inversement. Mais cet argument peut, soit être renforcé, soit être contrebalancé par l'influence de divers facteurs tel que vu précédemment (excès de constituant, effet de dilution,...).

3-1) Exemple 1

On réalise la situation initiale suivante:

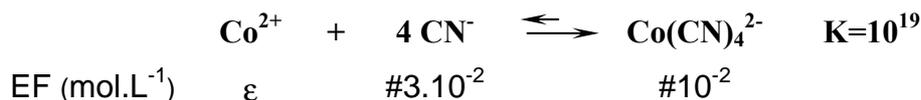


En notant x la variation de concentration relative à l'ion Co^{2+} , lequel est le réactif limitant, on exprime le bilan selon:



Ceci conduit a priori à une équation du cinquième degré, et il n'y a pas ici possibilité d'approximations "d'office".

Vu que K présente une valeur élevée et vu qu'il y a présence d'un excès d'ions CN^- , on peut supposer que x a des chances de tendre vers sa limite supérieure, (c.-à-d.. $x \# 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$). Ceci nous amène à présenter le précédent bilan sous une nouvelle forme:



où ε représente la valeur de concentration de l'ion Co^{2+} , lequel doit être devenu une espèce **minoritaire**. Cette hypothèse sera valable si on trouve effectivement une valeur de ε cohérente, c.-à-d.. très faible devant $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. (quantité initiale de Co^{2+}). Dans la mesure où l'on tolère une imprécision pouvant aller jusqu'à 10%, ceci signifie que l'hypothèse sera considérée comme valable si la concentration en Co^{2+} est $< 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, ce qui revient à dire que le taux d'avancement de cet équilibre est $> 90\%$.

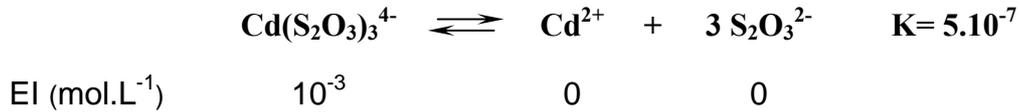
Le calcul est maintenant très simple puisque :

$$K = 10^{19} = \frac{10^{-2}}{\varepsilon \cdot (3 \cdot 10^{-2})^4} \Rightarrow \varepsilon = 1,23 \cdot 10^{-15} \text{ mol.L}^{-1}$$

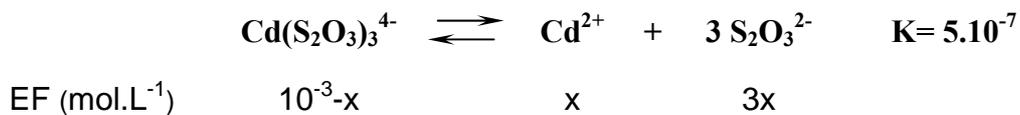
Le résultat obtenu confirme très largement la validité de l'hypothèse précédente.

3-2) Exemple 2

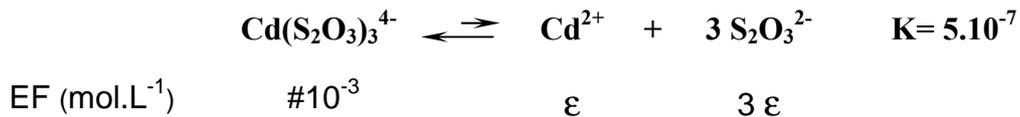
On réalise la situation initiale suivante:



Un bilan exprimé par rapport à la diminution de concentration (notée x) de l'ion complexe, et débouchant sur une équation du quatrième degré, s'exprime:



On pourrait penser que $x \rightarrow 0$, puisque K à une valeur faible, ce qui amènerait à la simplification suivante:

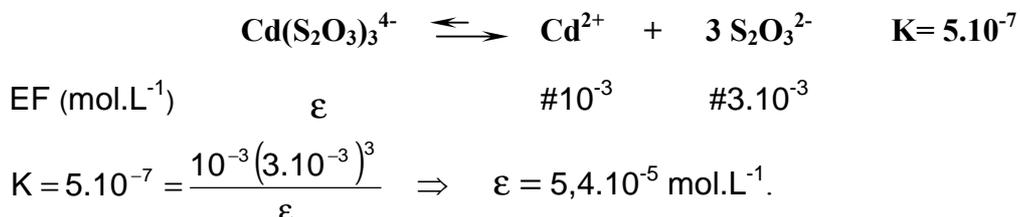


Le calcul qui s'ensuit est : $K = 5 \cdot 10^{-7} = \frac{27 \cdot \varepsilon^4}{10^3} \Rightarrow \varepsilon = 2,1 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

ce qui n'est pas cohérent avec l'hypothèse puisqu'on trouve une valeur $\varepsilon > 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$. (>10% de $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$) et même absurde puisque ε est supérieur à la quantité initiale de complexe. On constate bien immédiatement la non-validité de l'hypothèse.

En fait cet équilibre est très sensible à la dilution puisqu'il y a 4 moles de solutés à droite pour 1 seule à gauche, ce qui explique la non-validité de l'hypothèse précédente.

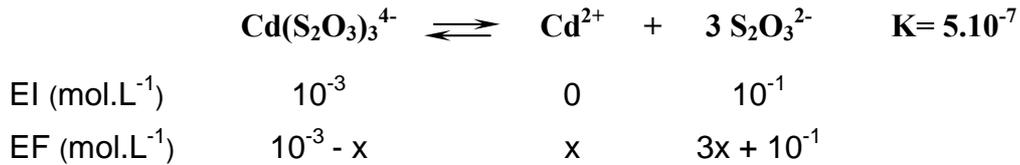
Essayons l'hypothèse inverse, c.-à-d.. supposons que, pour cette concentration initiale relativement faible, la réaction est très déplacée vers la droite. Ceci s'écrit:



ce qui cette fois est tout à fait cohérent.

Si cet exemple illustre l'effet de dilution, voyons ce qu'il en est pour l'effet d'un excès de constituant, en reprenant le même équilibre dans de nouvelles conditions initiales.

3-3) Exemple 3



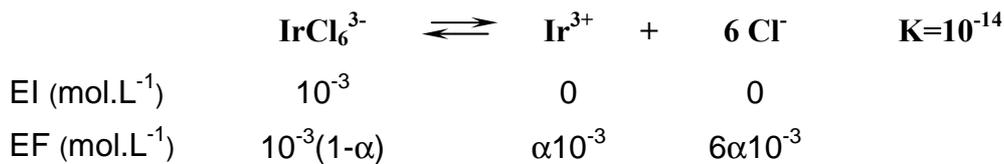
On peut combiner les deux types d'approximation en négligeant 3x devant 10⁻¹ (erreur maximum de 3%) et en supposant que $x \rightarrow 0$, soit :



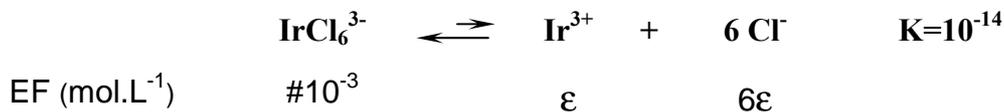
Le calcul s'effectue alors selon: $K = 5 \cdot 10^{-7} = \frac{\varepsilon \cdot (10^{-1})^3}{10^{-3}} \Rightarrow \varepsilon = 5 \cdot 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$.
ce qui est tout à fait cohérent.

3-4) Exemple 4

Bien évidemment il est usuel de rencontrer des cas où aucune approximation n'est possible parce que l'équilibre n'est très déplacé ni dans un sens ni dans l'autre. Considérons l'exemple suivant relatif à la dissociation de l'ion complexe IrCl_6^{3-} à la concentration initiale de 10⁻³ mol.L⁻¹. et établissons le bilan en fonction du taux de dissociation α de cet ion complexe (on pourrait aussi utiliser comme variable la diminution de concentration "x" de cet ion) :



Si on tente l'hypothèse $\alpha \rightarrow 0$, on poursuit le calcul selon:



$$10^{-14} = \frac{\varepsilon(6\varepsilon)^6}{10^{-3}} \Rightarrow \varepsilon = 8 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$$

ce qui n'est pas cohérent car 8.10⁻⁴ n'est pas négligeable devant 10⁻³.

Si on tente l'hypothèse $\alpha \rightarrow 1$, on poursuit le calcul selon:



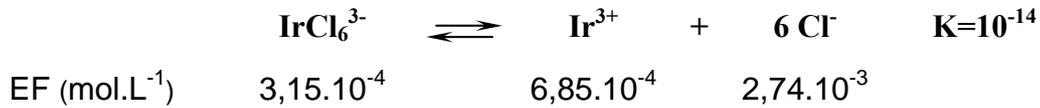
$$10^{-14} = \frac{10^{-3} \cdot (6 \cdot 10^{-3})^6}{\varepsilon} \Rightarrow \varepsilon = 4,7 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} \text{ ce qui n'est toujours pas valable.}$$

Il reste donc à résoudre l'équation (du 7ème degré) : $10^{-14} = \frac{\alpha 10^{-3} \cdot (6\alpha \cdot 10^{-3})^6}{10^{-3}(1-\alpha)}$

En sachant, d'après ce qui précède, que la valeur de α est telle que $0,1 < \alpha < 0,9$.

Une possibilité de calcul dans un tel cas consiste à "essayer" des valeurs de α et voir si le rapport $\alpha \cdot 10^{-3} \cdot (6\alpha \cdot 10^{-3})^6 / 10^{-3}$ donne alors une valeur $>K$ ou $<K$. En "corrigeant le tir" en conséquence, on peut déterminer rapidement et avec une précision suffisante la valeur de α qui est solution de l'équation.

Dans le cas présent, on trouve $\alpha = 0,68(5)$, d'où les réponses:



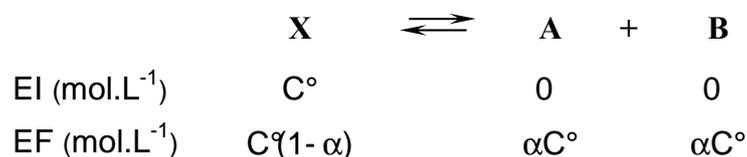
4. Loi de dilution d'Ostwald :

Nous avons déjà évoqué à plusieurs occasions l'influence que pouvait avoir la dilution sur le déplacement d'un équilibre en solution. Pour ce qui concerne l'aspect qualitatif nous savons que la dilution favorise le sens pour lequel il apparaît le plus grand nombre de moles de solutés.

Nous examinons maintenant un aspect plus quantitatif de l'influence de ce paramètre, en choisissant comme exemple des équilibres pour lesquels on passe d'une à deux espèces dissoutes, soit de façon schématique :



Les équilibres de ce type sont nombreux aussi bien dans le domaine des réactions acide-base que dans celui des réactions de complexation. Examiner l'influence de la dilution revient à dire que nous allons examiner comment se déplace un tel équilibre quand on fait varier la concentration initiale C° de l'espèce X. Notons α le taux de dissociation de X et écrivons le bilan.



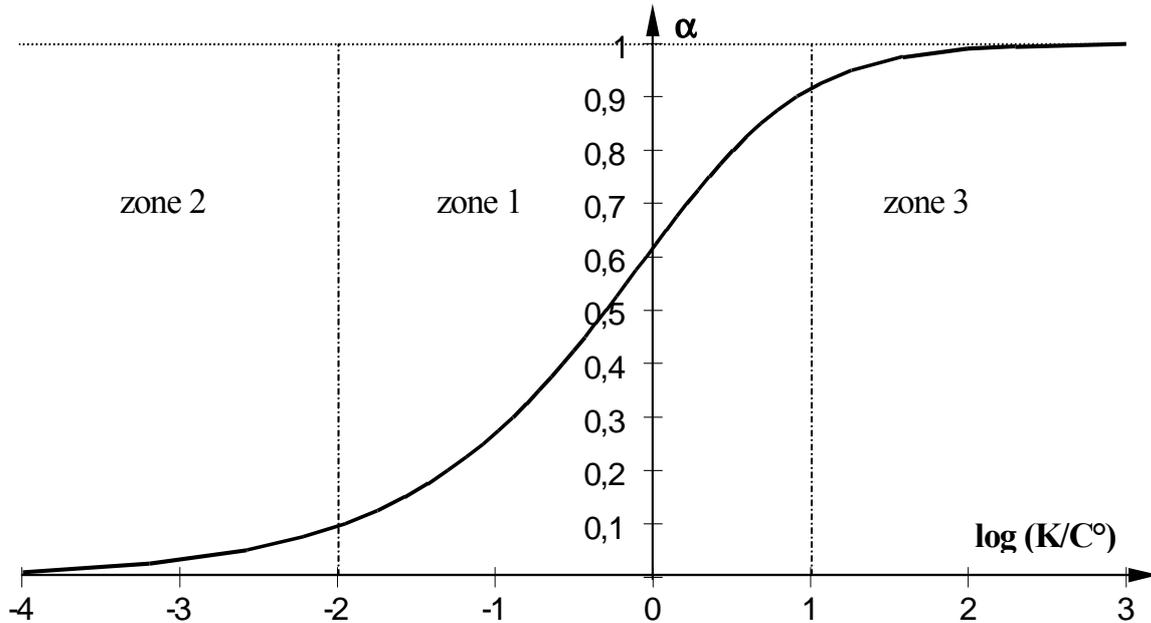
Exprimons la constante : $K = \frac{|\text{A}||\text{B}|}{|\text{X}|} = \frac{\alpha^2 C^\circ}{1-\alpha}$ Nous retrouvons bien dans cette expression que lorsque C° diminue (dilution) la valeur de α doit augmenter.

Afin de voir plus précisément comment varie α selon le choix de l'équilibre (valeur de K) et le choix de C° , on peut tracer le graphe représentant la variation de α en fonction du \log_{10} du rapport (K/C°) .

Le tableau suivant donne la correspondance entre quelques valeurs de α d'une part et de $\log_{10} (K/C^\circ)$ d'autre part.

α	10^{-1}	$5 \cdot 10^{-2}$	0,1	0,2	0,4	0,6	0,8	0,9	0,99
$\text{Log}_{10} (K/C^\circ)$	-4	-2,58	-1,95	-1,3	-0,57	-0,05	0,5	0,91	2

Le graphe suivant représente la variation de α en fonction de $\log_{10} (K/C^\circ)$

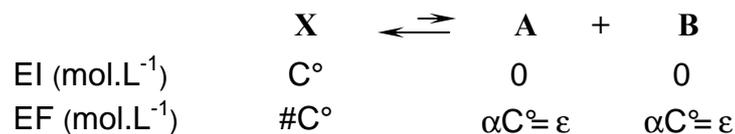


Ce graphe peut se partager en trois zones.

a/ La zone 1 correspond à des valeurs de α comprises entre 0,1 et 0,9 , soit un équilibre peu déplacé dans un sens ou dans l'autre. Dans cette zone aucune approximation n'est valable et il faut résoudre l'équation du second degré $K = \alpha^2 C^\circ (1 - \alpha)$ pour déterminer les concentrations d'équilibre à partir des valeurs de K et de C° .

On est dans ce cas : $0,1 < \alpha < 0,9$ quand $-2 < \log (K/C^\circ) < +1$

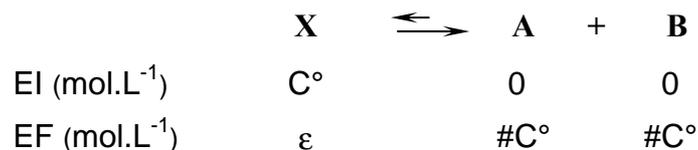
b/ La zone 2 correspond à des valeurs de α inférieures à 0,1 , c'est à dire à un équilibre qui reste très déplacé vers la gauche. Le composé X est faiblement dissocié, d'où l'approximation :



On peut immédiatement en déduire: $\varepsilon = (K/C^\circ)^{1/2}$ ou $\alpha = (K.C^\circ)^{1/2}$

On est dans ce cas : $\alpha < 0,1$ quand $\log (K/C^\circ) < -2$ ou encore $K/C^\circ < 10^{-2}$

c/ La zone 3 correspond à des valeurs de α supérieures à 0,9 , c'est à dire à un équilibre qui est très déplacé vers la droite. Le composé X est très fortement dissocié, d'où l'approximation :



On peut immédiatement en déduire: $\varepsilon = (C^\circ)^2 / K$

On est dans ce cas : $\alpha > 0,9$ quand $\log (K/C^\circ) > +1$ ou encore $K/C^\circ > 10$

Remarques: Lorsque un tel type d'équilibre implique la dissociation du soluté X en deux espèces ioniques, tel l'exemple qui suit, on dira que l'on a :

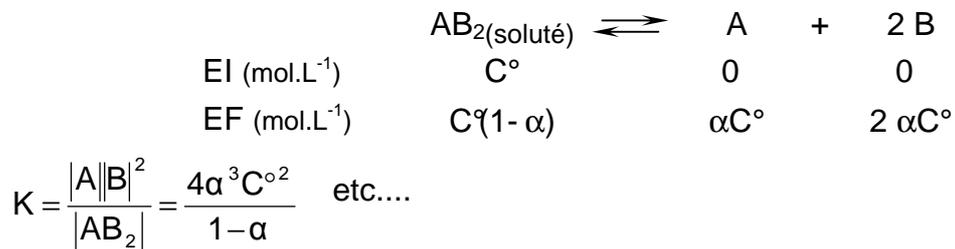


- un comportement d'électrolyte faible si l'on se situe dans la zone 2 (dissociation peu importante),

- un comportement d'électrolyte moyen si l'on se situe dans la zone 1 (dissociation moyenne),

- un comportement d'électrolyte fort si l'on se situe dans la zone 3 (dissociation très importante).

D'autre part l'établissement du graphe précédent et les conclusions qui en découlent doivent évidemment être modifiées si on étudie un équilibre auquel correspond une stœchiométrie différente, tel par exemple :



Chapitre 2 : EQUILIBRES SIMULTANES

Très souvent, dans un système chimique, plusieurs équilibres interviennent simultanément et mettent en jeu un ou plusieurs constituants communs. On ne peut donc pas traiter ces réactions de façon indépendante puisque pour la (ou les) espèces impliquées, le bilan devra respecter :

- d'une part les règles relatives à la stœchiométrie et aux conditions expérimentales de chaque réaction,
- d'autre part les critères d'équilibre de chaque réaction concernée (valeurs des constantes).

Si une espèce est impliquée dans plusieurs réactions, il est toutefois évident que la "quantité" (nombre de moles, concentration, pression partielle,...) finale de cette espèce ne peut correspondre qu'à une seule valeur qui vérifie simultanément les points mentionnés ci-dessus.

Les cas du genre peuvent être très variés. Nous allons en examiner quelques uns assortis d'exemples numériques.

1. Exemple d'une double estérification :

Voyons comment apporter une solution à l'exercice suivant:

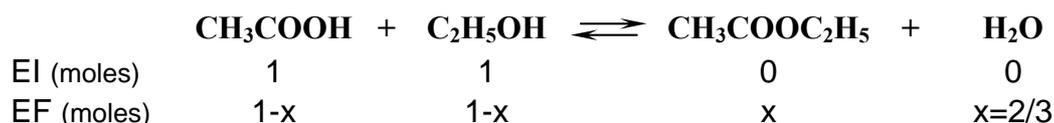
1) Dans un volume V d'un solvant inerte, on réalise une estérification en introduisant 1 mole d'acide acétique et 1 mole d'éthanol. On mesure à l'équilibre la présence de $2/3$ de mole d'eau. Calculer la valeur de la constante K_1 de cet équilibre?

2) Dans le même solvant, à la même température, on mélange 1 mole d'acide acétique + 1 mole d'éthanol + 1 mole de méthanol. A l'équilibre on obtient 0,86 mole d'eau. Déterminer la composition du mélange.

3) En déduire la constante K_3 de l'équilibre d'alcoololyse:



1) La première question concerne un équilibre uni que qui peut se traiter de façon tout à fait usuelle, à savoir :



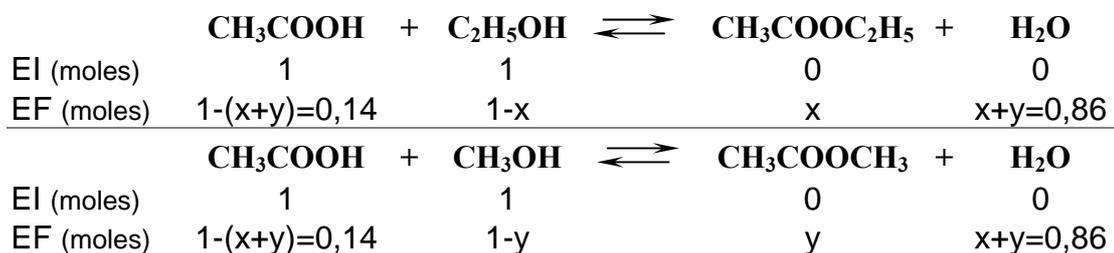
$$K_{(1)} = \frac{|\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5| |\text{H}_2\text{O}|}{|\text{CH}_3\text{COOH}| |\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}|} = \frac{\left(\frac{x}{V}\right)^2}{\left(\frac{1-x}{V}\right)^2} = \frac{x^2}{(1-x)^2} = 4$$

On remarque au passage qu'il n'est pas nécessaire de connaître le volume V de la solution, que cet équilibre n'est pas sensible à la dilution, et que l'eau (qui n'est pas solvant) est un soluté au même titre que les autres constituants et figure donc dans l'expression de la constante.

2) Pour la deuxième question, nous sommes cette fois en présence de deux équilibres d'estérification.



Il va disparaître x moles d'acide par la réaction (1) et y moles par la réaction (2), soit une disparition totale de $(x+y)$ moles. De même il va se former x moles d'eau par la réaction (1) et y moles par la réaction (2), soit un total de $(x+y) = 0,86$ moles d'eau, d'après l'énoncé. On peut présenter ces bilans selon :



T n'ayant pas changé, la valeur de $K_{(1)}$ n'est pas modifiée et nous pouvons calculer la

$$\text{valeur de } x : K_{(1)} = \frac{|\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5||\text{H}_2\text{O}|}{|\text{CH}_3\text{COOH}||\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}|} = \frac{\left(\frac{x}{V}\right)^2}{\left(\frac{1-x}{V}\right)^2} = \frac{x^2}{(1-x)^2} = 4 \quad \Rightarrow \quad x \approx 0,394 \text{ mole pour } \text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$$

On en déduit immédiatement: $1-x = 0,606$ mole pour $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$

$$y = 0,86 - x = 0,466 \text{ mole pour } \text{CH}_3\text{COOCH}_3$$

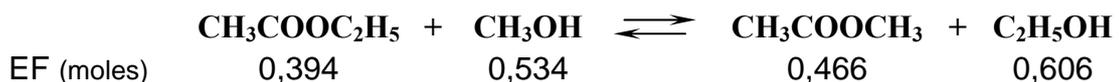
$$1-y = 0,534 \text{ mole pour } \text{CH}_3\text{OH}$$

On remarque au passage que l'on peut calculer la valeur de la constante de l'équilibre (2):

$$K_{(2)} = \frac{\left(\frac{y}{V}\right) \left(\frac{0,86}{V}\right)}{\left(\frac{0,14}{V}\right) \left(\frac{1-y}{V}\right)} = 5,36$$

3) La réponse à la troisième question peut être obtenue de plusieurs façons.

La manière la plus rapide consiste à considérer les valeurs obtenues à la question précédente et à les reporter dans l'expression de K_3 , soit:

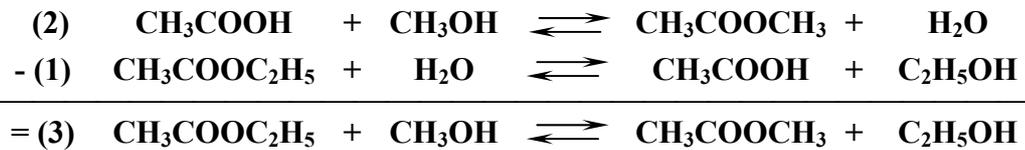


$$K_{(3)} = \frac{\left(\frac{0,466}{V}\right) \left(\frac{0,606}{V}\right)}{\left(\frac{0,394}{V}\right) \left(\frac{0,534}{V}\right)} = 1,34$$

On peut aussi constater que la réaction (3) est une combinaison des réactions (1) et (2), éliminant les constituants communs CH_3COOH et H_2O selon :

$$\text{réaction (3)} = \text{réaction (2)} - \text{réaction (1)}$$

ce qui peut s'écrire sous la forme:



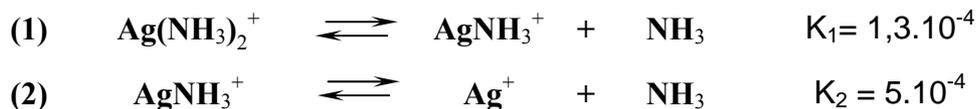
La règle d'additivité appliquée à la fonction d'état G entraîne :

$$\begin{aligned} \Delta G^\circ_3 &= \Delta G^\circ_2 - \Delta G^\circ_1 \quad \Rightarrow \quad -RT \cdot \ln K_3 = -RT \cdot \ln K_2 + RT \cdot \ln K_1 \\ &\Rightarrow \quad K_3 = K_2/K_1 \quad \text{ce qui vérifie bien } K_3 = 5,36/4 = 1,34 \end{aligned}$$

2. Exemple de deux équilibres successifs :

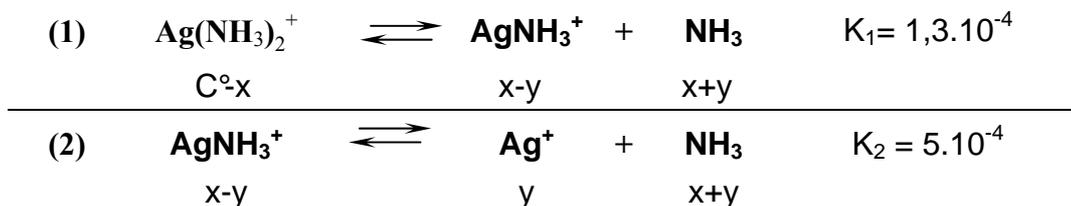
Voyons comment apporter une solution à l'exercice suivant :

On dispose des constantes (à la température ambiante) pour les équilibres suivants réalisés en solution aqueuse :



Calculer les concentrations d'équilibre des diverses espèces pour une solution contenant initialement l'ion complexe argentodiamine $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ à une concentration C° égale à $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$

On peut présenter le bilan d'équilibre comme ci-dessous en considérant que le premier équilibre (1) libère " x " mol.L^{-1} de AgNH_3^+ et " x " mol.L^{-1} de NH_3 . Le second équilibre (2) engendre à son tour une dissociation partielle du complexe intermédiaire AgNH_3^+ . Notons " y " la diminution de concentration de ce complexe intermédiaire. La concentration totale d'ammoniac libéré par les deux équilibres sera donc égale à " $x+y$ " mol.L^{-1} .



Il suffit alors de résoudre un système de deux équations à deux inconnues à savoir :

$$K_1 = 1,3 \cdot 10^{-4} = \frac{(x-y)(x+y)}{C^\circ - x} \quad \text{et} \quad K_2 = 5 \cdot 10^{-4} = \frac{y \cdot (x+y)}{x-y}$$

La solution numérique pour la valeur de $C^\circ = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ est

$$\begin{array}{ll} |\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+| = C^\circ - x = 6,62 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1} & |\text{AgNH}_3^+| = x - y = 1,7 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1} \\ |\text{Ag}^+| = y = 1,68 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1} & |\text{NH}_3| = x + y = 5,06 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1} \end{array}$$

3. Réaction entre espèces majoritaires :

Illustrons cette nouvelle notion par l'exercice suivant:

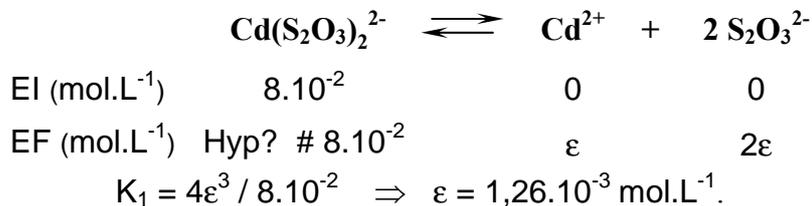
On dispose des données suivantes relatives à la dissociation d'ions complexes en milieu aqueux.



1) Etablir le bilan d'équilibre d'une solution contenant à l'état initial $\text{Cd}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{2-}$ à la concentration $8 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

2) On ajoute ensuite des ions Cu^{2+} à raison de $10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$. Etablir le bilan final.

1) La première question concerne le seul équilibre (1) et on peut tenter une approximation de calcul, compte tenu de la faible valeur de K_1 , soit :



L'hypothèse est confirmée par ce résultat qui montre que la dissociation du complexe $\text{Cd}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{2-}$ est bien très faible.

2) Les ions Cu^{2+} ensuite ajoutés vont pouvoir se complexer avec les ions $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ issus de l'équilibre (1). Nous avons montré, par la réponse précédente, que la concentration de ces anions (2ε) est faible mais ces ions, au fur et à mesure de leur réaction avec Cu^{2+} , pourront être fournis à nouveau par déplacement vers la droite de la réaction (1).

Nous sommes donc en présence d'un système impliquant l'échange de l'espèce $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ entre deux ions complexes par l'intermédiaire des équilibres (1) et (2).

On peut *a priori* obtenir la solution de cet exercice en utilisant comme série d'équations:

- les expressions de K_1 et de K_2 .

- les relations suivantes traduisant la conservation de la matière :

$$\Sigma[\text{Cd}^{2+}] = 8 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} = [\text{Cd}^{2+}] + [\text{Cd}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{2-}]$$

$$\Sigma[\text{Cu}^{2+}] = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1} = [\text{Cu}^{2+}] + [\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{2-}]$$

$$\Sigma[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] = 2 \cdot 8 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} = [\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] + 2 \cdot [\text{Cd}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{2-}] + 2 \cdot [\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{2-}]$$

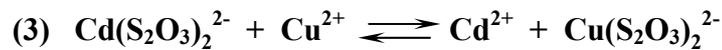
On dispose donc d'un système de 5 équations pour les 5 inconnues que sont les concentrations des 5 espèces chimiques. On conçoit néanmoins que la résolution n'est pas forcément simple et évidente. Qu'en serait-il si, au lieu de deux équilibres, nous devions résoudre un problème impliquant 3, ou 4, ou ..., réactions simultanées?

Une méthode beaucoup plus rapide et efficace pour traiter ce type d'exercice consiste à examiner quelles sont **les espèces majoritairement réagissantes et majoritairement formées**, pour n'écrire qu'une seule réaction s'affranchissant dans un premier temps des espèces minoritaires.

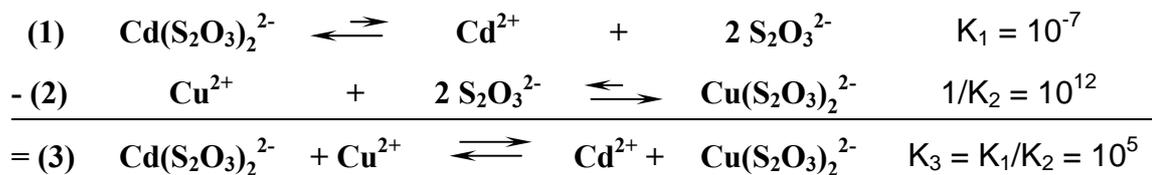
Dans le cas présent (cf. question 1) $S_2O_3^{2-}$ n'est libéré qu'en très faible quantité par le complexe $Cd(S_2O_3)_2^{2-}$. Cette espèce $S_2O_3^{2-}$ deviendra à coup sur encore plus "minoritaire" quand on ajoute Cu^{2+} qui donne lieu à une complexation encore plus forte qu'avec Cd^{2+} .

On peut concevoir de la façon suivante la réaction qui va intervenir : "les ions Cu^{2+} sont très avides d'une complexation avec les ions $S_2O_3^{2-}$. Or il n'y a que très peu de ces ions, libres dans la solution. En conséquence les ions Cu^{2+} vont aller capter les ions $S_2O_3^{2-}$ là où ils sont majoritairement, c.-à-d.. dans le complexe $Cd(S_2O_3)_2^{2-}$."

Ceci s'explique en écrivant la réaction suivante **entre espèces majoritaires** :

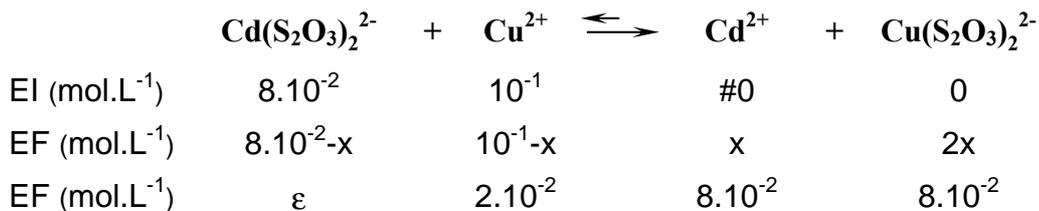


Cette réaction (3) découle d'une combinaison entre les équilibres (1) et (2), combinaison qui traduit l'échange des ions $S_2O_3^{2-}$ entre les deux cations métalliques tout en éliminant du bilan cette espèce minoritaire. Ceci s'écrit :



La constante K_3 de cette réaction se déduit, comme déjà vu, des constantes des équilibres impliqués dans cette combinaison.

Il est maintenant aisé d'effectuer le bilan de cet équilibre (3), tout en utilisant les méthodes usuelles d'approximation, ce qui donne, en supposant la réaction très déplacée vers la droite (puisque $K_3 \gg 1$)



l'hypothèse de $[Cd(S_2O_3)_2^{2-}] = \varepsilon$ est confirmée par:

$$K_3 = 10^5 = (8 \cdot 10^{-2})^2 / \varepsilon \cdot 2 \cdot 10^{-2} \rightarrow \varepsilon = 3,2 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}.$$

Il reste à calculer la concentration de l'espèce $S_2O_3^{2-}$ dont on sait que la valeur doit, elle aussi, être minoritaire. On peut utiliser soit K_1 , soit K_2 , et on doit évidemment trouver la même valeur de concentration de $S_2O_3^{2-}$.

Ceci se vérifie à partir de :

$$K_2 = 10^{-12} = \frac{|Cu^{2+}| \cdot |S_2O_3^{2-}|^2}{|Cu(S_2O_3)_2^{2-}|} \quad \text{ou} \quad K_1 = 10^{-7} = \frac{|Cd^{2+}| \cdot |S_2O_3^{2-}|^2}{|Cd(S_2O_3)_2^{2-}|}$$

On trouve dans l'un ou l'autre cas $[S_2O_3^{2-}] = 2 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$.

4. Réaction prépondérante :

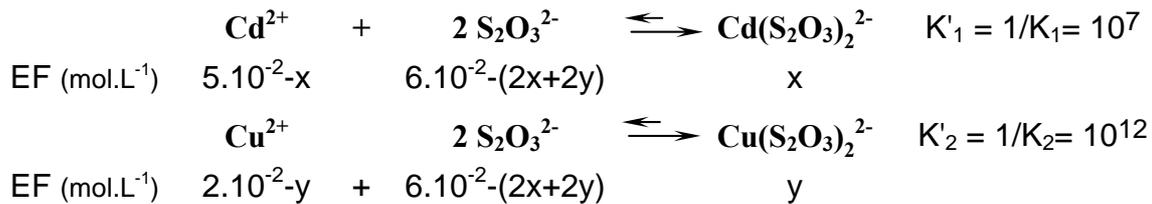
Reprenons les données de l'exercice précédent :



et considérons l'état initial suivant :

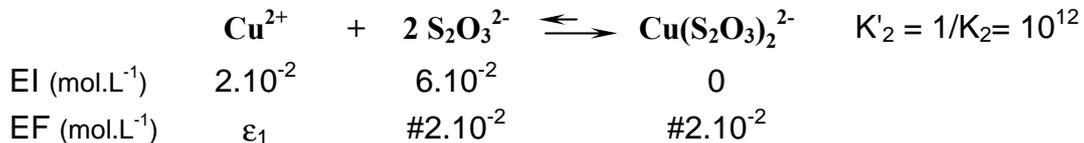
$$[\text{Cd}^{2+}]^0 = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} \quad [\text{Cu}^{2+}]^0 = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} \quad [\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]^0 = 6 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

Nous pourrions envisager d'établir un bilan comme cela a été fait pour la question 2 de l'exercice relatif à une double estérification (cf.§1 de ce chapitre). Ceci s'écrirait :



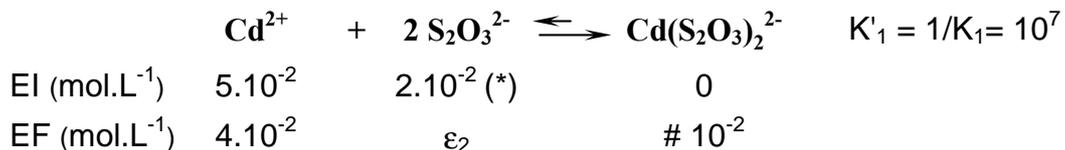
On a alors à résoudre un système de deux équations et deux inconnues x et y. Il est plus judicieux d'opérer de la façon suivante.

Puisque Cu^{2+} est plus fortement complexé que Cd^{2+} par les ions $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ($K'_2 \gg K'_1$), nous allons tout d'abord effectuer un premier bilan sans tenir compte de la présence des ions Cd^{2+} . Ceci revient à considérer **la réaction prépondérante** qui correspond à un ordre logique de réactivité des espèces introduites dans le milieu. Ceci peut s'écrire (avec les approximations usuelles) :



Un calcul de $\varepsilon_1 = [\text{Cu}^{2+}]$ confirmerait la validité de l'hypothèse d'une réaction très déplacée, ce que nous savons déjà. Toutefois, ce calcul n'est pas vraiment utile et ne donne pas la valeur à l'équilibre puisque seule la concentration de $\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{2-}$ est valable à l'issue de ce premier bilan.

En effet, il faut maintenant considérer la complexation des ions Cd^{2+} avec l'excédent de complexant $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, réaction qui devient la **nouvelle réaction prépondérante** après épuisement des ions Cu^{2+} , soit :



(*) : quantité de $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ disponible après le premier bilan

Nous connaissons donc les concentrations des espèces majoritaires:

$$[\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{2-}] = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} \quad [\text{Cd}^{2+}] = 4 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} \quad [\text{Cd}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{2-}] = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

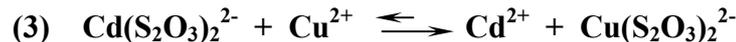
Il ne reste plus qu'à calculer celles des espèces minoritaires:

$$K_1 = 10^{-7} = \frac{|\text{Cd}^{2+}| \cdot |\text{S}_2\text{O}_3^{2-}|^2}{|\text{Cd}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{2-}|} \Rightarrow \varepsilon = 1,58 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1} \text{ pour } |\text{S}_2\text{O}_3^{2-}|$$

Afin de calculer la concentration des ions Cu^{2+} (ε_1) on utilise :

$$K'_2 = 10^{+12} = \frac{|\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{2-}|}{|\text{Cu}^{2+}| \cdot |\text{S}_2\text{O}_3^{2-}|^2} \Rightarrow \varepsilon_1 = |\text{Cu}^{2+}| = 8 \cdot 10^{-7} \text{ mol.l}^{-1} \quad (*) \text{ en utilisant } [\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] \text{ finale}$$

Remarque: en se référant à l'exercice du § précédent, on peut aussi constater que pour l'équilibre (3), c.-à-d.:

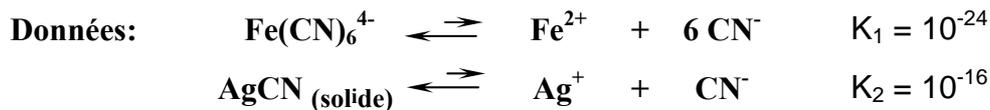


la constante K_3 est elle même vérifiée avec les concentrations obtenues ci-dessus:

En effet : $K_3 = 10^5$ est cohérent avec $K_3 = 2 \cdot 10^{-2} \cdot 4 \cdot 10^{-2} / 10^{-2} \cdot 8 \cdot 10^{-7}$

5. Réaction prépondérante entre espèces majoritaires :

Les notions d'espèces majoritaires et de réaction prépondérante peuvent être utilisées simultanément. Illustrons à l'aide de l'exercice suivant.

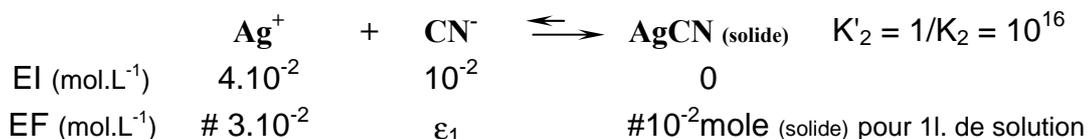


On constitue une solution contenant à l'état initial :

$$[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}] = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1} \quad [\text{CN}^-] = 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1} \quad \text{et} \quad [\text{Ag}^+] = 4 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$$

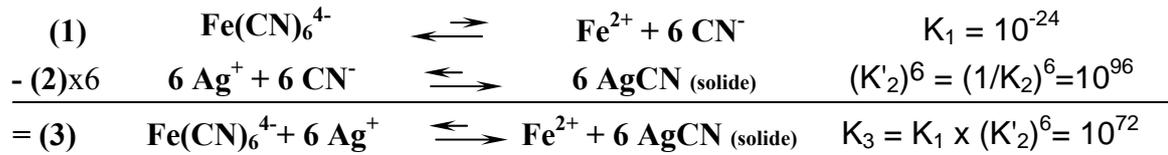
Etablir le bilan d'équilibre correspondant.

Les ions Ag^+ vont, en premier lieu, réagir avec les ions cyanures qui sont "libres" dans la solution, d'où une **première réaction prépondérante** et un premier bilan ne tenant pas compte de la présence de l'espèce $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$.



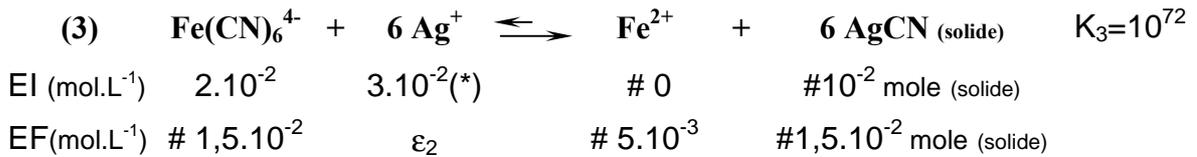
Le calcul de $\varepsilon_1 = [\text{CN}^-]$ confirmerait la validité de l'hypothèse d'une réaction très déplacée, ce que nous savons déjà. Toutefois, ce calcul n'est pas vraiment utile puisque, seule la concentration de Ag^+ est valable à l'issue de ce premier bilan.

En effet il faut maintenant envisager la réaction des ions Ag^+ avec les ions $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ susceptibles de libérer des ions CN^- . On peut considérer une **nouvelle réaction prépondérante entre espèces majoritaires**, (et éliminant l'espèce minoritaire CN^-), selon la méthode suivante :



On remarque l'intervention d'un jeu particulier de coefficients stœchiométriques, lequel est nécessaire pour obtenir cette réaction (3) traduisant l'échange des ions CN^- entre le "donneur" Fe(CN)_6^{4-} et "l'accepteur" Ag^+ . Les valeurs des constantes correspondantes doivent donc être ajustées en conséquence.

Effectuons maintenant le bilan correspondant.



(*) quantité de Ag^+ disponible après le premier bilan

Il ne reste plus qu'à calculer les concentrations des espèces minoritaires, tout en vérifiant que les valeurs correspondantes sont bien "de type ε ", soit :

$$K_3 = 10^{72} = \frac{|\text{Fe}^{2+}|}{|\text{Fe(CN)}_6^{4-}| \cdot |\text{Ag}^+|^6} \Rightarrow |\text{Ag}^+| = \varepsilon_2 = 8,33.10^{-13} \text{ mol.L}^{-1}$$

La concentration en CN^- est accessible, à partir de K_1 ou K_2 :

$$K_1 = 10^{-24} = \frac{|\text{Fe}^{2+}| \cdot |\text{CN}^-|^6}{|\text{Fe(CN)}_6^{4-}|} = \frac{5.10^{-3} \cdot (\varepsilon_1)^6}{1,5.10^{-2}} \quad K_2 = 10^{-16} = [\text{Ag}^+].[\text{CN}^-] = 8,33.10^{-13} \cdot \varepsilon_1$$

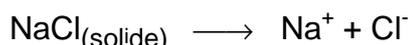
ce qui conduit, par l'un ou l'autre calcul, à : $\varepsilon_1 = [\text{CN}^-] = 1,2.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$.

Chapitre 3 : LES REACTIONS ACIDE-BASE

1. Solvatation des ions :

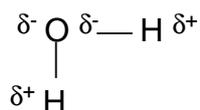
De nombreuses espèces, minérales en particulier, voient leur dissolution dans l'eau (ou encore dans d'autres solvants) s'accompagner d'une dissociation en ions. Cette dissolution-dissociation implique des interactions entre les ions obtenus et le solvant. C'est ce qu'on appelle le phénomène de solvatation.

Prenons l'exemple de la mise en solution aqueuse de chlorure de sodium:

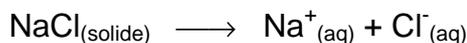


Cette dissolution et dissociation nécessite de vaincre les forces de cohésion qui maintiennent les ions dans la structure cristalline du chlorure de sodium (énergie réticulaire). Si les ions peuvent se séparer et devenir quasi indépendants, c'est grâce à l'intervention de nouvelles forces (de type électrostatique) entre eux-mêmes et le solvant.

Pour le cas des solutions aqueuses, l'eau est une molécule présentant un moment dipolaire et une constante diélectrique élevés, du fait de la polarisation des liaisons O-H .



Les dipôles vont s'orienter au voisinage des ions qui seront alors entourés d'un "cortège de solvatation". Pour être plus précis la réaction précédente devrait être écrite selon:



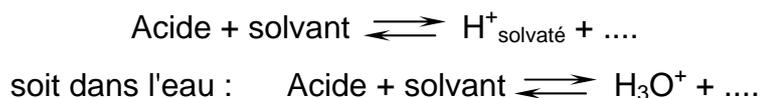
Dans le cas particulier du proton, c.-à-d. de l'ion H^+ , très petit et possédant donc une densité de charge très élevée, comparativement aux autres ions, on considère que cette solvatation prend un caractère quasi covalent avec une molécule d'eau. Il est alors préférable d'écrire pour cette espèce H_3O^+ , que l'on nomme "l'ion hydronium".

2. Acides et Bases - Définition :

2-1) Acides et bases selon Brönstedt

2.1.1./ Acides

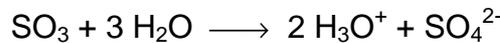
Un acide est tout composé, ion ou molécule, qui en présence d'un solvant donne lieu à une réaction (totale ou équilibrée) libérant des protons dans ce solvant .



Le proton peut provenir de l'espèce acide elle-même:



Il peut aussi provenir du solvant, dans le cas présent H_2O :

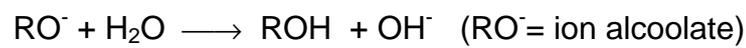


2.1.2./ Bases

Inversement il s'agit de toute espèce, neutre ou chargée, susceptible de capter des protons selon une réaction totale ou équilibrée.



Mais cette forme d'écriture n'est intéressante que si H_3O^+ est une espèce majoritaire, c'est à dire quand on introduit une base dans une solution acide. Ce n'est pas le cas dans l'eau pure, où l'on définit alors une base comme une espèce capable d'arracher (de façon totale ou équilibrée) un proton à la molécule d'eau elle-même et libérant en conséquence l'ion hydroxyle OH^- .



2-2) Acides forts et bases fortes

2.2.1./ Acides forts

La réaction libérant les protons est totale, par ex :



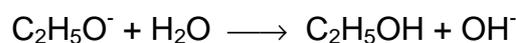
L'eau capte quantitativement les protons des molécules HCl, lequel ne peut donc exister sous cette forme dans l'eau. On remarque que l'eau agit en temps que base puisqu'elle arrache les protons de HCl en se transformant en H_3O^+ .

Il ne peut exister dans l'eau un meilleur donneur de proton que H_3O^+ . On dit que **H_3O^+ est le plus fort des acides existant en milieu aqueux**. Les acides plus forts que H_3O^+ sont intégralement transformés en H_3O^+ quand on les introduit dans le solvant H_2O .

Comme exemples d'acides forts dans l'eau, on peut citer: HCl, HI, HBr, HClO_4 , HNO_3 , ...

2.2.2./ Bases fortes

La réaction de capture de proton sur le solvant, donc de libération de OH^- est totale. C'est par exemple le cas de l'ion éthylate (obtenu par réaction de l'éthanol avec le sodium) :



Corrélativement $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$ ne peut exister dans l'eau ; cet ion, base forte, capte mieux H^+ que ne le fait OH^- . Il ne peut exister dans l'eau de meilleur capteur de H^+ que OH^- lui-même. L'ion hydroxyle **OH^- est la plus forte des bases pouvant exister en milieu aqueux**. On remarquera au passage que l'eau joue aussi dans ce cas un rôle d'acide en fournissant des protons H^+ .

Pour un autre exemple de base forte dans l'eau on peut citer l'ion amidure NH_2^-



Pour obtenir une solution d'ions OH^- , plutôt que les réactions précédentes, on réalise en général une solution de soude ou de potasse, espèces très solubles et dissociées :



3. Autoprotolyse du solvant :

La mise en solution d'un acide ou d'une base fournit donc respectivement des ions H_3O^+ ou OH^- . Toutefois ces ions peuvent aussi apparaître à partir de la dissociation du solvant qui est une réaction équilibrée :



dont la constante s'exprime $K_i = [\text{H}_3\text{O}^+].[\text{OH}^-]$ et vaut $K_i = 10^{-14}$ à 25°C.

Il ne faut pas perdre de vue que les concentrations des deux ions H_3O^+ et OH^- sont en permanence reliées entre elles par cet équilibre, dit équilibre d'autoprotolyse, et que la connaissance d'une des deux concentrations implique la connaissance de l'autre.

4. Couples acide/base faibles conjugués :

4-1) Acide faible

Cette fois la réaction de libération de protons n'est que partielle, par ex :



Un tel équilibre se caractérise par sa constante alors nommée **constante d'acidité** et

notée K_a . telle que : $K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+].[\text{CN}^-]}{[\text{HCN}]} = 7,2.10^{-10}$ pour cet exemple

On utilise aussi la définition :

$$\text{p}K_a = -\log_{10} K_a \quad \text{avec} \quad \text{p}K_a = 9,14 \quad \text{pour l'exemple choisi.}$$

Notons que, en règle générale, ce que l'on appelle communément "acide faible" correspond à des valeurs de K_a assez petites ($K_a < 10^{-3}$, soit encore $\text{p}K_a > 3$), donc à des équilibres plutôt déplacés vers la gauche, si la dilution n'est pas trop importante (cf. chapitre correspondant). Bien entendu, pour des valeurs de K_a plus élevées la dissociation peut devenir de plus en plus importante et, à la limite, si l'équilibre devient très déplacé vers la droite, on obtient le comportement d'un acide quasiment fort.

4-2) Base faible conjuguée - Couple Acide/base

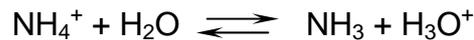
Si nous changeons le sens d'écriture de la réaction choisie pour l'exemple précédent :



il apparaît que CN^- peut capter des protons selon une réaction équilibrée. Il s'agit d'une base faible.

Il est évident que, à chaque fois que nous écrivons une équation chimique traduisant les propriétés d'un acide faible, on fait apparaître dans l'autre membre une base faible. On définit ainsi un couple Acide-Base encore dit acide et base conjugués.

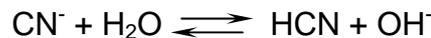
En voici quelques exemples :



Puisque les valeurs des constantes K_a sont petites, ces équilibres sont déplacés vers la gauche. En conséquence les bases faibles CH_3CO_2^- , NH_3 , HCO_3^- , ... réagissent fortement avec l'acide fort H_3O^+ . Mais qu'en est-il lorsque la base faible est introduite dans l'eau ?

4-3) Constante de basicité - Relation avec K_a

En solution dans l'eau, une base faible ne capte que partiellement H^+ et donc ne libère que partiellement OH^- , par exemple pour le cas de l'ion cyanure CN^- :



La constante d'un tel équilibre s'appelle **constante de basicité** et se note K_b , soit pour cet exemple :

$$K_b = \frac{|\text{OH}^-| \cdot |\text{HCN}|}{|\text{CN}^-|} \quad \text{ou encore} \quad \mathbf{pK_b = -\log_{10} K_b}$$

Néanmoins il est clair que cette définition est liée à celle de K_a , puisque :

$$K_b = \frac{|\text{HCN}| \cdot K_i}{|\text{CN}^-| \cdot |\text{H}_3\text{O}^+|} = \frac{K_i}{K_a} \quad \Rightarrow \quad |\text{OH}^-| = \frac{K_i}{|\text{H}_3\text{O}^+|}$$

soit encore $\mathbf{K_a \cdot K_b = K_i = 10^{-14}}$ ou $\mathbf{pK_a + pK_b = 14}$

Là aussi notons que, en règle générale, ce que l'on appelle communément "base faible" correspond à des valeurs de K_b assez petites ($K_b < 10^{-3}$, soit $pK_b > 3$ ou encore $pK_a < 11$), donc à des équilibres plutôt déplacés vers la gauche si la dilution n'est pas trop importante (cf. chapitre correspondant), et ne libérant que peu de OH^- . Bien entendu, pour des valeurs de K_b plus élevées la dissociation peut devenir de plus en plus importante et, à la limite, si l'équilibre devient très déplacé vers la droite, on obtient le comportement d'une base quasiment forte.

On peut aussi, en inversant l'équilibre traduisant la réaction d'une base faible avec l'eau, en déduire que les acides faibles réagissent fortement avec la base forte OH^- .

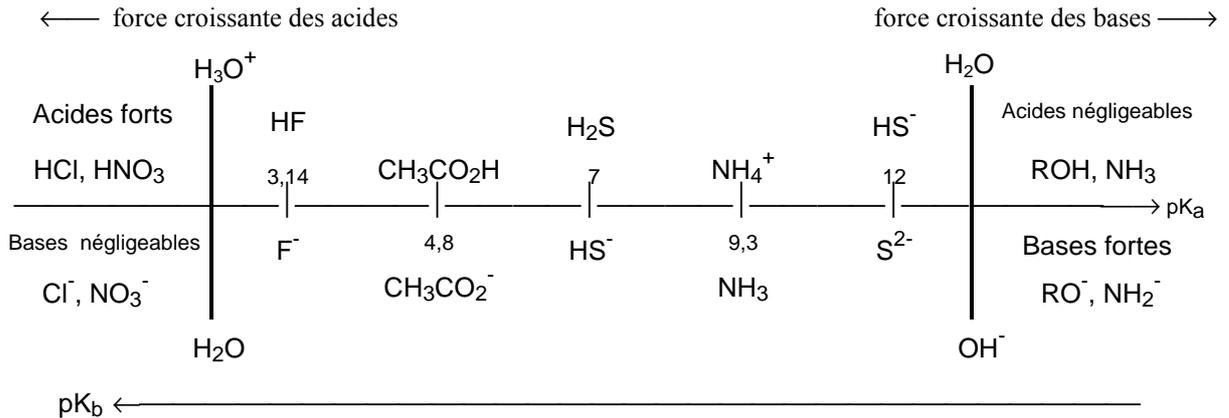
5. Echelle d'acido-basicité :

Les conclusions précédentes peuvent être regroupées sur une **échelle d'acidité** exprimée soit à partir de pK_a , soit à partir de pK_b . On choisit généralement pK_a .

Lorsque pK_a grandit, K_a diminue et l'acide correspondant devient de plus en plus faible; c'est l'inverse pour pK_b et K_b et donc pour la force de la base conjuguée.

Il est d'usage de considérer qu'un acide se comporte comme un acide fort lorsque sa constante K_a est >1 (soit $pK_a < 0$). Il en va de même pour les bases qui sont considérées comme forte lorsque K_b est >1 (soit $pK_b < 0$).

D'où l'échelle suivante :



Dans la partie gauche de cette échelle se situent les acides forts ($pK_a < 0$) détruits en solution en libérant totalement H_3O^+ . En échange les espèces conjuguées ($pK_b > 14$) sont considérées comme ayant un pouvoir basique nul ou négligeable.

Réciproquement, c'est dans la partie droite de l'échelle ($pK_a > 14$ ou $pK_b < 0$) que l'on trouve les bases fortes, elles aussi détruites en solution en libérant totalement OH^- et auxquelles correspondent des acides conjugués nuls ou négligeables.

Le domaine d'acido-basicité utile du solvant est donc délimité par deux frontières.

- Au plus fort des acides existant dans l'eau, H_3O^+ , correspond la base associée H_2O , selon: $H_3O^+ \rightleftharpoons H^+ + H_2O$

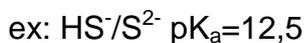
-A la plus forte des bases existant dans l'eau, OH^- , correspond l'acide associé H_2O , selon: $H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$.

C'est à l'intérieur de ces frontières que se situent les couples acide faible/base faible. En fait les deux antagonistes d'un couple ne seront réellement faibles que pour le domaine de pK_a compris sensiblement entre 3 et 11.

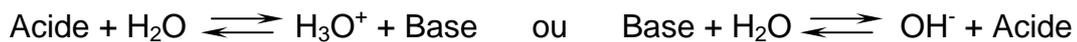
Pour des valeurs de $pK_a < 3$, on rencontre des acides "moyens" dont le comportement se rapproche de celui d'un acide fort et la base conjuguée est en échange très faible.



Pour des valeurs de $pK_a > 11$, on rencontre des bases "moyennes" dont le comportement se rapproche de celui d'une base forte et l'acide conjugué est en échange très faible.



Comme nous l'avons déjà vu (cf. chap. correspondant - loi de dilution d'Ostwald), la dilution exerce une influence sur ces équilibres de type:



et c'est en réalité la valeur du rapport K_a/C^0 (ou K_b/C^0) qui permet de dire si le comportement est celui:

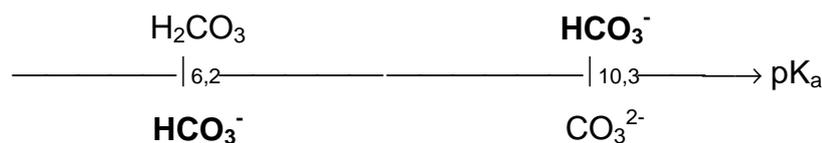
- d'un acide (ou d'une base) faible $\Leftrightarrow K_a/C^0$ (ou K_b/C^0) $< 10^{-2}$
- d'un acide (ou d'une base) fort $\Leftrightarrow K_a/C^0$ (ou K_b/C^0) > 10
- d'un acide (ou d'une base) moyen, pour des valeurs intermédiaires.

6. Ampholytes :

On appelle ampholyte (ou amphotère) une espèce possédant simultanément des propriétés d'acide et de base faible, par exemple l'ion hydrogénéocarbonate:



soit, sur l'échelle d'acidité, la situation :



On peut remarquer au passage les propriétés ampholytes du solvant puisque H_2O est à la fois base conjuguée de l'acide fort H_3O^+ et acide conjugué de la base forte OH^- .

7. Principe des réactions Acide/base :

Une réaction acide-base correspond à l'équilibre d'échange du proton H^+ entre deux couples, selon le schéma suivant :



De tels équilibres sont toujours déplacés dans le sens où les espèces les plus fortes conduisent aux espèces les plus faibles. On peut les subdiviser en plusieurs cas de figure.

7-1) Réaction d'un acide fort sur une base forte

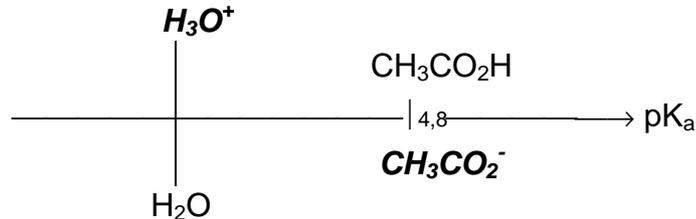
On peut choisir comme exemple la réaction entre une solution d'acide chlorhydrique (H_3O^+ , Cl^-) et une solution de soude (Na^+ , OH^-). Les espèces négligeables ou spectatrices (Cl^- et Na^+) n'ont aucun rôle et la réaction se résume à :



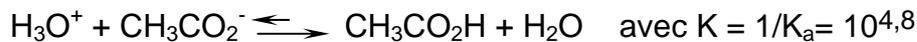
C'est la réaction acide-base la plus quantitative. Selon les conditions initiales, l'espèce H_3O^+ ou l'espèce OH^- (ou les deux dans le cas d'un mélange stœchiométrique) deviendra minoritaire.

7-2) Réaction d'un acide fort sur une base faible

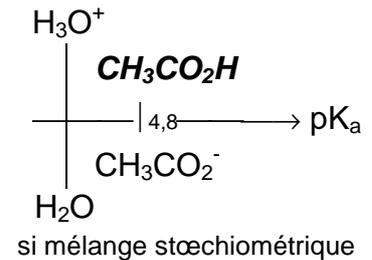
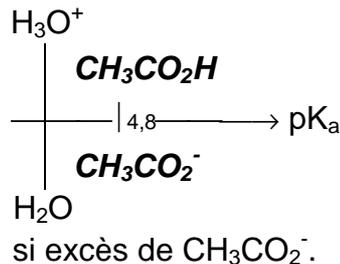
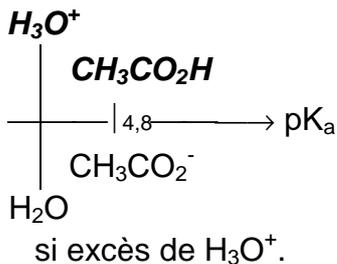
Prenons comme exemple la réaction entre une solution d'acide chlorhydrique et une solution d'acétate de sodium. Les espèces acido-basiques majoritaires à l'état initial sont H_3O^+ (issu de HCl) et CH_3CO_2^- (issu de la dissociation totale de $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}$) restant essentiellement sous cette forme (puisque base faible). Les ions Cl^- et Na^+ sont toujours spectateurs. Cette situation initiale peut être schématisée selon le schéma suivant dans lequel les espèces majoritaires (autres que le solvant) sont indiquées en caractères italiques gras.



La réaction s'écrit :

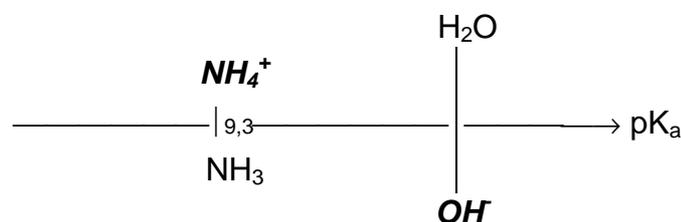


Selon les quantités mises en jeu à l'état initial, on aboutira à l'une ou l'autre des situations suivantes pour ce qui concerne les espèces majoritaires à l'équilibre (en caractères italiques gras) :

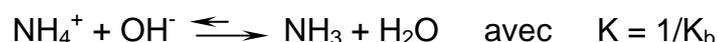


7-3) Réaction d'un acide faible sur une base forte

Prenons comme exemple la réaction entre une solution de chlorure d'ammonium et une solution de soude. Les espèces acido-basiques majoritaires à l'état initial sont NH_4^+ , acide faible (issu de la dissociation totale de NH_4Cl) et OH^- issu de la dissociation totale de NaOH. Les ions Cl^- et Na^+ sont toujours spectateurs. Cette situation initiale peut être schématisée selon :



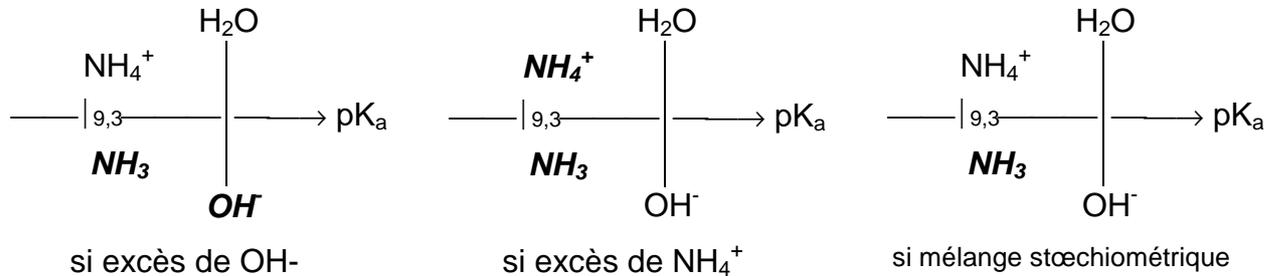
La réaction s'écrit :



Cette réaction est en fait la résultante des deux équilibres suivants (avec élimination de l'espèce minoritaire H_3O^+) :

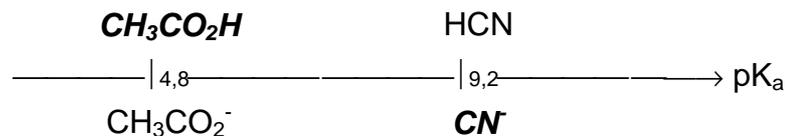


Selon les quantités mises en jeu à l'état initial, on aboutira à l'une ou l'autre des situations suivantes pour ce qui concerne les espèces majoritaires à l'équilibre (en caractères italiques gras):



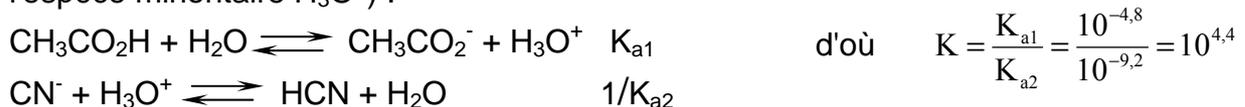
7-4) Réaction d'un acide faible sur une base faible

Prenons comme exemple la réaction entre une solution d'acide acétique et une solution de cyanure de potassium. Les espèces acido-basiques majoritaires à l'état initial sont CH₃CO₂H, très peu dissocié (puisque acide faible), et CN⁻ issu de la dissociation totale de KCN. Les ions K⁺ sont spectateurs. Cette situation initiale peut être schématisée selon :

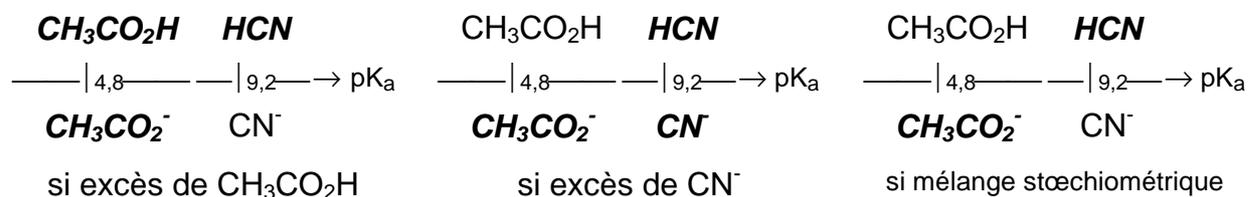


La réaction s'écrit : $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} + \text{CN}^- \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{CO}_2^- + \text{HCN} \quad K=?$

Cette réaction est en fait la résultante des deux équilibres (avec élimination de l'espèce minoritaire H₃O⁺) :



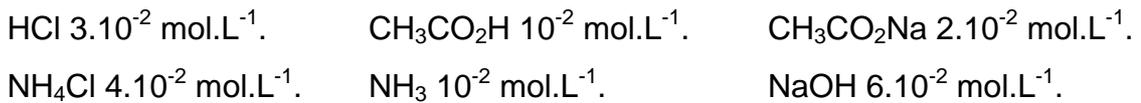
Selon les quantités mises en jeu à l'état initial, on aboutira à l'une ou l'autre des situations suivantes pour ce qui concerne les espèces majoritaires à l'équilibre (en caractères italiques gras) :



Remarque : pour que la réaction puisse être considérée comme quantitative, c.-à-d.. aboutissant à une concentration minoritaire pour le (ou les) réactifs limitants, il faut que la constante d'équilibre soit suffisamment grande. Ceci est valable si l'écart entre les deux valeurs de pK_a est au moins de 3 ou 4 unités.

7-5) Exercice d'application :

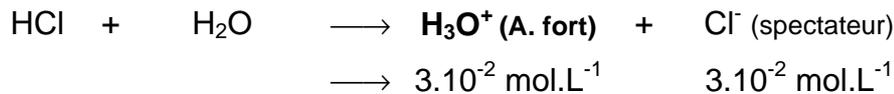
Dans un litre d'eau on introduit :



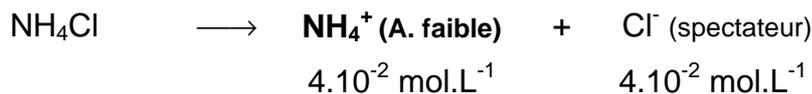
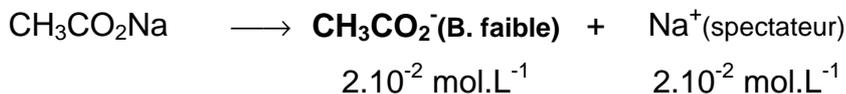
Calculer les concentrations d'équilibre de toutes les espèces acido-basiques.



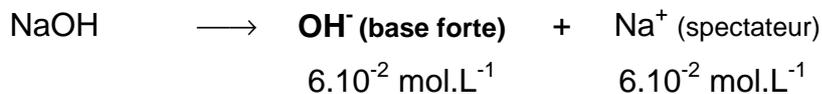
Il faut d'abord examiner le devenir de chacune des espèces introduites dans la solution et distinguer leurs propriétés acido-basiques respectives.



$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H } 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, acide faible, reste majoritairement sous cette forme



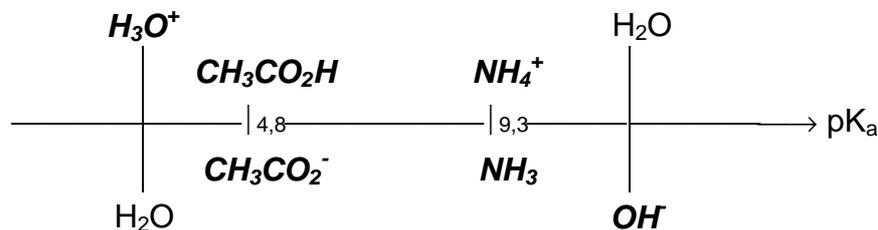
$\text{NH}_3 \text{ } 10^{-2} \text{ M}$, base faible, reste majoritairement sous cette forme.



On peut éventuellement noter immédiatement les concentrations des espèces spectatrices:

$$[\text{Cl}^-] = 3 \cdot 10^{-2} + 4 \cdot 10^{-2} = 7 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} \quad [\text{Na}^+] = 2 \cdot 10^{-2} + 6 \cdot 10^{-2} = 8 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

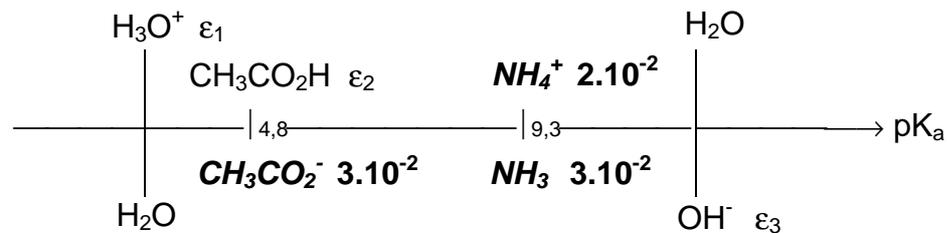
La situation initiale se schématise donc, pour les espèces ayant des propriétés acides ou basiques :



On peut accéder aux concentrations des espèces majoritaires à l'équilibre en effectuant les bilans respectifs selon une succession de réactions prépondérantes telles qu'on envisage à tout instant la réaction acide-base entre les espèces les plus fortes disponibles dans le milieu.

<u>1er bilan</u>	H_3O^+	+	OH^-	\rightleftharpoons	$2 \text{H}_2\text{O}$	
EI (mol.L ⁻¹)	3.10^{-2}		6.10^{-2}			solvant
"il reste"	ε_1		3.10^{-2}			"
<u>2ème bilan</u>	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$	+	OH^-	\rightleftharpoons	CH_3CO_2^-	+ H_2O
disponible	10^{-2}		3.10^{-2}		2.10^{-2}	solvant
"il reste"	ε_2		2.10^{-2}		3.10^{-2}	"
<u>3ème bilan</u>	NH_4^+	+	OH^-	\rightleftharpoons	NH_3	+ H_2O
disponible	4.10^{-2}		2.10^{-2}		10^{-2}	solvant
EF (mol.L ⁻¹)	2.10^{-2}		ε_3		3.10^{-2}	"

On aboutit donc à la situation suivante (espèces majoritaires en caractères italiques gras) :



Il ne reste plus qu'à calculer les concentrations des espèces minoritaires (tout en vérifiant qu'il s'agit bien de valeurs minoritaires). Plusieurs choix de calcul, permettant au passage de vérifier la cohérence des résultats, sont possibles, par exemple :

$$K_{a_2} = 10^{-9,3} = \frac{|\text{H}_3\text{O}^+| \cdot |\text{NH}_3|}{|\text{NH}_4^+|} \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = \varepsilon_1 = 3,34.10^{-10} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$K_i = 10^{-14} = [\text{H}_3\text{O}^+].[\text{OH}^-] \Rightarrow [\text{OH}^-] = \varepsilon_3 = 3.10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$$

ce que l'on peut aussi déduire du 3ème bilan

$$K_{a_1} = 10^{-4,8} = \frac{|\text{H}_3\text{O}^+| \cdot |\text{CH}_3\text{CO}_2^-|}{|\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}|} \Rightarrow [\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}] = \varepsilon_2 = 6,3.10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$$

Chapitre 4 : pH DES SOLUTIONS AQUEUSES
1. Définition du pH :
1-1) Définition de pH et de pOH

Par définition : $\text{pH} = -\log_{10} [\text{H}_3\text{O}^+]$ ou encore $\text{pH} = -\log_{10} [\text{H}^+_{\text{aq}}]$

Réciproquement : $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}}$

On définit de la même manière : $\text{pOH} = -\log_{10} [\text{OH}^-]$

La constante (à 25°C) de l'équilibre d'autoprotolyse de l'eau :

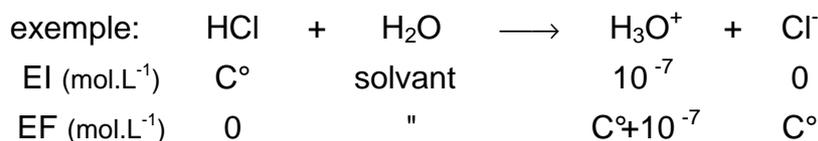


impose : $[\text{H}_3\text{O}^+].[\text{OH}^-] = K_i = 10^{-14}$ soit **$\text{pH} + \text{pOH} = \text{p}K_i = 14$**

1-2) pH de l'eau pure

Dans l'eau pure, les seules espèces ioniques sont celles issues de l'équilibre d'autoprotolyse. La relation d'électroneutralité impose des valeurs identiques pour les concentrations des espèces H_3O^+ et OH^- , c.-à-d..

$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = (K_i)^{1/2} = 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$, d'où dans l'eau pure : $\text{pH} = \text{pOH} = 7$

2. pH d'une solution d'acide fort :


A condition que C° ne soit pas trop faible ($\text{C}^\circ \gg 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$), on pourra négliger 10^{-7} devant la valeur de C° et par conséquent:

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log \text{C}^\circ$$

Ex. numérique : On dissout 11,2 litres de gaz chlorhydrique (mesurés dans les conditions normales de température et de pression) dans 6 litres d'eau. Calculer la valeur du pH de la solution.

Le nombre de moles de HCl introduit est de $11,2/22,4 = 0,5 \text{ mol}$. La concentration initiale en HCl est donc : $0,5/6 = 8,33.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

La valeur du pH est: $\text{pH} = -\log (8,33.10^{-2}) \approx 1,1$

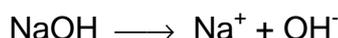
3. pH d'une solution de base forte :

De la même façon, si on réalise une solution de base forte à la concentration C° , on obtient une concentration d'ions OH^- elle-même égale à C° si on peut négliger 10^{-7} (concentration de OH^- de l'eau pure) devant C° .

$$\text{Soit alors: } \mathbf{pH = 14 - pOH = 14 + \log C^\circ}$$

Ex. numérique.: On dissout 0,8 g. de soude dans 400 ml d'eau. Calculer la valeur du pH.

La masse molaire de NaOH est $M=40$ g. Le nombre de moles est $0,8/40 = 2 \cdot 10^{-2}$ mol.

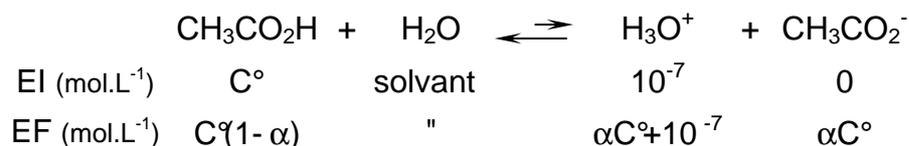


La concentration initiale de soude et donc la concentration obtenue pour OH^- est égale à : $n/V = 2 \cdot 10^{-2}/0,4 = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

La valeur du pH est : $\text{pH} = 14 + \log(5 \cdot 10^{-2}) \approx 12,7$

4. pH d'une solution d'acide faible :

Considérons par exemple une solution d'acide acétique, de constante d'acidité $K_a=10^{-4,8}$ et de concentration initiale C° .



Là aussi nous supposons que nous nous plaçons toujours dans des conditions telles que 10^{-7} soit négligeable devant la quantité de H_3O^+ libérée par l'acide faible, soit $[\text{H}_3\text{O}^+] \approx \alpha C^\circ$

L'expression de la constante d'équilibre conduit à :
$$K_a = \frac{(\alpha C^\circ)^2}{C^\circ(1-\alpha)} = \frac{\alpha^2 C^\circ}{1-\alpha}$$

Nous avons déjà examiné (cf. loi de dilution d'Ostwald) les conditions qui permettent ou non d'utiliser une approximation pour résoudre l'équation précédente.

Lorsque le rapport K_a/C° est $< 10^{-2}$, la valeur de α tend vers 0 et la simplification de l'équation conduit à :

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_a}{C^\circ}} \quad \Rightarrow \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = \alpha C^\circ = \sqrt{K_a \cdot C^\circ}$$

$$\mathbf{pH = - \frac{1}{2} \log K_a - \frac{1}{2} \log C^\circ = \frac{1}{2} (\mathbf{pK_a - \log C^\circ})} \quad \text{ou encore } \mathbf{pH = \frac{1}{2} (\mathbf{pK_a + pC^\circ})}$$

C'est dans un tel cas que l'acide peut être considéré comme réellement faible.

Nous avons aussi vu que α tend vers 1 quand $K_a/C^\circ > 10$. L'acide se comporte alors comme un acide quasiment fort. Pour des valeurs intermédiaires du rapport K_a/C° l'acide est dit "moyen", il faut résoudre l'équation du second degré. Ces situations se rencontrent notamment pour des valeurs petites de pK_a et/ou des dilutions importantes.

Ex. numérique. Calculer le pH d'une solution d'acide acétique 10^{-2} mol.L⁻¹.

$$\frac{K_a}{C^0} = \frac{10^{-4,8}}{10^{-2}} < 10^{-2} \quad \text{L'acide est réellement faible dans ces conditions de dilution.}$$

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_a - \log C^0) = \frac{1}{2} (4,8 + 2) = 3,4$$

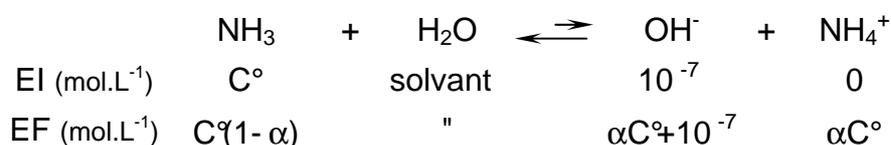
Par contre, cette formule ne serait plus valable pour une solution d'acide acétique à la concentration 10^{-4} mol.L⁻¹. (dilution trop importante) ou pour une solution d'acide phosphorique H₃PO₄ à la concentration 10^{-2} mol.L⁻¹. (pK_a=2,2 acidité presque forte).

5. pH d'une solution de base faible :

Considérons l'exemple d'une solution d'ammoniaque de concentration initiale C°.

$$\text{NH}_4^+/\text{NH}_3 \quad \text{p}K_a = 9,3 \quad \text{donc} \quad \text{p}K_b = 14 - 9,3 = 4,7 \quad \text{et} \quad K_b = 10^{-4,7}$$

Le problème se pose dans des termes analogues à ce que vu pour un acide faible, mais pour l'équilibre suivant:



Là aussi supposons que nous sommes toujours dans des conditions telles que 10^{-7} soit négligeable devant la quantité de OH⁻ libérés par la base faible, soit $[\text{OH}^-] = \alpha C^0$

L'expression de K_b conduit à:
$$K_b = \frac{(\alpha C^0)^2}{C^0(1 - \alpha)} = \frac{\alpha^2 C^0}{1 - \alpha}$$

Lorsque le rapport K_b/C° est $< 10^{-2}$, ce que l'on peut encore écrire $K_a \cdot C^0 > 10^{-12}$, la valeur

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_b}{C^0}} \quad \Rightarrow \quad |\text{OH}^-| = \alpha C^0 = \sqrt{K_b \cdot C^0}$$

de α tend vers 0 et la simplification de l'équation conduit à :

$$\text{pOH} = -\frac{1}{2} \log K_b - \frac{1}{2} \log C^0 = \frac{1}{2} (\text{p}K_b - \log C^0) \quad \text{ou encore} \quad \text{pOH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_b + \text{p}C^0)$$

C'est dans un tel cas que la base peut être considérée comme réellement faible.

Il suffit de remplacer pK_b par 14 - pK_a et pOH par 14 - pH pour aboutir à:

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (14 + \text{p}K_a + \log C^0) \quad \text{ou encore} \quad \text{pH} = \frac{1}{2} (14 + \text{p}K_a - \text{p}C^0)$$

De la même façon, pour des valeurs faibles de pK_b (c'est à dire des valeurs élevées de pK_a) et/ou pour des dilutions importantes, le taux de dissociation de la base peut augmenter et la base se comportera comme une base moyenne, voire forte.

Ex. numérique. Calculer le pH d'une solution d'ammoniaque $[\text{NH}_3] = 5 \cdot 10^{-2}$ mol.L⁻¹.

$$\frac{K_b}{C^0} = \frac{10^{-4,7}}{5 \cdot 10^{-2}} < 10^{-2} \quad ; \quad \text{La base est réellement faible dans ces conditions de dilution, et}$$

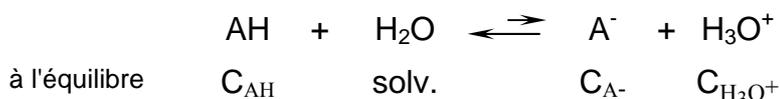
$$\text{pH} = \frac{1}{2} (14 + \text{p}K_a + \log C^0) = \frac{1}{2} (14 + 9,3 - 1,3) \approx 11$$

Par contre cette formule ne serait plus valable pour une solution d'ammoniaque de concentration initiale $2 \cdot 10^{-4}$ mol.L⁻¹. (dilution trop importante) ou pour une solution d'ions phosphates PO₄³⁻ (pK_a=12,2, base presque forte) à la concentration 10^{-2} .

6. pH d'une solution contenant un mélange Acide+Base faibles conjugués :

Notons AH et A⁻ les deux espèces du couple acide base, de constante K_a.

6-1) Cas où les deux concentrations d'équilibre sont connues



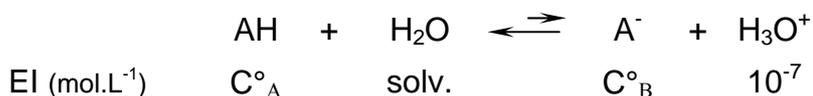
La simple application de l'expression de la constante d'équilibre K_a conduit à:

$$K_a = \frac{|\text{H}_3\text{O}^+| \cdot |\text{A}^-|}{|\text{AH}|} \Rightarrow |\text{H}_3\text{O}^+| = \frac{K_a \cdot |\text{AH}|}{|\text{A}^-|} \quad \text{et} \quad \text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{|\text{A}^-|_{\text{éq.}}}{|\text{AH}|_{\text{éq.}}}$$

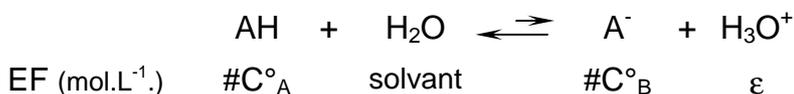
Cette relation, appliquée à des **concentrations d'équilibre**, est donc valable, quelles que soient les concentrations respectives des deux espèces, majoritaires ou minoritaires.

6-2) On réalise un mélange dans de l'eau pure

Notons C^o_A et C^o_B les concentrations initiales respectives de l'acide et de la base faibles.



Cet équilibre est *a priori* déplacé vers la gauche si l'acide est réellement faible. Cette considération est renforcée par la présence de la base faible dès l'état initial. On peut donc postuler que le taux d'avancement vers la droite sera très faible et en conclure que les concentrations respectives de l'acide AH et de la base A⁻ ne vont guère évoluer entre l'instant initial et la position d'équilibre. H₃O⁺ restera une espèce minoritaire, soit le bilan :



Remarque : on aurait pu faire un raisonnement tout à fait identique en considérant l'équilibre : $\text{A}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{AH} + \text{OH}^-$ de constante K_b

et conclure que OH⁻ est aussi une espèce minoritaire.

Puisqu'on admet que C^o_A et C^o_B sont aussi des valeurs d'équilibre, on en revient au

cas précédent (6-1) et : $\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{C^{\circ}_{\text{B}}}{C^{\circ}_{\text{A}}}$

Cette relation connue sous le nom de « *relation d'Henderson* » n'est toutefois valable qu'à condition de pouvoir admettre que les concentrations d'équilibre de l'acide et de la base restent identiques aux valeurs initiales. Ceci risque de ne plus être vérifié si, à l'état initial on choisit des valeurs de C^o_A et C^o_B qui ne sont pas du même ordre de grandeur (à savoir un facteur 100 ou plus entre les deux valeurs), ou encore si l'une ou l'autre espèce, acide ou base a un comportement presque fort (pK_a → 0 ou pK_a → 14).

Ex. numérique. Calcul du pH d'une solution dans laquelle on introduit NH_4^+ $3 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ et NH_3 $5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. ($\text{pK}_a=9,3$).

Nous sommes dans le cas où il est possible d'utiliser la relation d'Henderson, puisque les concentrations sont du même ordre de grandeur.

$$\text{pH} = 9,3 + \log \frac{5 \cdot 10^{-2}}{3 \cdot 10^{-2}} \approx 9,52$$

On vérifie au passage que H_3O^+ ($10^{-9,52} \text{ mol.L}^{-1}$) et OH^- ($10^{-4,48} \text{ mol.L}^{-1}$) sont des valeurs minoritaires.

Ce mode de calcul ne serait plus valable si on choisit par exemple comme conditions initiales NH_4^+ $10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ et NH_3 $5 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$. Dans ce dernier cas on peut considérer que tout se passe comme si on réalisait une solution contenant exclusivement la base faible NH_3 à $5 \cdot 10^{-1} \text{ M}$ (on trouve alors $\text{pH} \approx 11,5$).

Par contre s'il s'agissait de valeurs de concentrations ($[\text{NH}_4^+] = 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ et $[\text{NH}_3] = 5 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$) déterminées pour un état d'équilibre dans une solution contenant d'autres espèces, on aurait bien:

$$\text{pH} = 9,3 + \log \frac{5 \cdot 10^{-1}}{10^{-4}} \approx 13$$

7. Diagrammes de prédominance :

Considérons un couple AH/A^- caractérisé par la valeur de son pK_a .

Lorsque dans une solution on introduit, soit AH , soit A^- , soit un mélange $\text{AH} + \text{A}^-$, il y aura toujours à l'équilibre présence de ces deux composés avec, selon les cas, une seule espèce prédominante ou les deux simultanément.

Si maintenant on fait varier par un moyen approprié le pH de la solution, nous pouvons toujours exprimer :

- que la quantité totale (C_t) de $[\text{AH} + \text{A}^-]$ reste constante, d'après la nécessité de conservation de la matière. Ceci peut s'écrire : $C_t = [\text{AH}] + [\text{A}^-] = \text{constante}$, si le volume ne varie pas.

- que le rapport $[\text{A}^-]/[\text{AH}]$ peut se déduire à tout moment de la constante K_a et de la valeur du pH selon :

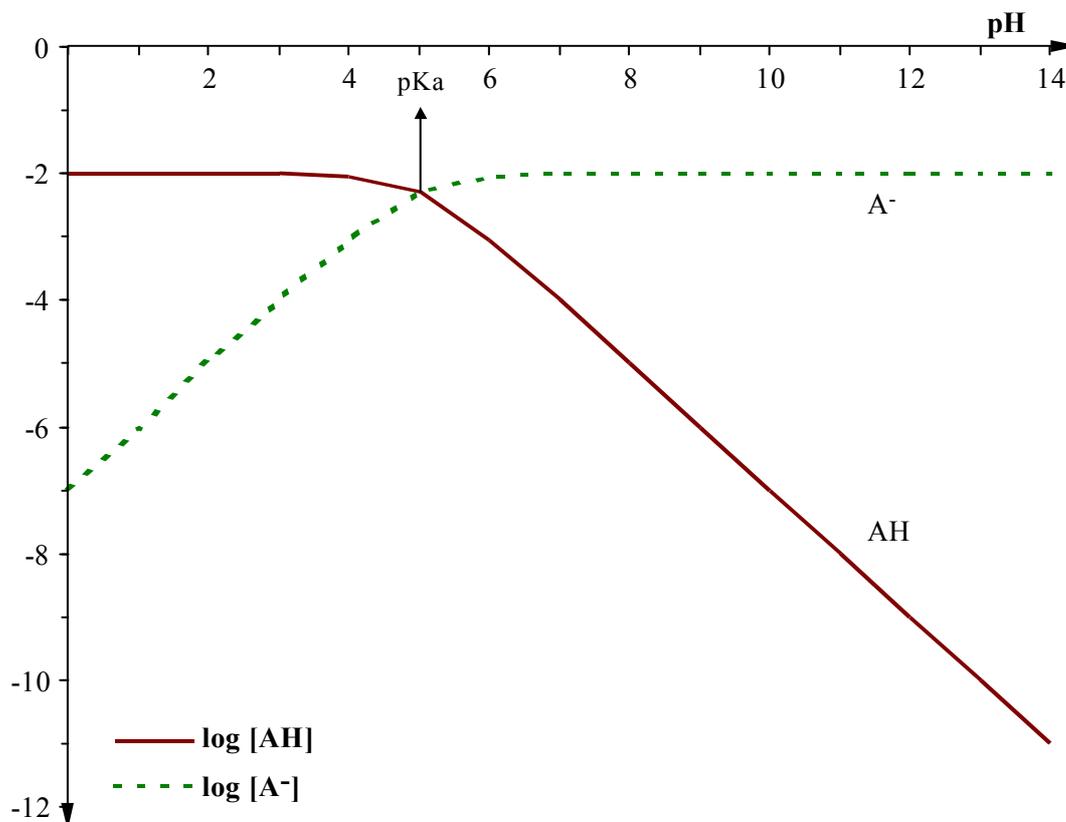
$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]} \Rightarrow \frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]} = 10^{\text{pH} - \text{pK}_a}$$

On voit aisément que ce rapport $[\text{A}^-]/[\text{AH}]$ est égal à :

1	si	$\text{pH} = \text{pK}_a$	\Leftrightarrow	$[\text{A}^-] = [\text{AH}] = 50\% \text{ de } C_t$
10	si	$\text{pH} = \text{pK}_a + 1$	\Leftrightarrow	$[\text{A}^-] \approx 90\% \text{ de } C_t$ et $[\text{AH}] \approx 10\% \text{ de } C_t$
10^2	si	$\text{pH} = \text{pK}_a + 2$	\Leftrightarrow	$[\text{A}^-] \approx 99\% \text{ de } C_t$ et $[\text{AH}] \approx 1\% \text{ de } C_t$
10^3	si	$\text{pH} = \text{pK}_a + 3$	\Leftrightarrow	$[\text{A}^-] = 99,9\% \text{ de } C_t$ et $[\text{AH}] = 0,1\% \text{ de } C_t$

etc..., et réciproquement pour des valeurs de $\text{pH} < \text{pK}_a$

Les considérations précédentes peuvent être représentées sous forme d'un graphe où l'on porte $\log[A^-]$ et $\log[AH]$ en fonction du pH. Prenons pour exemple une valeur de concentration totale $C_t = [AH] + [A^-] = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, et $pK_a = 5$. On obtient alors la figure suivante.

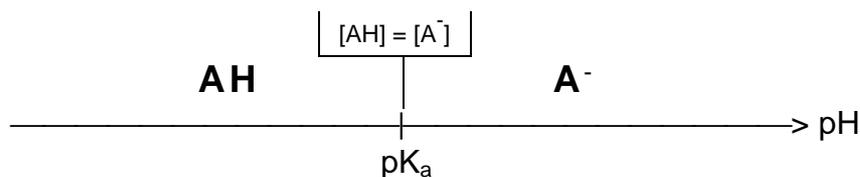


On constate que les deux espèces AH et A^- prédominent simultanément pour des valeurs de pH proches de celle de pK_a . Dès que la valeur du pH s'éloigne de la valeur de pK_a , une seule espèce est prédominante avec une concentration quasiment égale à $C_t = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, alors que l'autre devient minoritaire.

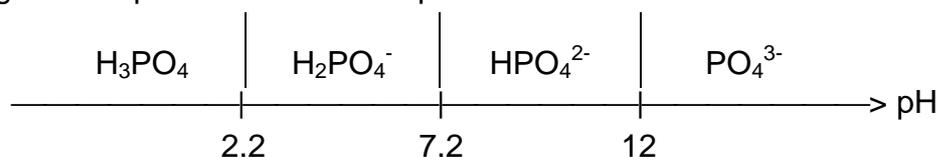
A partir du moment où l'on considère qu'un composé est minoritaire dès que sa concentration devient au moins dix fois plus petite qu'une autre, on peut résumer le diagramme de prédominance relatif à un couple acide-base faibles de la façon suivante :

- $pK_a - 1 < pH < pK_a + 1 \Leftrightarrow$ prédominance simultanée des deux espèces avec une valeur particulière **$[AH] = [A^-]$ pour $pH = pK_a$**
- $pH < pK_a - 1 \Leftrightarrow$ zone de prédominance du seul acide faible.
- $pH > pK_a + 1 \Leftrightarrow$ zone de prédominance de la seule base faible.

On peut donner une représentation schématique de ces conclusions selon ce diagramme de prédominance simplifié :



Dans le cas de polyacides faibles, on peut considérer chaque couple séparément puis mettre bout à bout les zones de prédominance. Par exemple pour l'acide phosphorique H_3PO_4 triacide faible dont les pK_a sont respectivement : $\text{pK}_1=2,2$ $\text{pK}_2=7,2$ et $\text{pK}_3=12$, le diagramme global de prédominance se représente :

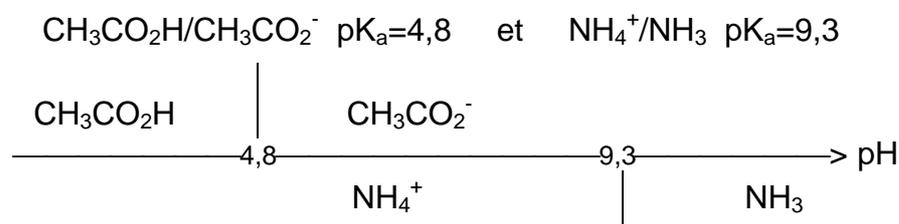


8. Utilisation des diagrammes de prédominance :

Les applications possibles de tels diagrammes de prédominance, simples et rapides à construire, sont multiples.

8-1) Exemple 1

On peut utiliser ces diagrammes pour prévoir le sens de déplacement d'une réaction acide-base. Considérons par exemple les deux couples :



On voit aisément que les espèces $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ et NH_3 sont incompatibles et vont réagir puisque leurs domaines de prédominance respectifs n'ont pas d'intersection. Par contre CH_3CO_2^- et NH_4^+ ont un domaine de prédominance commun et sont donc stables l'un vis à vis de l'autre en tant qu'espèces majoritaires.

8-2) Exemple 2

On peut aussi utiliser un tel diagramme pour vérifier la validité de l'emploi d'une formule de calcul de pH découlant d'une approximation.

Exemple: Calcul du pH d'une solution $5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ en acide acétique.

L'utilisation de la relation $\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{pK}_a - \log C)$ pour une solution d'un acide faible n'est valable que si cet acide est réellement faible, c.-à-d.. très peu dissocié. Pour qu'il n'y ait pas d'incohérence la valeur de pH trouvée doit évidemment se situer dans la zone de prédominance de l'acide faible.

Pour l'exemple choisi :

$\text{pH} = \frac{1}{2}(4,8 + 1,3) \approx 3,05$. Ce résultat est cohérent puisqu'il est bien inférieur de plus d'une unité à la valeur du pK_a (4,8).

Exemple: Calcul du pH d'une solution $10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ en H_3PO_4 .

Le calcul du pH à partir de la même relation donne : $\text{pH} = \frac{1}{2}(2,2 + 4) \approx 3,1$.

Ce résultat n'est pas cohérent puisque à $\text{pH}=3,1$ on est dans la zone de prédominance de H_2PO_4^- et non dans celle de H_3PO_4 (cf. le diagramme page précédente).

Par contre si on suppose que dans ces conditions l'acide phosphorique se comporte comme un acide quasi-fort, à savoir :

$\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{H}_2\text{PO}_4^-$ on trouve alors $\text{pH} = -\log C \approx 4$.

Ce résultat est cohérent puisqu'il va bien de pair avec la prédominance de H_2PO_4^- .

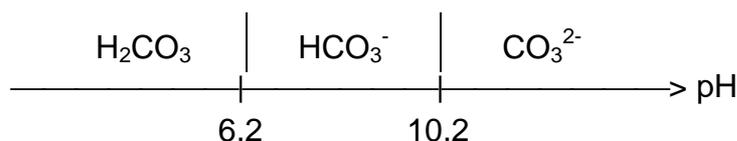
Le même raisonnement est valable avec les bases faibles. On retrouve en fait les conclusions découlant de l'examen du rapport K_a/C° (ou K_b/C°).

8-3) Exemple 3

Données: $\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-$ $pK_{a1}=6,2$ $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ $pK_{a2}=10,2$

Une solution initialement $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ en Na_2CO_3 est portée à $\text{pH}=2,2$ par ajout d'une quantité suffisante d'un acide fort. Calculer les concentrations des diverses espèces carbonates.

Le diagramme de prédominance des espèces dérivant de l'acide carbonique se présente selon :



La conservation de la matière s'exprime : $[\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

La valeur $\text{pH}=2,2$ implique la prédominance exclusive de H_2CO_3 .

On en déduit donc: $[\text{H}_2\text{CO}_3] \# 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

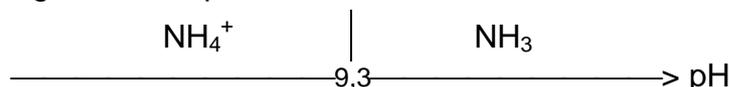
puis $[\text{HCO}_3^-] = \varepsilon_1 = 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ d'après K_{a1}

puis $[\text{CO}_3^{2-}] = \varepsilon_2 = 10^{-14} \text{ mol.L}^{-1}$ d'après K_{a2}

8-4) Exemple 4

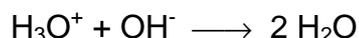
Combien faut-il ajouter de soude (en moles), à un litre d'une solution contenant initialement un acide fort $5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ et NH_4^+ $6 \cdot 10^{-2}$ afin d'obtenir $\text{pH}=9$? On donne $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ $pK_a=9,3$

Le tracé du diagramme de prédominance :



montre que, à $\text{pH}=9$ (valeur proche de pK_a), les deux espèces NH_4^+ et NH_3 sont simultanément prédominantes.

Il faut donc tout d'abord neutraliser complètement l'acide fort selon la réaction :



donc ajouter $5 \cdot 10^{-2}$ mole de soude.

Il faut ensuite effectuer une neutralisation **partielle** de NH_4^+ selon le bilan :

	NH_4^+	+	OH^-	\rightleftharpoons	NH_3	+	H_2O
EI (mol.L^{-1})	$6 \cdot 10^{-2}$		x		$\#0$		solv.
EF (mol.L^{-1})	$6 \cdot 10^{-2} - x$		ε		x		solv.

La valeur de x doit être telle que : $\text{pH} = 9 = pK_a + \log(\text{NH}_3/\text{NH}_4^+) = 9,3 + \log(x/6 \cdot 10^{-2} - x)$

ce qui conduit à $x = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

La quantité totale de soude nécessaire est donc $7 \cdot 10^{-2}$ mole.

9. pH de solutions contenant plusieurs espèces A/B :

A l'état d'équilibre, une solution peut contenir plusieurs espèces majoritaires ayant des propriétés acido-basiques. Ceci peut être valable aussi pour un état initial si les divers composés mis en présence ne réagissent pas entre eux.

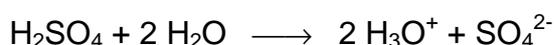
Examinons les divers cas de figure que l'on peut rencontrer dans ce contexte.

9-1) Mélange d'acides forts

Par définition tous les acides forts donnent quantitativement des ions H_3O^+ . Dans le cas d'un mélange d'acides forts les quantités respectives de H_3O^+ s'ajoutent.

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log \Sigma C^\circ$$

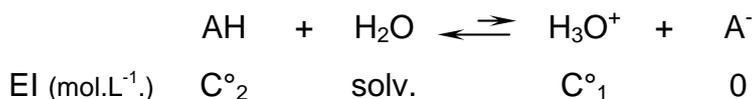
On peut rapprocher ce cas de celui des polyacides forts tel l'acide sulfurique H_2SO_4 dont on considère en général, que les deux acidités sont fortes :



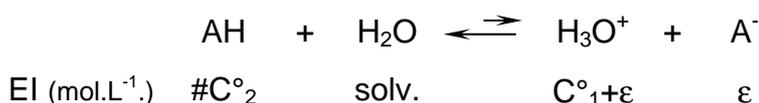
Ex.Num.: le pH d'une solution $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ en H_2SO_4 est égal à 2.

9-2) Mélange d'un acide fort avec un acide faible

Soit un mélange constitué à l'état initial par un acide fort à la concentration C°_1 et un acide faible AH à la concentration C°_2 . Ecrivons l'équilibre caractérisant les propriétés d'acide faible de AH.

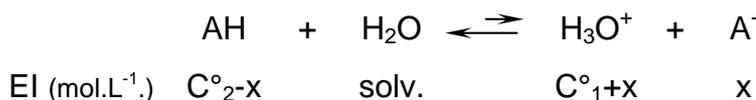


Cet équilibre de constante K_a est déjà a priori peu déplacé vers la droite. Ceci sera renforcé par la présence de H_3O^+ qui va encore diminuer le taux de dissociation de AH. Le bilan d'équilibre peut s'écrire :



La quantité de H_3O^+ à l'équilibre reste donc quasiment égale à celle provenant du seul acide fort. C'est donc l'acidité forte qui sera responsable de la valeur du pH de cette solution.

Remarque : une telle approximation qui consiste à négliger la quantité de H_3O^+ apportée par l'acide faible devant celle apportée par l'acide fort peut ne plus être valable si le choix des concentrations initiales implique une valeur de C°_2 (acide faible) très grande devant celle de C°_1 (acide fort). Il faut alors résoudre l'équation bilan :



9-3) Mélange de plusieurs acides faibles

Par un raisonnement analogue on arrive à la conclusion que c'est l'acide le moins faible qui est responsable de la concentration d'équilibre en H_3O^+ donc du pH de la solution. Dans cet ordre d'idée, lorsque qu'on introduit dans une solution un polyacide, on ne tient compte que de sa première acidité, c.-à-d.. du pK_a le plus petit.

Là aussi, cette approximation peut ne plus être valable si:

- la concentration initiale de l'acide le plus faible est nettement supérieure à celle de l'acide le moins faible,

- les deux acides ont des forces (valeurs des pK_a) très voisines, c.-à-d.. moins de 1 à 2 unités d'écart.

9-4) Mélange de plusieurs bases

De façon tout à fait analogue on sera en général amené à considérer que :

a/ pour un mélange de bases fortes, les quantités de OH^- fournies sont additives,

b/ pour un mélange de bases de forces différentes, seule la moins faible est responsable de la concentration finale en OH^- , donc du pH de la solution.

Les limitations à ces conclusions sont les mêmes que précédemment.

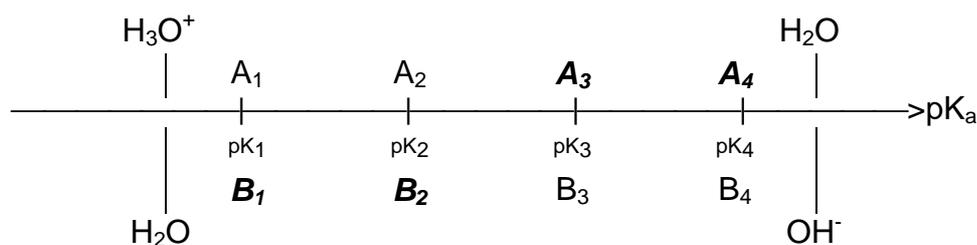
9-5) Mélange d'un acide faible et de sa base conjuguée

Ce point a déjà été traité dans le §6 de ce chapitre.

10. pH de solutions contenant des espèces non conjuguées :

10-1) Principe

On peut très bien constituer une solution (ou aboutir à un état d'équilibre) tel qu'on soit en présence d'un mélange de plusieurs acides et bases faibles non conjugués. Une telle situation est représentée sur le schéma suivant (espèces majoritaires en italique gras).



Ces quatre espèces majoritaires sont stables entre-elles puisqu'elles correspondent aux plus faibles des acides et des bases pour les quatre couples concernés.

Selon ce que nous avons établi dans le § précédent nous pourrons :

- pour les acides négliger le rôle de A_4 devant celui de A_3 qui est l'acide le moins faible,
- pour les bases négliger le rôle de B_1 devant celui de B_2 qui est la base la moins faible.

Pour calculer le pH de cette solution on est donc amené à étudier l'équilibre d'échange du proton uniquement entre les couples 2 et 3.

Chapitre 5 : LES COURBES DE TITRAGE PAR NEUTRALISATION ACIDE-BASE

1. Principe - Expression de la quantité de réactif ajouté :

Remarque : Nous développons dans ce chapitre le cas des courbes de titrage acide-base. Néanmoins ce premier paragraphe donne, à titre d'introduction, certaines généralités qui restent valables pour d'autres types de titrages tels par exemple ceux impliquant des réactions d'oxydoréduction. (cf. le chapitre correspondant)

Prenons l'exemple du titrage d'une solution contenant un acide (le substrat) par une solution contenant une base (le réactif).

Pour le cas simple où l'acide et la base sont forts, il s'agit alors de la réaction :



En pratique, le titrage s'effectue à partir d'un échantillon de volume V_A de la solution du substrat, l'acide étant alors à sa concentration initiale C_A . Le réactif est ajouté progressivement sous forme d'une solution de concentration C_B contenue dans une burette. La courbe de titrage s'obtient en suivant l'évolution du pH de la solution dans le becher en fonction du volume V_B de base ajoutée.

L'un des objectifs est en général la détermination de la concentration (ou titre) de la solution que l'on dose, ici la valeur de C_A . Ceci se fait par la mise en évidence sur la courbe du volume équivalent $V_{B \text{ équiv.}}$ (ou point de neutralisation) correspondant à l'ajout de base en quantité stœchiométrique, c.à.d. : $n_B \text{ ajouté} = n_A \text{ initial.}$, ce qui conduit à la relation :

$$C_A \times V_A(\text{initial}) = C_B \times V_{B \text{ équiv.}}(\text{ajouté})$$

Remarque : de façon évidente, cette relation n'est valable que dans la mesure où la réaction implique 1 mole de base pour 1 mole d'acide ; attention aux cas où la stœchiométrie entre substrat et réactif peut être différente de 1/1 (réactions de précipitation ou d'oxydoréduction par exemple).

Le titre de la solution d'acide se déduit donc selon :

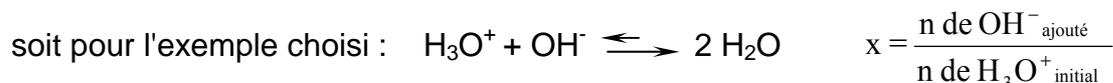
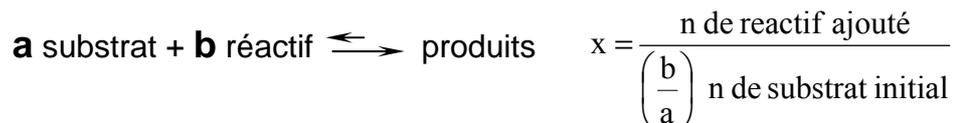
$$C_A = \frac{C_B \cdot V_{B \text{ équiv.}}}{V_A}$$

On constate que la valeur de $V_{B \text{ équiv.}}$ sera fonction, non seulement de C_A mais aussi du choix de la valeur du volume V_A introduit dans le becher ainsi que du choix de la concentration C_B du réactif basique. Il n'est donc pas possible d'en tirer une relation générale exprimant l'évolution du pH de la solution en fonction de la variable V_B .

Pour l'exploitation théorique d'une courbe de titrage on utilise généralement la notion de nombre d'équivalent (noté x) pour exprimer la quantité de réactif ajouté.

$$x = \frac{n_{\text{mol}} \text{ de réactif ajouté}}{n_{\text{mol}} \text{ de réactif correspondant à la stoechiométrie}}$$

D'où pour une réaction impliquant les coefficients stœchiométriques suivants :



Le nombre d'équivalent x est un nombre sans dimension et tel que :

- tant que $x < 1$, le réactif est l'espèce limitante, il reste un excédent de substrat,
- le point équivalent correspond à $x=1$ ($V_B = V_{B\text{éq.}} \leftrightarrow x=1$),
- quand $x > 1$, le dosage est terminé, le réactif est ajouté en excès vis à vis du substrat.

Remarque : multipliée par 100, la valeur de x représente le taux d'avancement de la réaction, par exemple $x=0,4$ correspond à la neutralisation de 40% du substrat initial.

Pour tracer et exploiter une courbe de neutralisation, on pourra ainsi choisir d'exprimer l'évolution du pH (ou d'un autre paramètre) en fonction de la variable x . En outre on peut très facilement relier cette variable au volume V_B ajouté.

2. Neutralisation d'un acide fort par une base forte :

2-1) Exemple

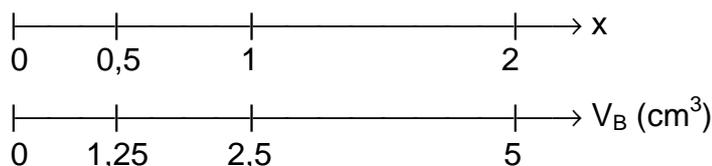
Il s'agit évidemment de la réaction : $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^- \rightleftharpoons 2 \text{H}_2\text{O}$

Traitons l'exemple suivant. On effectue le tirage de 50 cm^3 (V_A) d'une solution d'acide fort concentrée à $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. (C_A) par addition progressive d'une solution de soude concentrée à $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$. (C_B).

La valeur du volume de base correspondant au point équivalent se déduit donc selon:

$$V_{B\text{équiv.}} = \frac{10^{-2} \cdot 50}{0,2} = 2,5 \text{ cm}^3.$$

D'où la correspondance entre les valeurs de x et V_B .



2-2) Mise en équation et tracé de la courbe

Continuons avec l'exemple où l'on ajoute progressivement une solution de base forte (0.2 mol.L^{-1}) dans 50 cm^3 d'acide fort $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. Nous pouvons déjà dire que la solution initiale ($x=0$) d'acide possède une valeur de pH telle que : $\text{pH} = -\log(10^{-2}) = 2$.

2.2.1./ Etude du domaine $x < 1$

Dans ce domaine où la base est donc le réactif limitant on peut présenter le bilan de la façon suivante :

	H_3O^+	+	OH^-	\rightleftharpoons	$2 \text{ H}_2\text{O}$	$K=10^{14}$
E.I.(moles)	n°_A		$n_B = x \cdot n^\circ_A (< n^\circ_A)$		Solvant	
E.F.(moles)	$n^\circ_A - n_B$		ϵ		"	
E.F.(moles)	$n^\circ_A(1-x)$		ϵ		"	$x = n_B / n^\circ_A$
E.F.(C^{ion})	$n^\circ_A(1-x)/V \# \text{C}^\circ_A(1-x)$ si le volume n'a que peu varié au cours de l'addition de base					

On peut de fait négliger la variation de volume lorsque le réactif ajouté est beaucoup plus concentré que la solution de substrat. C'est bien le cas pour cet exemple où la variation de volume n'est que de 5% entre l'état initial (50 cm^3) et le point équivalent pour lequel le volume atteint $50 + 2,5 = 52,5 \text{ cm}^3$.

Dans tout ce domaine l'acide fort reste la seule espèce majoritaire présentant des propriétés acido-basiques ; l'expression correspondante du pH sera :

$\text{pH} = -\log \text{C}^\circ_A(1-x)$ d'où le tableau de valeurs suivant :

x	0	0,2	0,5	0,7	0,9	0,95	0,99	0,999
$V_B (\text{cm}^3)$	0	0,5	1,25	1,75	2,25	2,375	2,475	#2,5
pH	2	2,1	2,3	2,5	3	3,3	4	5

On constate que la formule précédente ne peut s'appliquer quand $x \rightarrow 1$, ce qui conduirait à la valeur absurde $\text{pH} \rightarrow \infty$.

2.2.2./ cas de $x=1$

	H_3O^+	+	OH^-	\rightleftharpoons	$2 \text{ H}_2\text{O}$	$K=10^{14}$
E.I.(moles)	n°_A		n°_A		Solvant	
E.F.(moles)	ϵ_A		ϵ_A		"	
E.F.(C^{ion})	$\epsilon_A/V = \epsilon$		$\epsilon_A/V = \epsilon$			

On en déduit : $\epsilon = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7} \Rightarrow \text{pH} = 7$ On remarque au passage que la relation précédemment établie dans le domaine $x < 1$ ne peut plus s'appliquer lorsqu'elle conduit à : $[\text{H}_3\text{O}^+] < 10^{-7}$ soit $\text{pH} > 7$

2.2.3./ Etude du domaine $x > 1$

	H_3O^+	+	OH^-	\rightleftharpoons	$2 \text{ H}_2\text{O}$	$K=10^{14}$
E.I.(moles)	n°_A		$n_B = x \cdot n^\circ_A (> n^\circ_A)$		solvant	
E.F.(moles)	ϵ_A		$n_B - n^\circ_A$		"	
E.F.(moles)	ϵ_A		$n^\circ_A(x-1)$		"	$x = n_B / n^\circ_A$
E.F.(C^{ion})	ϵ		$n^\circ_A(x-1)/V \# \text{C}^\circ_A(x-1)$ si le volume n'a que peu varié			

On peut aussi négliger la variation de volume pour cet exemple où elle n'est que de 10% entre l'état initial (50cm^3) et le point $x=2$ où le volume atteint $50+5=55\text{cm}^3$.

Dans tout ce domaine la base forte reste la seule espèce majoritaire présentant des propriétés acido-basiques ; l'expression correspondante du pH sera :

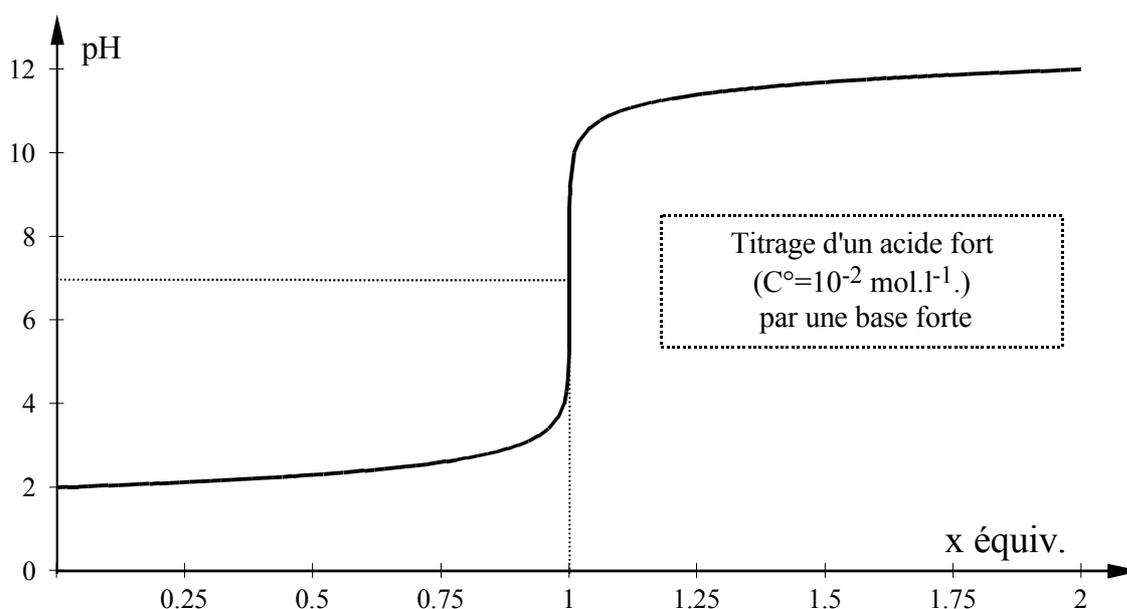
$$\text{pH} = 14 + \log C^{\circ}_A (x-1) \quad \text{d'où le tableau de valeurs suivant :}$$

x	1,01	1,05	1,1	1,25	1,5	1,75	2
$V_B (\text{cm}^3)$	2,525	2,625	2,75	3,125	3,75	4,375	5
pH	10	10,7	11	11,4	11,7	11,9	12

On constate que la formule précédente ne peut s'appliquer quand $x \rightarrow 1$, ce qui conduirait à la valeur absurde $\text{pH} \rightarrow -\infty$. De façon évidente cette relation n'a de sens que si elle conduit à une valeur de pH supérieure à 7.

2.2.4./ Tracé de la courbe de titrage

La figure suivante représente donc l'évolution du pH en fonction du nombre d'équivalent de base forte ajoutée lors de la neutralisation progressive d'une solution d'acide fort à la concentration initiale 10^{-2}mol.L^{-1} . La variation de volume est négligée.



2.2.5./ Remarques sur la courbe

- La courbe précédente présente une symétrie par rapport au point d'équivalence. Ceci est logique du fait de la "symétrie" des relations utilisées avant et après le point équivalent.. Ce point ne sera pas forcément vérifié pour d'autres cas de figure de titrage acido-basiques.

- L'utilisation potentielle en vue de dosages est évidente, le point équivalent de la réaction étant facilement détecté par la variation importante du pH à ce moment.

- On peut aussi tirer un certain nombre de conclusions d'ordre général, valables aussi pour d'autres cas de figure de titrages.

De fait, les courbes de titrage présentent une allure en escalier avec des paliers et des sauts de pH.

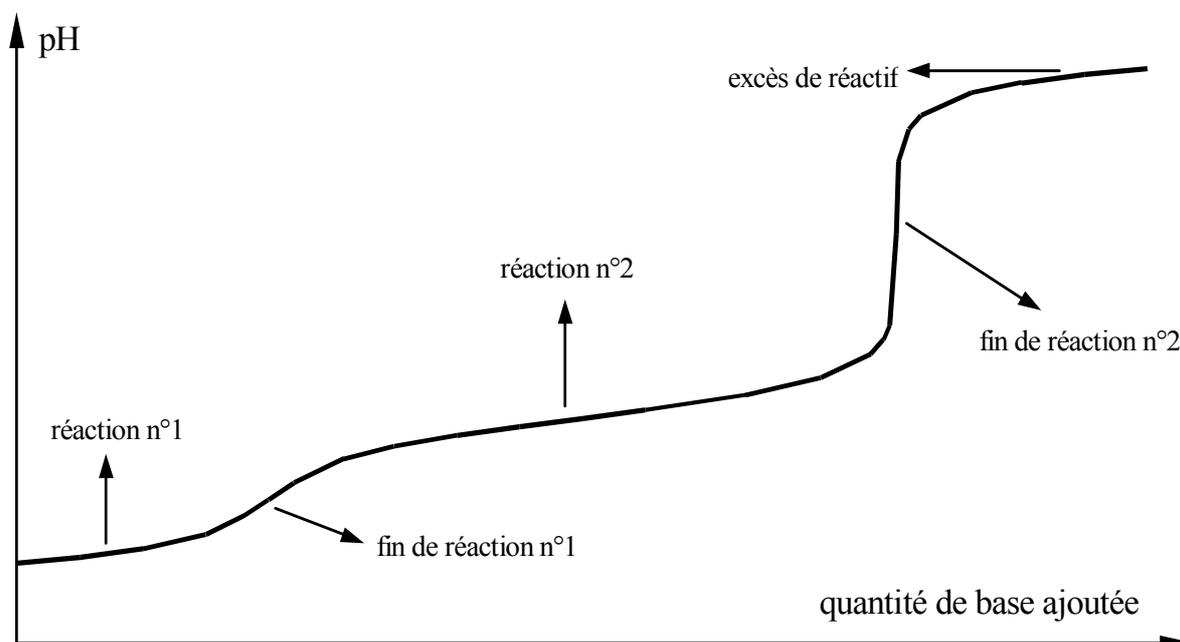
A un palier correspond le déroulement d'une réaction et corrélativement un jeu d'espèces majoritaires (responsables du pH) qui ne varie pas. C'est le cas ici de la première partie de la courbe ($x < 1$) où H_3O^+ est la seule espèce majoritaire tout au long de la réaction de neutralisation.

La fin de la réaction, c'est à dire le point équivalent et son voisinage immédiat correspond à un saut de pH lequel va de pair avec un changement dans la nature des espèces majoritaires responsables du pH. Pour l'exemple précédent, au voisinage du point équivalent H_3O^+ devient minoritaire et OH^- devient ensuite majoritaire.

L'addition supplémentaire de réactif, au-delà d'un point équivalent, provoquera l'apparition d'un nouveau palier lequel correspondra alors :

- soit au palier final s'il n'y a plus possibilité de réaction entre la solution et le réactif ajouté. C'est le cas de l'exemple précédent pour lequel, au-delà du point équivalent, on observe un palier du à l'addition de base forte qui ne réagit plus.

- soit au déroulement d'une nouvelle réaction, si le milieu contient une autre espèce susceptible de réagir avec le réactif ajouté. Ceci aurait été le cas si nous avions choisi d'ajouter la base forte dans un mélange d'acide fort et d'acide faible. La courbe obtenue aurait été différente, l'escalier présentant alors plusieurs marches, tel qu'indiqué sur la figure suivante.



Pour les paliers de pH, on utilise volontiers le terme de palier tampon. La courbe ci dessus présente trois paliers tampons correspondant respectivement au déroulement de chaque réaction et à l'excès de réactif. Un palier tampon correspond à un milieu pour lequel l'addition de faibles quantités d'acide ou de base ne provoque que de faibles variations du pH.

A l'inverse, en absence d'espèces majoritaires à propriétés acides ou basiques, on se situe au niveau d'un saut de pH, soit un milieu qui n'est absolument pas tamponné. Remarquons à ce propos que l'eau pure, pour laquelle $\text{pH}=7$ en théorie, n'est absolument pas un milieu tamponné à $\text{pH}=7$. L'ajout de petites quantités d'acide ou de base provoquera respectivement une diminution ou une élévation conséquente du pH. Il est d'ailleurs difficile d'obtenir et de conserver de l'eau pure à $\text{pH}=7$ du fait qu'au contact de l'air, la dissolution de gaz carbonique provoque l'apparition d'une acidité faible (H_2CO_3) d'où un $\text{pH}<7$. Un milieu tamponné à $\text{pH}=7$ nécessite la présence dans le solvant d'espèces particulières (cf. plus loin).

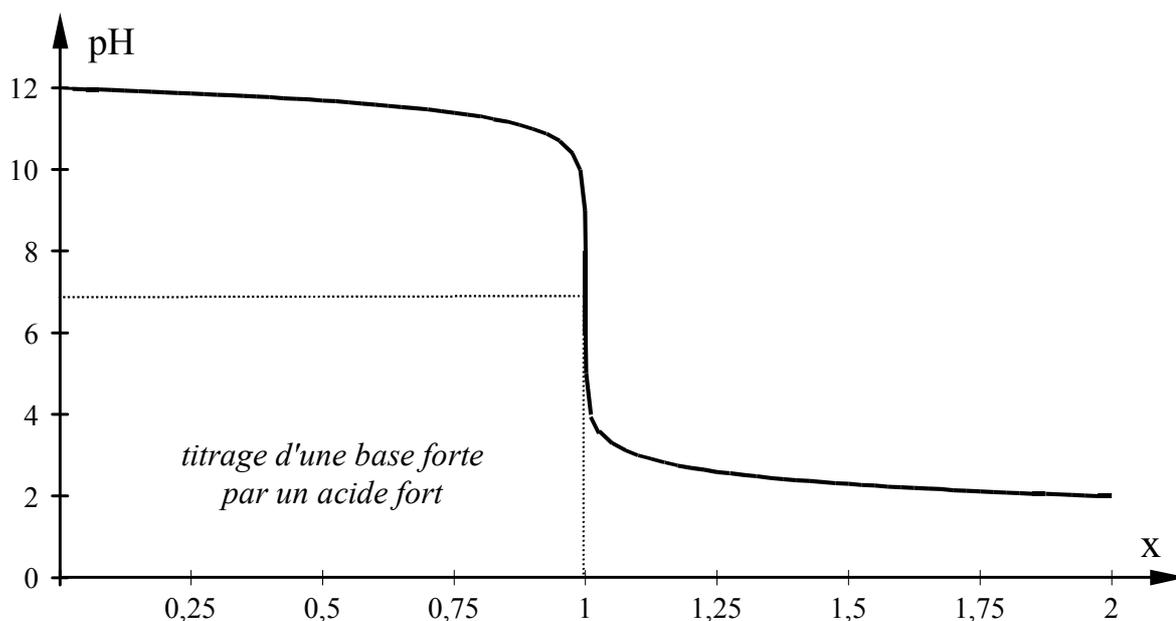
3. Neutralisation d'une base forte par un acide fort :

Ce cas correspond à la réciproque du dosage d'un acide fort par une base forte.

On appellera cette fois nombre d'équivalent de réactif ajouté le rapport entre le nombre de mole d'acide ajouté et le nombre de mole initial de base. Dans la mesure où l'on peut négliger la variation de volume, si l'acide ajouté est suffisamment concentré, on peut établir le bilan suivant :

	OH^-	+	H_3O^+	\rightleftharpoons	$2 \text{H}_2\text{O}$	$K=10^{14}$
E.I. (C^{ion})	$\text{C}^\circ_{\text{B}}$		$x_{\text{équiv.}}$		solvant	$(x=n_{\text{A}}/n^\circ_{\text{B}})$
E.F. (C^{ion}) $x<1$	$\text{C}^\circ_{\text{B}}(1-x)$		ε		"	$\text{pH}= 14 + \log \text{C}^\circ_{\text{B}}(1-x)$
E.F. (C^{ion}) $x=1$	ε		ε		"	$\text{pH}=7$
E.F. (C^{ion}) $x>1$	ε		$\text{C}^\circ_{\text{B}}(x-1)$		"	$\text{pH}= - \log \text{C}^\circ_{\text{B}}(x-1)$

Si la valeur choisie pour $\text{C}^\circ_{\text{B}}$ est identique à celle choisie précédemment pour le titrage de l'acide fort ($10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$), on obtiendra une courbe symétrique à celle relative au titrage de l'acide fort et telle que représentée ci-dessous.



4. Neutralisation d'un acide faible par une base forte :

Pour illustrer le propos de façon quantitative, choisissons un couple acide base AH/A⁻ tel que pK_a=5 et effectuons le titrage de 50 cm³ d'une solution 5.10⁻² mol.L⁻¹. en AH par de la soude concentrée à 2 mol.L⁻¹.

On pourra négliger l'effet de dilution lié à la variation de volume.

Etablissons tout de suite la correspondance entre le nombre d'équivalent et le volume de base ajouté :

$$x = \frac{n_{\text{OH}^- \text{ ajouté}}}{n_{\text{AH initial}}} \quad \text{et pour } x=1 \quad V_{\text{OH}^- (\text{equiv.})} = \frac{50 \times 5.10^{-2}}{2} = 1,25 \text{ ml.}$$

La valeur initiale du pH (x=0) dans la solution d'acide faible est calculable selon :

pH = ½(5-log.5.10⁻²) = 3,15 valeur tout à fait cohérente avec le diagramme de prédominance du couple AH/A⁻.

4-1) Tracé de la courbe :

De la même façon que précédemment dressons un tableau représentatif du bilan des diverses espèces à tout instant de l'avancement de la réaction

	K = 10 ⁹	AH	+	OH ⁻	↔	A ⁻	+	H ₂ O
E.I		C° _{AH} =n° _{AH} /V		X _{equiv.}		ε		solvant
E.F. (x<1)		C° _{AH} (1-x)		ε		x.C° _{AH}		"
E.F. (x=1)		ε		ε		# C° _{AH}		"
E.F. (x>1)		ε		C° _{AH} (x-1)		C° _{AH}		"

Les diverses expressions du pH selon les valeurs de x se déduisent des espèces majoritaires présentes à chaque instant :

a/ pour x<1

les espèces majoritaires sont AH et A⁻.
$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{AH}]}{[\text{A}^-]} = 5 + \log \frac{x}{1-x}$$

Cette relation n'est applicable ni pour x→0 ni pour x→1. Il tombe sous le sens que dans ce domaine, on ne doit pas trouver de valeur de pH ni inférieures au pH initial ni supérieures au pH que l'on calcule ensuite pour le point équivalent.

d'où le tableau de valeurs numériques :

x	0	0,05	0,1	0,3	0,5	0,7	0,9	0,95	0,99
V _{OH⁻} (ml)	0	0,062	0,125	0,375	0,625	0,875	1,125	1,187	1,237
pH	3,15	3,72	4,05	4,63	5	5,37	5,95	6,28	7

b/ pour x=1

La seule espèce majoritaire est A⁻ à la concentration C=C°=5.10⁻² mol.L⁻¹. On peut donc calculer la valeur du pH comme étant celui d'une solution de base faible :

pH = ½ (14 + 5 + log.5.10⁻²) = 8,85 (valeur cohérente avec le diagramme de prédominance)

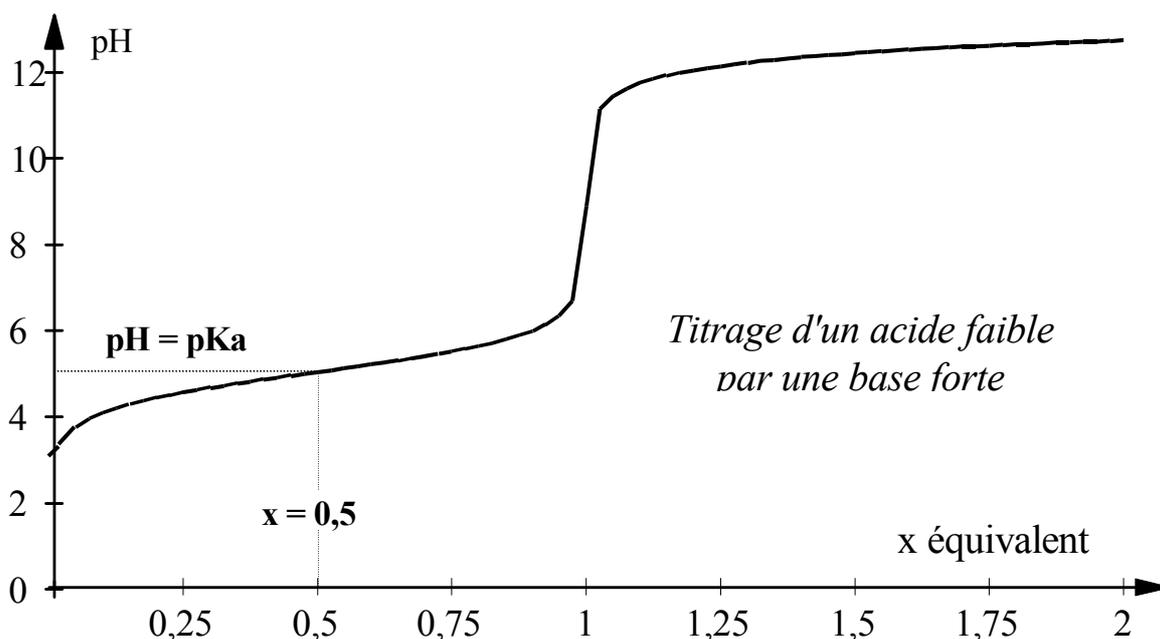
c/ pour $x > 1$

les espèces majoritaires sont A^- et OH^- . $pH = 14 + \log|OH^-| = 14 + \log.C^{\circ}(x - 1)$

Cette relation n'est applicable pour $x \sim 1$ qu'à condition d'aboutir à des valeurs de pH supérieures à celle calculée pour $x=1$.

x	1,01	1,05	1,1	1,5	2
V_{OH^-} (ml)	1,262	1,312	1,375	1,875	2,5
pH	10,7	11,4	11,7	12,4	12,7

d/ tracé de la courbe



4-2) Analyse de la courbe :

On constate bien la présence d'un palier tampon correspondant au déroulement de la réaction puis d'un saut de pH au niveau du point équivalent et enfin d'un palier tampon final lorsque la base est en excès. Il y a toutefois des différences avec la courbe résultant du dosage d'un acide fort.

On note tout d'abord que la courbe débute avec une variation assez conséquente du pH et non presque horizontalement comme pour le cas de l'acide fort. Ceci va de pair avec le changement qui intervient au début du dosage dans la nature des espèces majoritaires : AH seul avant addition de base puis mélange $AH+A^-$ pour $x > 0,1$.

On voit aussi que la valeur du pH au point équivalent n'est pas $pH=7$. Attention! Réaliser la neutralisation (point équivalent) ne veut pas dire obtenir un milieu neutre.

Quant au palier tampon, il se situe à un niveau de pH encadrant la valeur du pK_a de l'acide faible avec une valeur particulière **$pH = pK_a$ à la demi-équivalence** ($x=0,5$). Cette remarque est valable pour tout tirage d'un acide faible par une base et réciproquement d'une base faible par un acide.

On en tire d'ailleurs la conclusion que le tracé de la courbe de titrage permet une détermination expérimentale du pK_a d'un couple acide faible/base faible en plus du dosage grâce à la mise en évidence du point équivalent.

C'est en ce point caractéristique (demi-neutralisation $pH=pK_a$) que la pente de la courbe traduisant la variation du pH est la plus faible. La présence de ce point d'inflexion pour $x=0,5$ est aisément démontrable en exprimant la dérivée seconde de la relation qui permet d'exprimer le pH sur le palier tampon :

$$pH = pK_a + \log \frac{x}{1-x} \Rightarrow \frac{\partial pH}{\partial x} = \frac{1}{(1-x)^2} \cdot \frac{1-x}{x} = \frac{1}{x(1-x)}$$

$$\text{et } \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial pH}{\partial x} \right) = \frac{1-2x}{x^2(1-x)^2} \text{ qui s'annule pour } x = 0,5$$

Le pouvoir tampon de la solution est donc maximum en ce point correspondant au milieu du palier de neutralisation pour lequel les concentrations de l'acide faible et de sa base faible conjuguées sont identiques.

Toujours à propos du palier tampon on peut aussi faire les approximations suivantes :

- pour $x=0,1$ le rapport $[A^-]/[AH]$ est $\sim 1/10$ et $pH \sim pK_a - 1$
- pour $x=0,9$ le rapport $[A^-]/[AH]$ est ~ 10 et $pH \sim pK_a + 1$

4-3) Réalisation d'une solution tampon :

En conséquence, on peut donc envisager de réaliser une solution tampon de pH à une valeur quelconque, en choisissant un couple acide-base tel que son pK_a soit égal (ou du moins très proche) de la valeur choisie et en introduisant en solution les deux espèces acide et base dans des proportions appropriées.

Par exemple, pour réaliser une solution tamponnée à $pH=7$, on peut utiliser le couple $H_2PO_4^-/HPO_4^{2-}$ dont le pK_a est égal à 7,2. Les concentrations devront être ajustées dans le rapport :

$$pH = 7 = 7,2 + \log \frac{|HPO_4^{2-}|}{|H_2PO_4^-|} \Rightarrow \frac{|HPO_4^{2-}|}{|H_2PO_4^-|} = 10^{-0,2} = 0,63$$

Bien entendu, le pouvoir tampon d'une solution n'est pas inépuisable. L'ajout de base ou d'acide dans une solution tampon revient à se déplacer sur le palier tel que vu sur la précédente courbe de titrage. Il y a donc intérêt à choisir des concentrations assez importantes pour les deux espèces constituant le tampon.

5. Neutralisation d'une base faible par un acide fort :

Traitons comme exemple le titrage de 100 cm^3 d'une solution de NH_3 ($pK_a=9,2$) par une solution de HCl $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$.

La correspondance entre nombre d'équivalent et volume ajouté est telle que :

$$x = \frac{n_{H_3O^+ \text{ ajouté}}}{n_{NH_3 \text{ initial}}} \Rightarrow V_{\text{equiv.d'acide}} = \frac{100 \times 3 \cdot 10^{-2}}{0,5} = 6 \text{ cm}^3$$

Le bilan peut se présenter selon le tableau suivant

	$K = 10^{9,2}$	NH_3	+	H_3O^+	\rightleftharpoons	NH_4^+	+	H_2O
E.I (x=0)		$C^0 = 3 \cdot 10^{-2}$		$X_{\text{equiv.}}$		ϵ		solvant
E.F. (x<1)		$C^0(1-x)$		ϵ		$x \cdot C^0$		"
E.F. (x=1)		ϵ		ϵ		C^0		"
E.F. (x>1)		ϵ		$C^0(x-1)$		C^0		"

les valeurs de pH se calculent à tout instant à l'aide des relations appropriées :

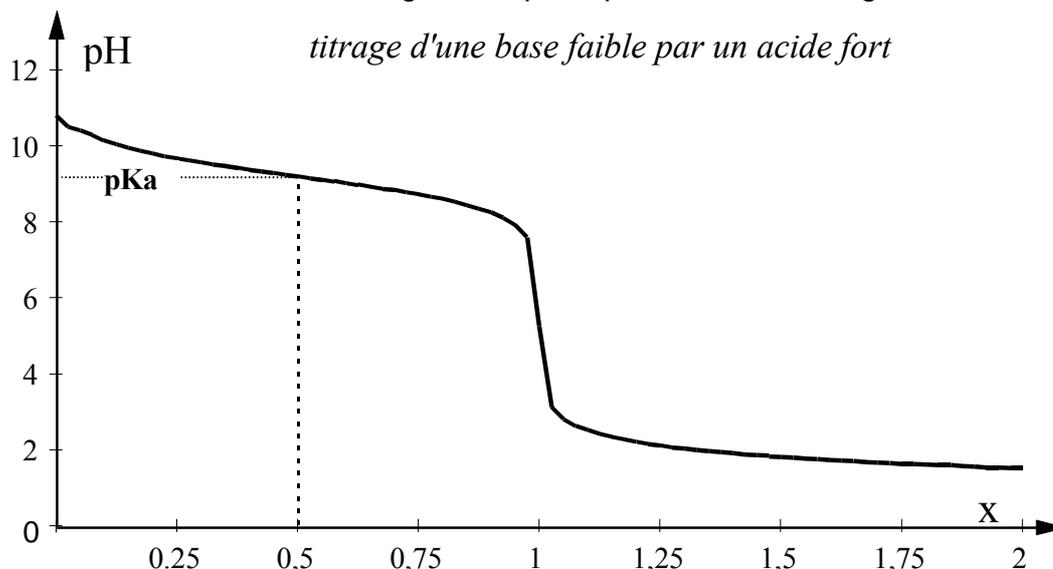
E.I (x=0) base faible : $\text{pH} = \frac{1}{2}(14 + 9,2 + \log.3 \cdot 10^{-2}) = 10,8$

E.F. (x<1) $\text{pH} = 9,2 + \log \frac{1-x}{x}$ avec les valeurs caractéristiques
 $\text{pH}=9,2$ pour $x=0,5$ $\text{pH}=10,2$ pour $x=0,1$ $\text{pH}=8,2$ pour $x=0,9$

E.F. (x=1) acide faible : $\text{pH} = \frac{1}{2}(9,2 - \log.3 \cdot 10^{-2}) = 5,36$

E.F. (x>1) $\text{pH} = -\log.C^0(1-x)$ avec les valeurs caractéristiques
 $\text{pH}=2,52$ pour $x=1,1$ et $\text{pH}=1,52$ pour $x=2$

On obtient une courbe de titrage telle que représentée sur la figure suivante.



Les divers commentaires fait précédemment pour le cas du dosage d'un acide faible peuvent être reproduits ici.

6. Exemple de neutralisation d'un mélange :

Soit le titrage par une base forte 1 mol.L^{-1} . de 50 cm^3 d'un mélange d'acides :

HCl (acide fort) $2 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. et $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ ($\text{pK}_a=4,8$) $5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

La notion de nombre d'équivalent ajouté ne peut plus être utilisée de façon aussi simple que précédemment dans la mesure où il y a cette fois présence de plusieurs espèces acides et en quantités différentes. On peut néanmoins garder cette notion en considérant chaque acidité respective et en mettant bout à bout les deux dosages successifs.

vis à vis de l'acide fort : $x_1 = \frac{n_{\text{OH}^- \text{ ajouté}}}{n_{\text{H}_3\text{O}^+ \text{ initial}}} \Rightarrow V_{\text{éq}(1)} = \frac{50 \times 2 \cdot 10^{-2}}{1} = 1 \text{ cm}^3$

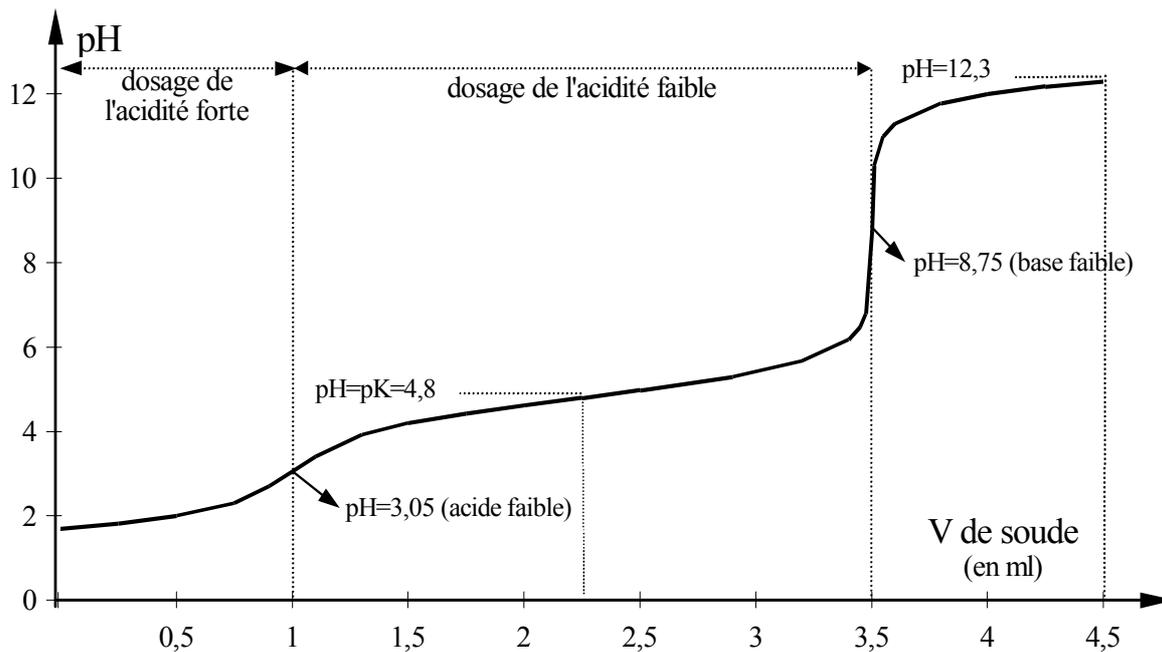
puis vis à vis de l'acide faible : $x_2 = \frac{n_{\text{OH}^- \text{ ajouté}}}{n_{\text{AH initial}}} \Rightarrow V_{\text{éq}(2)} = \frac{50 \times 5 \cdot 10^{-2}}{1} = 2,5 \text{ cm}^3$

Le volume total de base permettant de neutraliser exactement les deux acidités sera égal à $V = 1 + 2,5 = 3,5 \text{ cm}^3$, soit schématiquement :

0 ————— 1 —→ x_1 ($x_1 = 1$ $V_{\text{éq}} = 1 \text{ ml.}$)

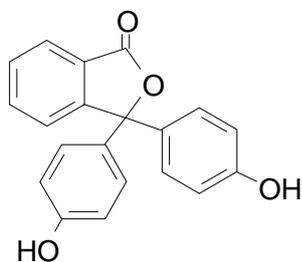
----- 0 ————— 1 —→ x_2 ($x_2 = 1$ $V_{\text{éq}} = 2,5 \text{ ml.}$)

La courbe obtenue est représentée sur la figure suivante

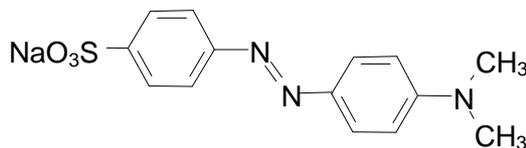


7. Indicateurs colorés :

Un indicateur coloré de pH est constitué d'un couple acide-base faibles tel que les deux formes acide et base présentent des couleurs différentes. Ceci est illustré par les exemples ci dessous.

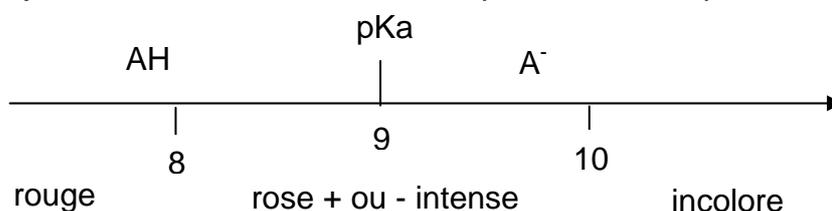


phénolphtaléine ($pK_a=9$)
Forme acide : incolore
Forme basique : rouge



Hélianthine ($pK_a=4$)
Forme acide : rouge
Forme basique : jaune

En utilisant un diagramme de prédominance, on comprend aisément en quoi consiste le virage (teinte sensible) d'un indicateur coloré. Une superposition des deux couleurs est obtenue dans une zone de pH étroite au voisinage de $\text{pH}=\text{pK}_a$. Pour des pH inférieurs ou supérieurs de plus d'une unité au pK_a on ne distingue plus que la couleur de la forme majoritaire. Soit le cas de la phénolphtaléine dont $\text{pK}_a=9$.



Pour l'hélianthine, la zone de virage correspond à un pH voisin de 4 et la teinte sensible est une couleur orange qui tend plus ou moins vers le jaune (si pH augmente) ou vers le rouge (si pH diminue).

Les applications des indicateurs colorés sont diverses.

On peut les utiliser pour la mise en évidence d'un point équivalent, c'est à dire d'un saut de pH. Toutefois le choix de l'indicateur n'est pas quelconque. La zone de virage (le pK_a) doit être choisie de manière à coïncider au mieux avec la zone du saut de pH. Par exemple l'hélianthine ne serait pas du tout adaptée dans le cas du dosage d'une solution d'acide acétique puisque le virage interviendrait de façon progressive tout au long du palier tampon et non au moment du point équivalent. En échange la phénolphtaléine peut convenir. En échange, dans le cas du dosage d'une solution d'ammoniac, l'hélianthine est utilisable alors que la phénolphtaléine ne convient pas.

Une détermination approximative du pH d'une solution peut être effectuée en utilisant le papier pH dit universel. Celui-ci est réalisé en associant judicieusement une gamme de plusieurs indicateurs colorés tels que l'on obtienne une évolution progressive de la coloration en fonction du pH. Il suffit de déposer une goutte de la solution inconnue sur une bandelette de papier et de comparer la couleur obtenue avec celle d'un témoin indiquant la correspondance entre la couleur observée et la valeur approximative du pH.

Chapitre 6 : EQUILIBRES DE PRECIPITATION D'IONS

1- Solubilité et produit de solubilité :

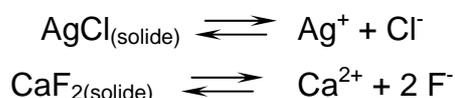
1-1) Solubilité

La solubilité S d'un sel est égale à la quantité maximum (exprimée sous forme de concentration) de sel que l'on peut dissoudre dans une solution.

La valeur de S peut varier beaucoup selon la nature de la solution.

1-2) Produit de solubilité

Lorsqu'on réalise une solution saturée d'un sel, on observe l'équilibre entre la forme solide du composé et les ions solutés qui sont issus de sa dissociation, par exemple :



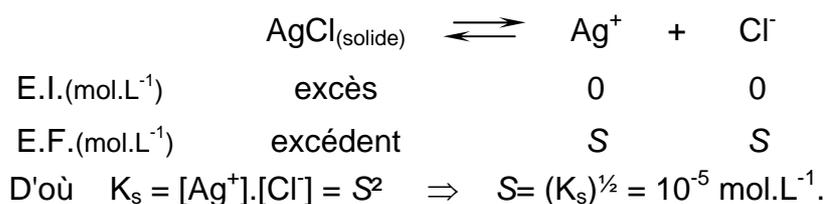
Comme pour toute autre réaction équilibrée, il existe une constante d'équilibre dont l'expression est (pour les exemples choisis) respectivement :

$$K_s = [\text{Ag}^+]_{\text{éq.}} [\text{Cl}^-]_{\text{éq.}} \quad \text{et} \quad K_s = [\text{Ca}^{2+}]_{\text{éq.}} [\text{F}^-]_{\text{éq.}}^2$$

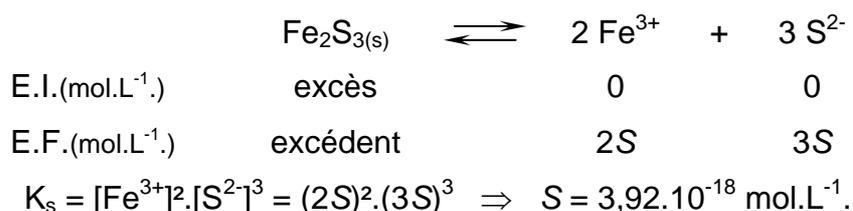
La constante de tels équilibres pour lesquels l'espèce solide ne figure pas dans l'expression de la constante porte le nom de **produit de solubilité**, en général noté K_s . Bien entendu le seul paramètre susceptible de faire varier la valeur du K_s (d'un composé donné dans un solvant donné) est la température.

1-3) Relation(s) entre S et K_s dans l'eau pure

Ex 1 : Calcul de la solubilité de AgCl dans l'eau à partir de la valeur de son produit de solubilité $K_s = 10^{-10}$. On peut envisager la réalisation d'une solution saturée et établir le bilan :



Ex 2 : Calcul de la solubilité de Fe_2S_3 dans l'eau à partir de la valeur de K_s du sulfure ferrique $K_s = 10^{-85}$. En n'oubliant pas que la solubilité S est la quantité de sel qui peut se dissoudre, le bilan relatif à une solution saturée en Fe_2S_3 est :



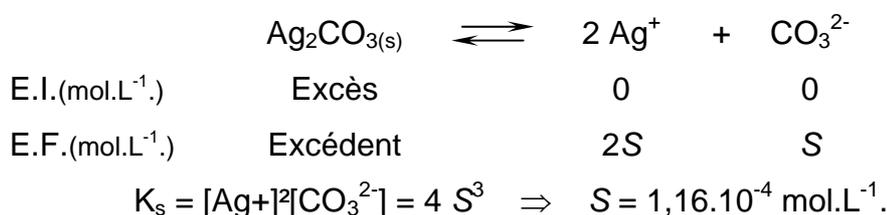
2- Effet d'ion commun :

Considérons l'exemple de l'équilibre de dissociation $\text{AgCl}_{(\text{solide})} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{Cl}^-$ mais cette fois, dans une solution contenant des ions Cl^- provenant de l'ajout de HCl par exemple, ou bien NaCl, ou KCl, etc...

En se référant aux lois de déplacement des équilibres nous pouvons déjà dire qualitativement qu'un tel apport d'ions Cl^- va induire un déplacement de cet équilibre vers la gauche, donc diminuer la quantité de AgCl dissocié, donc diminuer la valeur de la solubilité. Il s'agit là d'une loi très générale énonçant le fait que la solubilité d'une espèce ionisable devient plus faible en présence d'un excès d'un des ions issus de l'équilibre de dissociation.

Ex : Calcul de la solubilité de Ag_2CO_3 ($K_s = 6,2 \cdot 10^{-12}$), d'une part dans l'eau pure, d'autre part dans une solution contenant Na_2CO_3 10^{-2} mol.L⁻¹.

a/ dans l'eau pure le bilan d'équilibre s'écrit:



b/ dans la solution de Na_2CO_3 libérant donc CO_3^{2-} 10^{-2} mol.L⁻¹.



Plutôt que de résoudre une équation du troisième degré, on peut effectuer l'approximation qui consiste à négliger la valeur de la solubilité cherchée devant la concentration initiale de l'ion commun, soit ici:

$$K_s = [\text{Ag}^+]^2 [\text{CO}_3^{2-}] = 4 S'^2 \cdot 10^{-2} \Rightarrow S' = 1,25 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}.$$

L'approximation $S \ll 10^{-2}$ est justifiée et on constate bien une valeur plus faible de S' par rapport à la valeur de S dans l'eau pure.

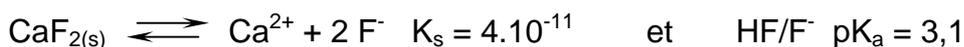
3- Effet du pH :

Le pH de la solution aura une influence sur la solubilité lorsque l'un des ions libérés par la dissociation du composé solide possède des propriétés acide-base.

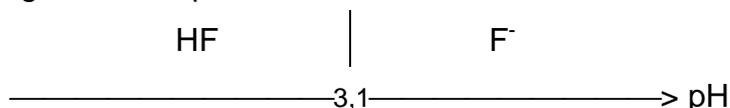
On rencontre entre autres de très nombreux cas où les anions issus d'un équilibre de dissociation ont des comportements de bases faibles, tels F^- , CO_3^{2-} , S^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, CN^- , PO_4^{3-} , ... ou encore lorsque l'anion est la base forte OH^- , c'est à dire le cas des hydroxydes ($\text{M}^{n+} = \text{Fe}^{2+}$, Fe^{3+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Al^{3+} , Mn^{2+} , ...):



On peut envisager d'examiner l'influence du pH de la solution sur la solubilité de telles espèces de plusieurs façons. Prenons l'exemple de CaF_2 :



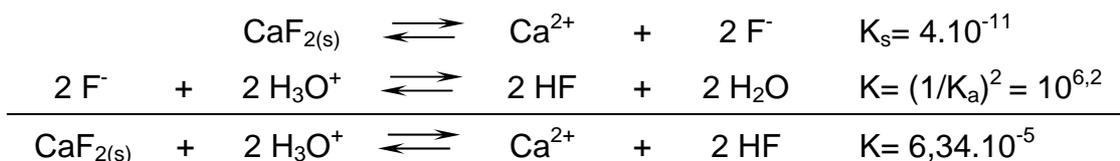
Traçons le diagramme de prédominance:



On peut tout de suite se rendre compte que, tant que $\text{pH} > pK_a$, F^- est alors espèce prédominante (vis à vis de HF), les ions fluorures issus de la dissociation de CaF_2 resteront majoritairement sous cette forme. Il n'y aura donc dans ce domaine de pH, aucune influence notable sur la solubilité de CaF_2 .

Par contre pour $\text{pH} < pK_a$, les ions F^- deviendront minoritaires de par leur transformation en HF. Cette "consommation" des ions fluorures aura pour effet d'obliger l'équilibre de dissociation de CaF_2 à compenser en se déplaçant vers la droite, c'est à dire en faveur d'un accroissement de la solubilité de ce sel.

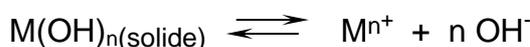
Pour traiter un cas où l'on décide de se placer dans ce dernier domaine de pH ($\text{pH} < pK_a$), on peut très bien utiliser un nouvel équilibre entre espèces majoritaires, en combinant deux équilibres éliminant l'espèce minoritaire F^- :



Cette réaction exprime d'ailleurs ce qui va se passer si on ajoute un acide fort à une solution contenant le solide CaF_2 . Elle montre bien que, plus le pH sera faible, c'est à dire plus la concentration en H_3O^+ sera élevée, plus cet équilibre sera déplacé vers la droite, ce qui traduit l'augmentation de la solubilité de CaF_2 .

Par analogie, on peut dire que tous les sels peu solubles libérant un anion à propriété de base faible verront leur solubilité augmenter par acidification de la solution, tout du moins lorsque le pH sera tel que l'on ne se situe plus dans le domaine de prédominance de l'anion base faible.

Pour le cas des hydroxydes, il est là aussi évident que la solubilité augmente par abaissement du pH, c.-à-d.. par diminution de la concentration en OH^- .



4- Diagramme Solubilité/pH :

Examinons, à l'aide d'un exemple, comment évolue, en fonction du pH, la solubilité d'un sel dont l'anion possède des propriétés basiques.

Données: $\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^- \quad pK_{a1}=6,3 \quad \text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-} \quad pK_{a2}=10,3 \quad \text{CdCO}_3(\text{solide}) \quad K_s= 10^{-13}$

On réalise une solution saturée en carbonate de cadmium puis on fait varier par un moyen approprié (mais sans ajout de carbonate ou de cadmium) le pH de cette solution.

Exprimons la solubilité en fonction du pH du carbonate de cadmium (CdCO_3), puis établissons le graphe $\log S = f(\text{pH})$.

L'équilibre de dissociation: $\text{CdCO}_{3(\text{sol.})} \rightleftharpoons \text{Cd}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$ fournit autant d'ions Cd^{2+} que d'ions CO_3^{2-} . Toutefois, si les ions Cd^{2+} restent sous cette forme, les ions carbonates vont se répartir en 3 espèces d'après leurs propriétés acido-basiques. Nous pouvons écrire :

$$S = [\text{Cd}^{2+}] = [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{H}_2\text{CO}_3]$$

A partir des constantes d'acidité on peut tirer:

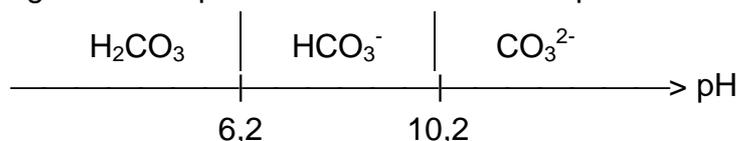
$$[\text{HCO}_3^-] = [\text{CO}_3^{2-}] \cdot \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_{a2}} \quad \text{et} \quad [\text{H}_2\text{CO}_3] = [\text{CO}_3^{2-}] \cdot \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{K_{a1} \cdot K_{a2}}$$

$$S = [\text{Cd}^{2+}] = [\text{CO}_3^{2-}] \cdot \left(1 + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_{a2}} + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{K_{a1} \cdot K_{a2}} \right)$$

Soit encore, en multipliant par $[\text{Cd}^{2+}]$ et en remplaçant $[\text{H}_3\text{O}^+]$ par $10^{-\text{pH}}$:

$$S^2 = [\text{Cd}^{2+}]^2 = K_s \cdot \left(1 + \frac{10^{-\text{pH}}}{K_{a2}} + \frac{10^{-2\text{pH}}}{K_{a1} \cdot K_{a2}} \right)$$

Utilisons le diagramme de prédominance des trois espèces carbonates :



a/ Si $\text{pH} > \text{p}K_{a2}$, CO_3^{2-} prédomine et la somme $\left(1 + \frac{10^{-\text{pH}}}{K_{a2}} + \frac{10^{-2\text{pH}}}{K_{a1} \cdot K_{a2}} \right)$ reste quasiment égale à 1, soit :

$$S = (K_s)^{1/2} = \text{cte} \Rightarrow \log S = \frac{1}{2} \log K_s = -6,5 \quad \text{dans ce domaine de pH.}$$

b/ Si $\text{p}K_{a2} > \text{pH} > \text{p}K_{a1}$, HCO_3^- prédomine et la somme précédente devient quasiment égale à $10^{-\text{pH}}/K_{a2}$, d'où pour la solubilité S :

$$S^2 \approx K_s \cdot \frac{10^{-\text{pH}}}{K_{a2}} \Rightarrow \log S = \frac{1}{2} (\text{p}K_{a2} - \text{p}K_s - \text{pH})$$

Dans ce domaine $\log S$ varie de façon linéaire en fonction du pH avec une pente $-0,5/\text{pH}$.

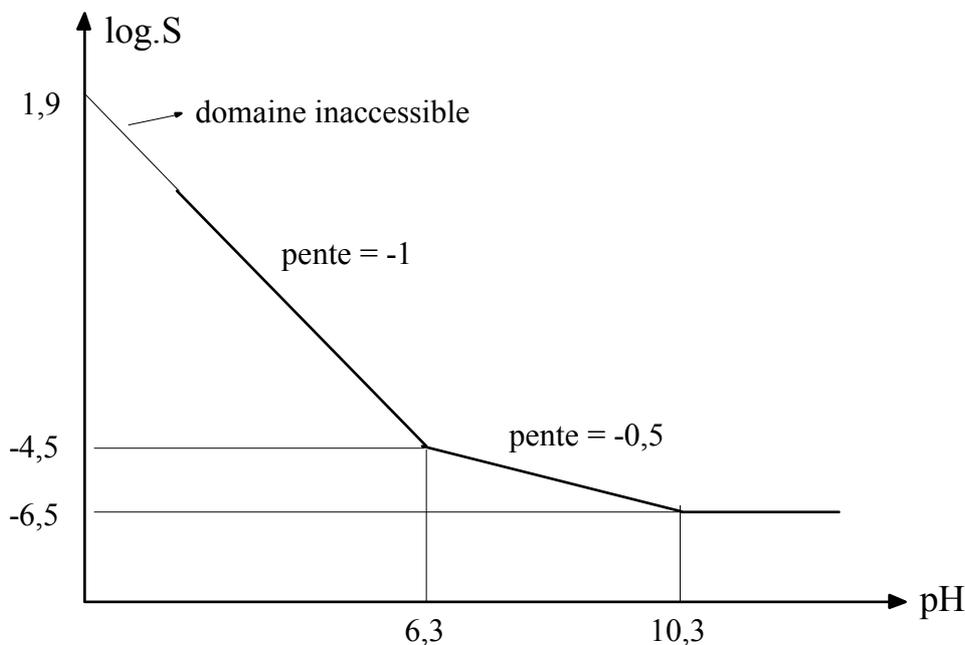
c/ Si $\text{pH} < \text{p}K_{a1}$, H_2CO_3 prédomine et la somme précédente devient quasiment égale à $10^{-2\text{pH}}/K_{a1} \cdot K_{a2}$, d'où pour la solubilité S :

$$S^2 \approx K_s \cdot \frac{10^{-2\text{pH}}}{K_{a1} \cdot K_{a2}} \Rightarrow \log S = \frac{1}{2} (\text{p}K_{a1} + \text{p}K_{a2} - \text{p}K_s - 2\text{pH})$$

Dans ce domaine $\log S$ varie de façon linéaire en fonction du pH avec une pente $-1/\text{pH}$.

Le graphe traduisant la variation de $\log S$ en fonction du pH (cf. fig. suivante) comporte donc trois segments de droite correspondant à chacune des fonctions précédentes. Au voisinage des valeurs des pK_a la jonction entre les segments se fait en réalité par une courbe traduisant la prédominance simultanée de deux espèces "carbonates". Très souvent on omet de représenter ces parties courbes.

Pour les faibles valeurs de pH, on constate que les valeurs de $\log S$ deviennent positives ($\log S \sim 2$ à $pH=0$). Les valeurs de solubilité correspondantes (100 mol.L^{-1} !! à $pH=0$) ne sont évidemment pas accessibles. On peut simplement voir que le carbonate



de cadmium devient très soluble en milieu très acide.

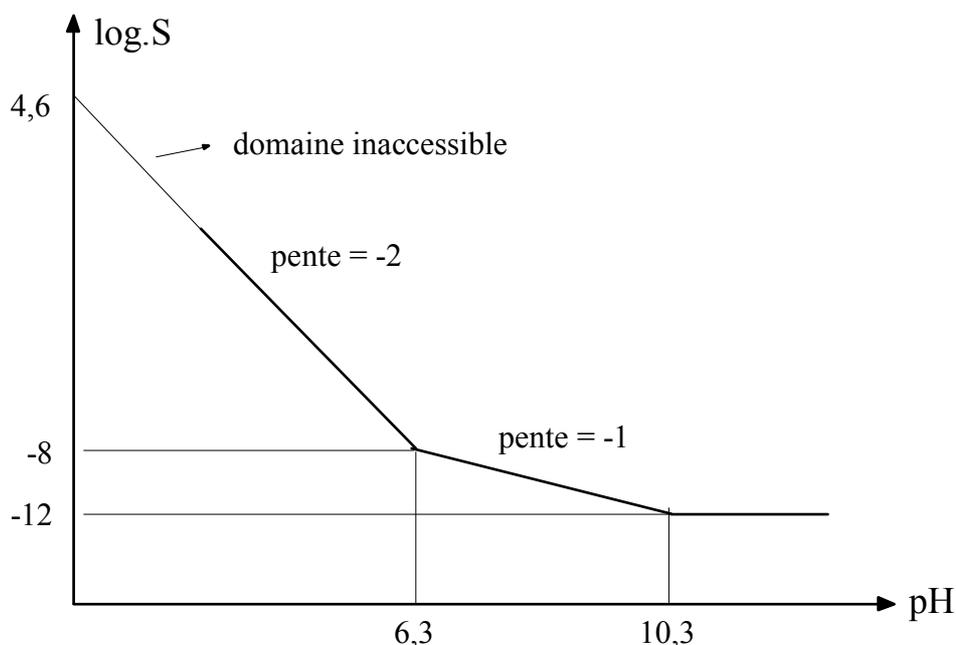
Comme variante à cet exercice, on peut de façon analogue examiner la variation de solubilité (en fonction du pH) de CdCO_3 dans une solution par ailleurs "tamponnée" en Cd^{2+} ou en carbonates par la présence d'un excès de l'une ou l'autre de ces espèces.

A titre d'exemple, le graphe suivant représente comment varie, en fonction du pH la solubilité de CdCO_3 dans une solution dans laquelle on a ajouté des ions CO_3^{2-} à la concentration $10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$, soit : $[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{H}_2\text{CO}_3] = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$. tant que l'on peut négliger les espèces carbonates provenant de la dissociation du sel de cadmium, c'est à dire tant que la solubilité reste bien inférieure à $10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$.

On remarque alors les points suivants:

- Les valeurs de S à tout pH sont toujours plus faibles que celles relevées pour l'exemple précédent ; ceci est dû à l'effet d'ion commun qui rétrograde l'équilibre de dissolution.

- Le graphe $\log S = f(\text{pH})$ est toujours une succession de segments de droite, mais les pentes ne sont plus identiques à celles déterminées précédemment (cf. figure suivante). Ces pentes sont respectivement de $-2/\text{pH}$ et $-1/\text{pH}$ dans les domaines de prédominance de H_2CO_3 et de HCO_3^- . Dans le domaine où CO_3^{2-} prédomine, bien sur, S ne dépend pas du pH.



5- Les Hydroxydes :

5-1) Caractère basique des hydroxydes.

La plupart des cations métalliques, exceptés ceux des métaux alcalins, donnent des hydroxydes peu solubles tels $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{Zn}(\text{OH})_2$, etc...

Les propriétés basiques de tels hydroxydes apparaissent lorsqu'on écrit l'équilibre de précipitation du cation dans le solvant, par ex:



ou encore l'équilibre de dissociation de l'hydroxyde:



dont la constante est le produit de solubilité : $K_s = [\text{Cu}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2$

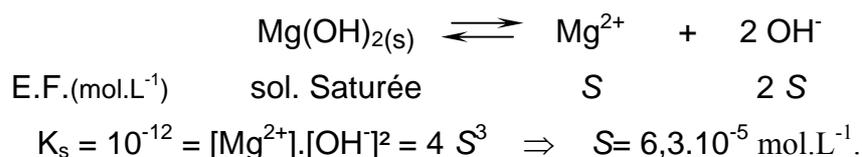
Il est évident que la solubilité d'un hydroxyde est fonction décroissante de la valeur du pH imposé à la solution.

Exemple : K_s de $\text{Mg}(\text{OH})_{2(\text{s})} = 10^{-12}$

1) Calculer la solubilité de $\text{Mg}(\text{OH})_{2(\text{s})}$ dans l'eau pure et le pH d'une solution saturée.

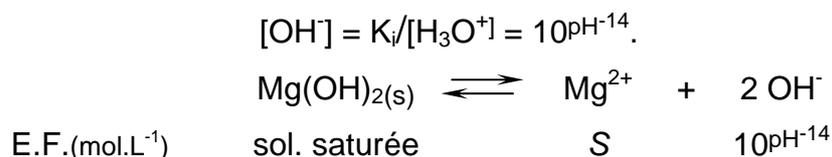
2) Déterminer comment varie la solubilité de $\text{Mg}(\text{OH})_{2(\text{s})}$ lorsqu'on fait varier le pH d'une solution saturée.

1) La solubilité dans l'eau pure est calculable en considérant le bilan de l'équilibre de dissociation:



Dans la solution saturée : $[\text{OH}^-] = 2S = 1,26 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1} \Rightarrow \text{pH} = 10,1$.

2) Si on fixe le pH de la solution, on fixe aussi la concentration en OH^- selon :



$$\text{d'où: } S = \frac{K_s}{[\text{OH}^-]^2} = \frac{10^{-12}}{10^{2\text{pH}-28}} \text{ et } \log S = 28 - 2\text{pH} - \text{p}K_s = 16 - 2\text{pH}$$

$\log S$ est une fonction linéaire décroissante du pH (pente = -2/pH).

On remarque que lorsque le pH devient inférieur à 8, $\log S$ devient positif ce qui signifie que l'hydroxyde de magnésium est très soluble en milieu acide.

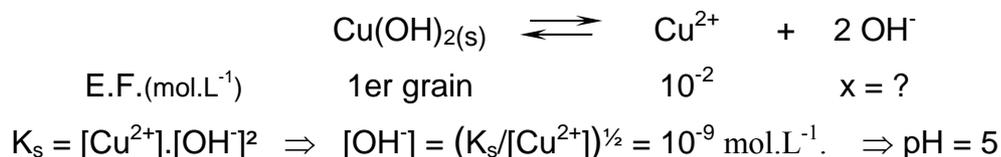
5-2) Calcul du pH de début de précipitation.

Dans un certain nombre de cas de figure, où une solution contient un cation métallique susceptible de donner un hydroxyde peu soluble, on est amené à déterminer pour quelle valeur limite du pH on peut observer le début de la précipitation de cet hydroxyde.

Traisons un exemple.

Soit une solution contenant des ions Cu^{2+} à la concentration $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. On connaît $K_s = 10^{-20}$ pour Cu(OH)_2 .

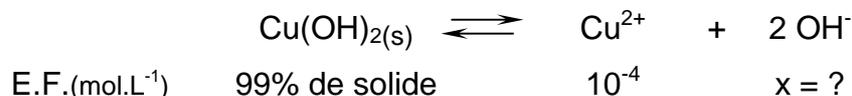
Au moment où commence la précipitation de l'hydroxyde Cu(OH)_2 il se forme un « premier grain » de solide permettant de considérer que l'équilibre de précipitation est réalisé, donc que K_s est vérifié. Toutefois la concentration des ions Cu^{2+} dans la solution est toujours égale à sa concentration initiale. Il suffit donc d'effectuer le bilan:



De façon réciproque, on peut aussi constater que, si l'on introduit 10^{-2} mole de $\text{Cu(OH)}_2(\text{s})$ dans un litre d'eau, la dissolution de cet hydroxyde sera complète (dernier grain) lorsque le pH sera fixé à la valeur limite $\text{pH}=5$ et pour toutes valeurs inférieures.

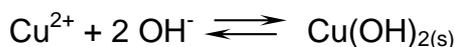
Dans un même ordre d'idées on peut aussi chercher quelle est la valeur du pH qui permet de précipiter les ions Cu^{2+} de la solution initialement $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, à 1% près par exemple.

Si 99% des ions Cu^{2+} précipitent, leur concentration dans la solution devient égale à 1/100 de la concentration initiale, c.-à-d.. $10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$. Le bilan d'équilibre s'écrit alors:



$$K_s = [\text{Cu}^{2+}].[\text{OH}^-]^2 \Rightarrow [\text{OH}^-] = (K_s/[\text{Cu}^{2+}])^{1/2} = 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}. \Rightarrow \text{pH} = 6$$

On peut remarquer qu'entre le moment où Cu(OH)_2 commence à précipiter et le moment où cette précipitation devient quasi complète (99%), la valeur du pH de la solution ne varie que de 1 unité. Si on envisage de réaliser cette précipitation par apport d'ions OH^- à la solution initiale de Cu^{2+} , ceci va de pair avec la réaction :



Le déroulement de cette réaction correspond à un palier dans l'évolution du pH de la solution (palier tampon), comme déjà vu pour la neutralisation d'un acide par une base ou réciproquement. Ceci peut être mis à profit dans des réactions de titrage.

5-3) Exemple de dosage d'un cation métallique par précipitation de son hydroxyde.

Soit une solution contenant un acide fort à 10^{-2} M et des ions Fe^{2+} à $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. On ajoute des quantités croissantes d'une base forte (en négligeant tout effet de dilution) et on suit les variations du pH de la solution. On donne K_s de $\text{Fe(OH)}_{2(s)} = 10^{-15}$.

La première chose que l'on peut calculer est le pH correspondant au début de précipitation de l'hydroxyde ferreux, soit:



$$K_s = [\text{Fe}^{2+}].[\text{OH}^-]^2 \Rightarrow [\text{OH}^-] = (K_s/[\text{Fe}^{2+}])^{1/2} = 10^{-6,5} \text{ mol.L}^{-1}. \Rightarrow \text{pH} = 7,5$$

On observera donc successivement:

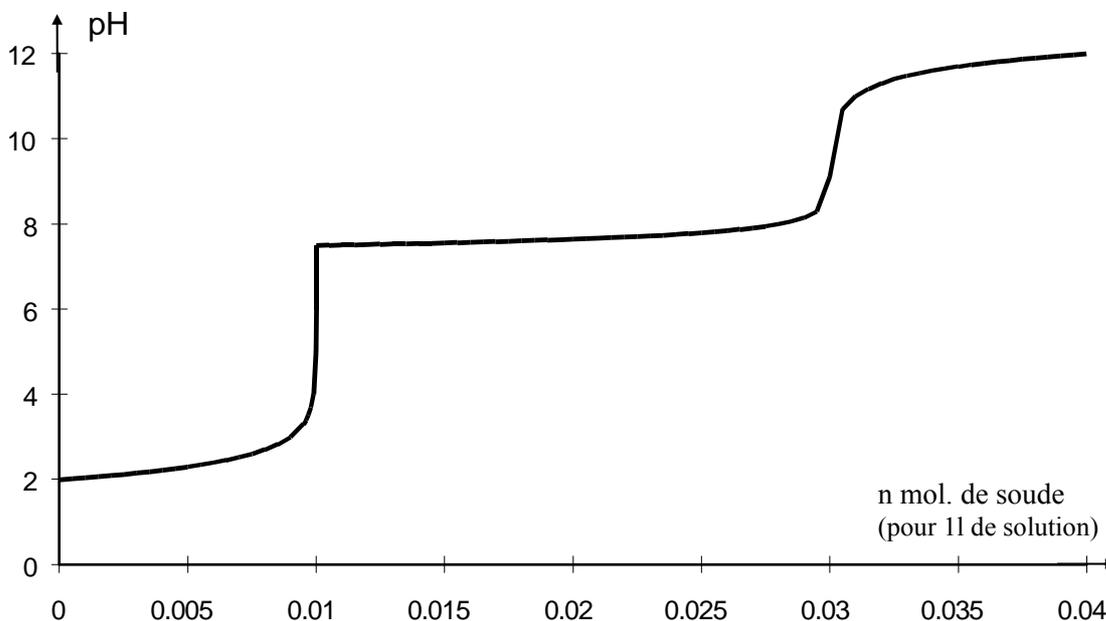
- la courbe de dosage de l'acide fort en partant de $\text{pH}=2$, puisque la concentration initiale en H_3O^+ est $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. Cette courbe sera interrompue à $\text{pH}=7,5$, c'est à dire. juste après le point équivalent correspondant, puis,

- la courbe de dosage des ions Fe^{2+} à partir de $\text{pH}=7,5$. Cette seconde réaction va induire un second palier de pH puis un second saut de pH au point équivalent correspondant.

- les deux points équivalents, et donc les deux sauts de pH seront obtenus pour des quantités de OH^- ajoutées respectivement égales (pour 1 l. de solution initiale) à: 10^{-2} mole pour neutraliser H_3O^+ , puis ensuite 2×10^{-2} mole pour neutraliser Fe^{2+} , soit un total de $3 \cdot 10^{-2}$ mole au second point équivalent.

- Au delà du second point équivalent on retrouvera la courbe correspondant (palier final) à l'ajout d'un excès de base OH^- . Par exemple pour 10^{-2} mole (pour 1 l.) en supplément on atteindra $\text{pH}=12$.

La courbe relative au titrage de ce mélange de H_3O^+ et Fe^{2+} est représentée sur la figure suivante.



On peut déterminer quelques points caractéristiques de la portion de courbe relative à la précipitation de $\text{Fe}(\text{OH})_2$, par ex:

- à la demi-neutralisation, soit au milieu du second palier, la quantité totale de base ajoutée est de $2 \cdot 10^{-2}$ mole dont 10^{-2} ont été engagée dans la neutralisation de l'acide fort et 10^{-2} dans la réaction avec les ions Fe^{2+} . Il reste donc 50% de la quantité initiale de Fe^{2+} , le bilan est:



$$K_s = [\text{Fe}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2 \Rightarrow [\text{OH}^-] = (K_s / [\text{Fe}^{2+}])^{1/2} = 4,47 \cdot 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1} \Rightarrow \text{pH} = 7,65$$

soit une variation faible par rapport à la valeur du début de précipitation. La solution est tamponnée en pH par la présence simultanée des espèces Fe^{2+} (acide) et $\text{Fe}(\text{OH})_2$ (base).

- au point équivalent, le bilan est:



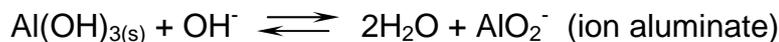
$$K_s = [\text{Fe}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2 = 4 \varepsilon^3 \Rightarrow \varepsilon = 6,3 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1} \Rightarrow [\text{OH}^-] = 1,26 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1} \Rightarrow \text{pH} = 9,1$$

soit une variation nettement plus conséquente dans cette zone.

5-4) Caractère acide de certains hydroxydes

Certains hydroxydes présentent, en plus de leur caractère basique, des propriétés d'acides faibles dans la mesure où ils peuvent réagir avec la base forte OH^- .

On observe alors un équilibre supplémentaire de dissolution de ces hydroxydes, tels les exemples suivants:



D'après ces équilibres, on voit que, cette fois, la solubilité de l'hydroxyde va pouvoir s'accroître en milieu très basique, riche en OH^- .

De tels hydroxydes sont dits amphotères. Pour ces espèces, la solubilité en fonction du pH est donc la somme de deux termes.

Si on considère l'exemple de l'hydroxyde d'aluminium, la solubilité est représentée par la quantité totale dissoute sous forme d'ions Al^{3+} et AlO_2^- à partir des deux équilibres:



$$S = [\text{Al}^{3+}] + [\text{AlO}_2^-]$$

Dans les milieux acides, la quantité de AlO_2^- est négligeable devant celle de Al^{3+} et réciproquement, dans les milieux de pH élevé la quantité de Al^{3+} est minoritaire devant celle de AlO_2^- .

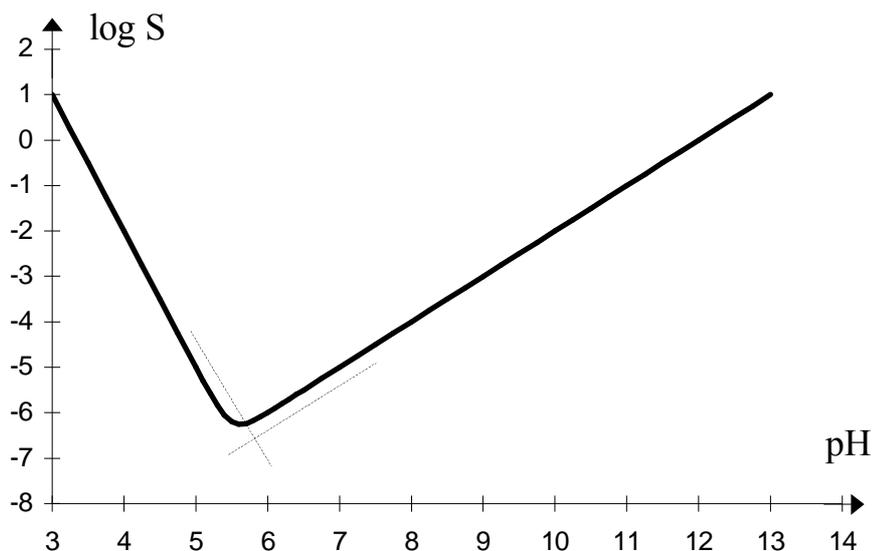
On conçoit néanmoins que, en faisant varier le pH d'une solution saturée en $\text{Al(OH)}_{3(s)}$, la solubilité passe par une valeur minimum à une certaine valeur de pH. Cette valeur est calculable à partir de la connaissance des constantes respectives des deux équilibres de dissolution.

$$S = \frac{K_{S1}}{[\text{OH}^-]^3} + K_{S2} \cdot [\text{OH}^-] = \frac{K_{S1}}{(10^{\text{pH}-14})^3} + K_{S2} \cdot 10^{\text{pH}-14} = 10^{10-3\text{pH}} + 10^{\text{pH}-12}$$

$$S \sim 10^{10-3\text{pH}} \text{ si le pH est faible} \quad \text{et} \quad S \sim 10^{\text{pH}-12} \text{ si le pH est élevé}$$

Le graphe $\log S$ en fonction du pH comporte donc deux segments de droite de pentes respectives -3 et +1 dans la mesure où l'on néglige à tout instant, dans la somme précédente, l'un ou l'autre terme.

La variation, en fonction du pH de la solubilité de l'hydroxyde d'aluminium est présentée sur la figure suivante.



On constate sur le graphe précédent que $\text{Al}(\text{OH})_3$ peut être très soluble en milieu très acide (sous la forme Al^{3+}), comme en milieu très basique (sous la forme AlO_2^-). La solubilité passe par une valeur minimum à une valeur de pH proche de 5,5 laquelle correspond au point d'intersection des deux segments de droite. A ce moment la solution contient des concentrations égales en Al^{3+} et en AlO_2^- (de l'ordre de $10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$).

Chapitre 7: REACTIONS D'OXYDOREDUCTION

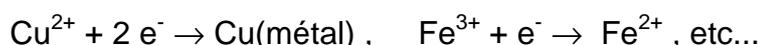
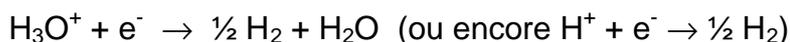
1- Oxydants et réducteurs :

1-1) Oxydant

On appelle oxydant tout atome, molécule ou ion susceptible d'accepter un ou plusieurs électrons (e^-). C'est le cas en particulier des éléments électronégatifs:



mais aussi de bien d'autres espèces:



Toutes ces réactions de gains d'électrons sont des réductions.

1-2) Réducteur

De façon réciproque, on appelle **réducteur** toute espèce chimique susceptible de **donner** un ou plusieurs électrons. C'est le cas en particulier des éléments électropositifs:



mais aussi de bien d'autres espèces:



Toutes ces réactions de pertes d'électrons sont des oxydations.

2- Degré (ou Nombre) d'oxydation :

Par définition, nous dirons qu'un élément est au degré d'oxydation (0) quand il n'est associé à aucun autre élément.

Le gain de un électron pour un élément diminue de 1 unité son degré d'oxydation.

La perte de un électron pour un élément augmente de 1 unité son degré d'oxydation.

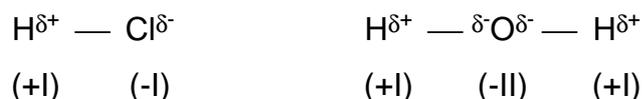
Par exemple dans le chlorure de sodium NaCl:

- le sodium est sous forme Na^+ donc au degré d'oxydation (+I)
- le chlore est sous forme Cl^- donc au degré d'oxydation (-I)

Dans le sulfure de zinc, ZnS:

- le zinc est sous forme Zn^{2+} donc au degré d'oxydation (+II)
- le soufre est sous forme S^{2-} donc au degré d'oxydation (-II).

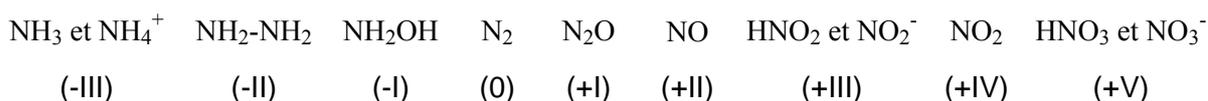
Dans le cas de liaisons covalentes, on détermine le degré d'oxydation d'un élément en attribuant les deux électrons de liaison à l'élément le plus électronégatif, soit pour cet élément gain de 1 électron, par exemple:



On peut en tirer quelques règles générales.

- Dans une molécule la somme des degrés d'oxydation est nulle .
- Dans un ion la somme des degrés d'oxydation est égale à la charge de l'ion.
- L'hydrogène est au degré d'oxydation (+I) excepté dans la molécule H₂ (0) et dans ses combinaisons avec les éléments très électropositifs comme les métaux alcalins ou alcalino-terreux ou le degré est alors (-I) (hydrures, par exemple : NaH, CaH₂).
- L'oxygène est au degré d'oxydation (-II) excepté dans la molécule O₂ (degré 0) et les combinaisons de type -O-O- (degré -I) correspondant aux peroxydes telle l'eau oxygénée H₂O₂.

Pour certains éléments par contre, on peut rencontrer des valeurs très variées du degré d'oxydation. Ainsi pour l'azote :



3- Couples Redox - Réaction électronique :

3-1) Couple Redox

La définition même d'un oxydant ou d'un réducteur implique un échange d'électron(s) entre deux espèces qui constituent un couple d'oxydoréduction ou couple redox, par ex:



L'oxydant, capteur d'électron(s), correspond au degré d'oxydation le plus élevé et le réducteur, au degré d'oxydation le plus faible. Le nombre d'électrons échangés est égal à la variation du degré d'oxydation entre les deux espèces dites conjuguées.

3-2) Réaction électronique (ou élémentaire)

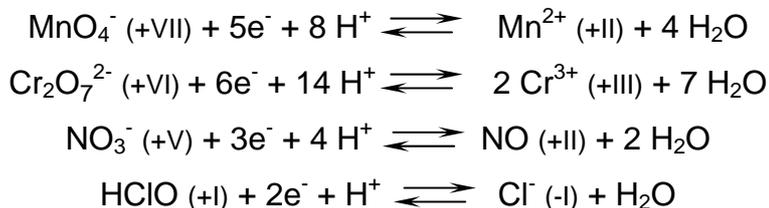
Dans un couple redox **seul un élément** change de degré d'oxydation. Si le bilan implique des éléments autres (souvent H et O) que celui qui est concerné, ceux-ci doivent rester à un degré d'oxydation inchangé de part et d'autre de l'équation chimique.

Pour écrire convenablement l'équation électronique, une bonne méthode est de:

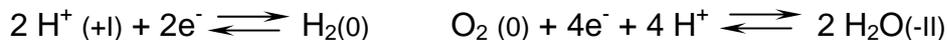
- repérer l'élément qui change de degré d'oxydation,
- affecter à cet élément les coefficients stœchiométriques éventuellement nécessaires,

- déterminer les degrés d'oxydation respectifs de cet élément,
- en déduire le nombre n d'électrons échangés ($n = \text{variation du degré d'oxydation} \times \text{coefficient stœchiométrique}$). les électrons sont évidemment ajoutés du côté ou figure l'oxydant.
- effectuer le bilan en oxygène en ajoutant, en général du côté où figure le réducteur, le nombre nécessaire de molécules d'eau (dans H_2O degré d'oxydation de l'oxygène = (-II)).
- effectuer le bilan en hydrogène en ajoutant (le plus souvent du côté où figure l'oxydant et les électrons) le nombre nécessaire de proton (dans H^+ ou H_3O^+ degré d'oxydation de l'hydrogène = (+I)).
- vérifier que l'équation est électriquement neutre ; ceci permet en général de détecter une erreur éventuelle.

Exemples:



Bien entendu, les éléments H et O peuvent aussi être impliqués dans des couples redox où leur degré d'oxydation est alors modifié par un échange d'électron(s) les concernant.



4- Réaction globale d'oxydoréduction :

Les électrons n'existent pas à l'état libre en milieu aqueux, si ce n'est à un niveau de concentration extrêmement faible et non mesurable en tant que tel. En conséquence une réaction d'oxydoréduction est un échange de la même quantité d'électrons entre deux couples redox (1) et (2) selon le schéma de principe:



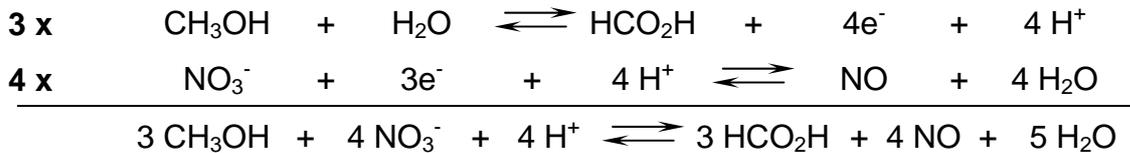
une telle réaction globale devant être affectée des coefficients stœchiométriques nécessaires pour que ne figure plus aucun électron dans ce bilan. En outre, il est fréquent qu'une telle réaction implique aussi l'échange de molécules H_2O et d'ions H^+ .

Pour écrire une telle réaction globale d'oxydoréduction, une méthode logique consiste en :

- écrire chacune des réactions élémentaires des deux couples concernés,
- multiplier l'une ou l'autre (ou les deux) de ces réactions électroniques de manière à obtenir un multiple commun du nombre d'électrons échangés,
- effectuer le bilan avec les simplifications qui peuvent en découler pour H^+ et H_2O .
- vérifier que l'équation est électriquement neutre ; ceci permet en général de détecter une erreur éventuelle.

L'exemple suivant illustre cette méthode:

"Ecrire l'oxydation du méthanol (CH₃OH) en acide formique (HCO₂H) par les ions nitrates (NO₃⁻) qui donnent alors un dégagement de monoxyde d'azote (NO)."



5- Potentiel Redox - Equation de NERNST :

Pour sa forme la plus simple, un couple redox correspond à l'équation électronique :



où nous supposons, dans les lignes qui suivent, que Ox et Red sont des espèces dissoutes .

Si dans une solution sont présents Ox et Red conjugués, et si on admet que e⁻ est une espèce chimique au même titre que les autres, on devrait pouvoir écrire comme expression de la constante de l'équilibre précédent:

$$K = \frac{|\text{Red}|^b}{|\text{Ox}|^a \cdot |\text{e}^-|^n}$$

Toutefois une telle expression ne présente que peu d'intérêt puisqu'on ne sait pas mesurer la concentration [e⁻] des électrons en milieu aqueux, et donc on ne peut connaître la valeur de K.

Par contre, grâce à des mesures de potentiels électriques, on peut accéder à la valeur (par rapport à une origine arbitraire, cf. plus loin) du potentiel chimique de l'électron:

$$\mu_e = \mu_e^\circ + RT \cdot \text{Ln}[e^-] \quad \mu \text{ ayant pour dimension "énergie/mole"}$$

Si μ est exprimé en Joule et que l'on divise par F qui est la constante de Faraday (F = 96500 coulombs mol⁻¹), on va obtenir une nouvelle grandeur qui aura la dimension d'un potentiel électrique exprimé en Volt, soit E, *le potentiel redox*, cette nouvelle grandeur:

$$E = -\frac{\mu_e}{F} = -\frac{\mu_e^\circ + RT \cdot \text{Ln}[e^-]}{F}$$

Le signe "-" permet que E varie de la même façon que ce qui est conventionnel pour un potentiel électrique, c.-à-d.. le potentiel croît quand la teneur en e⁻ est plus faible.

μ_e° ne dépend que de la température et du choix d'un état de référence (lequel ne sera pas la concentration égale à 1 mol.L⁻¹). A température (T) constante on peut donc écrire :

$$E = A + \frac{RT}{F} \text{Ln} \frac{1}{|e^-|}$$

A partir de la constante K de l'équilibre écrit en tête de ce paragraphe on peut tirer:

$$\frac{1}{|e|} = \left(\frac{K \cdot |\text{Ox}|^a}{|\text{Red}|^b} \right)^{\frac{1}{n}} \quad \Rightarrow \quad \text{Ln} \frac{1}{|e|} = \frac{\text{Ln} \cdot K}{n} + \frac{1}{n} \text{Ln} \cdot \frac{|\text{Ox}|^a}{|\text{Red}|^b} = B + \frac{1}{n} \text{Ln} \cdot \frac{|\text{Ox}|^a}{|\text{Red}|^b}$$

B étant une constante ne dépendant aussi que de la température. On en déduit :

$$E = A + \frac{RT}{F} B + \frac{RT}{nF} \text{Ln} \cdot \frac{|\text{Ox}|^a}{|\text{Red}|^b} \quad E = C^{\text{te}} + \frac{RT}{nF} \text{Ln} \cdot \frac{|\text{Ox}|^a}{|\text{Red}|^b}$$

C'est cette expression qui constitue **l'équation (ou loi) de NERNST**.

La constante figurant dans cette équation ne dépend que de la température T (exprimée en K) et du choix d'états de référence. Elle doit évidemment avoir la dimension d'un potentiel électrique. On l'appelle potentiel normal (ou standard) du couple Ox/Red considéré et on la note E° .

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \text{Ln} \cdot \frac{|\text{Ox}|^a}{|\text{Red}|^b} \quad \text{ou encore} \quad E = E^\circ + 2,3 \frac{RT}{nF} \log \cdot \frac{|\text{Ox}|^a}{|\text{Red}|^b}$$

A la température de référence de 25°C (298 K), le terme $2,3 \cdot RT/F$ prend pour valeur:

$$2,3 \cdot RT/F = 2,3 \times 8,314 \times 298 / 96500 = 0,058 \approx 0,06 \text{ V}$$

Dans la mesure où l'on fixe T à 298 K, on présente volontiers la loi de NERNST sous la forme :

$$E = E^\circ + \frac{0,06}{n} \log \cdot \frac{|\text{Ox}|^a}{|\text{Red}|^b}$$

Le résultat établi ci-dessus découle du fait que nous avons choisi au départ un équilibre où, d'une part Ox ainsi que Red sont des solutés, d'autre part il ne figure pas d'autres espèces chimiques (H^+ par ex) dans l'équation électronique.

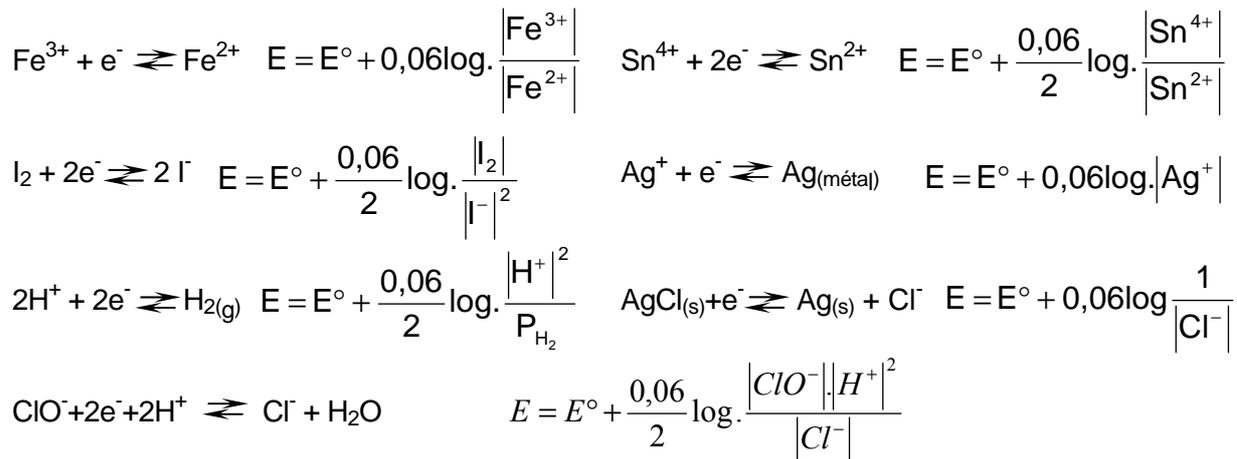
Pour d'autres cas de figure, il faut aménager l'expression en conséquence, à savoir:

-Si une espèce solide est impliquée (état de réf.=solide pur), rien ne figure pour ce composé ni dans l'expression de K ni dans celle de E. Un métal en équilibre avec ses ions constitue un exemple fréquent.

-Si une espèce gazeuse est impliquée (pression de réf.=1bar) on fera figurer P_i de cette espèce aussi bien dans l'expression de K que dans celle de E.

-Si la réaction élémentaire implique l'échange d'autre particules que Ox et Red, celles ci figureront éventuellement (selon les règles habituelles) aussi bien dans l'expression de K que dans celle de E.

Les exemples suivants permettent d'illustrer divers cas.



Il va de soi que les valeurs de E° pr\u00e9sentes dans les expressions pr\u00e9c\u00e9dentes ne sont pas identiques. Chaque valeur de E° est caract\u00e9ristique du couple redox consid\u00e9r\u00e9.

6- R\u00e9alisation d'une pile :

6-1. Principe

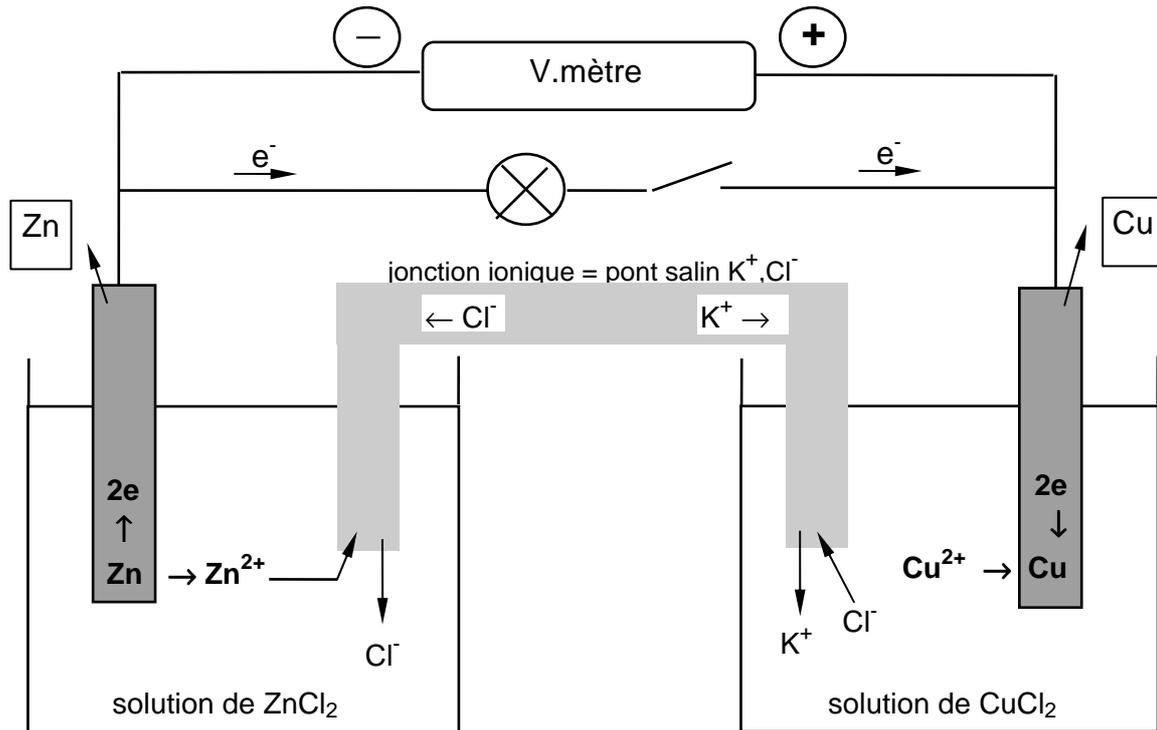
R\u00e9alisons deux solutions (1) et (2) contenant chacune un couple redox et pr\u00e9sentant en cons\u00e9quence des valeurs de E diff\u00e9rentes que nous noterons E_1 et E_2 . Le m\u00e9lange de ces deux solutions conduirait \u00e0 une r\u00e9action globale d'oxydor\u00e9duction de mani\u00e8re \u00e0 obtenir une solution finale qui pr\u00e9senterait une valeur unique de E alors appel\u00e9e $E_{\text{\u00e9quilibre}}$. Ce point sera abord\u00e9 plus loin.

Pour obtenir une pile, ces deux solutions correspondant chacune \u00e0 une demi-pile doivent \u00eatre reli\u00e9es \u00e9lectriquement.

Le circuit \u00e9lectrique sera assur\u00e9 en plongeant dans chaque solution une \u00e9lectrode constitu\u00e9e d'un conducteur \u00e9lectronique, en g\u00e9n\u00e9ral un m\u00e9tal inattaquable. Ces \u00e9lectrodes seront ensuite reli\u00e9es au circuit ext\u00e9rieur aliment\u00e9 par la pile. On remarquera que dans certains cas, l'\u00e9lectrode peut \u00eatre constituant de l'un ou l'autre des couples redox impliqu\u00e9s, par exemple un fil de cuivre dans une solution contenant des ions Cu^{2+} .

Pour qu'il y ait circulation de courant, le circuit doit aussi \u00eatre ferm\u00e9 \u00e0 l'int\u00e9rieur de la pile. Sans pour autant pouvoir se m\u00e9langer les deux solutions doivent donc \u00eatre en contact \u00e9lectrique. Ce contact est assur\u00e9 par une jonction ionique puisque c'est une migration d'ions sous l'influence du champ \u00e9lectrique (conduction ionique) qui assure le transport des charges. Une telle jonction peut \u00eatre r\u00e9alis\u00e9e de plusieurs fa\u00e7ons : tube capillaire (pour des courants tr\u00e8s faibles), verre ou c\u00e9ramique fritt\u00e9, pont salin (solution saline g\u00e9lifi\u00e9e), membrane \u00e9changeuse d'ions. Les ions qui migrent dans chaque solution et au travers de la jonction ne sont pas n\u00e9cessairement ceux impliqu\u00e9s dans les couples redox. Bien au contraire on cherche en principe \u00e0 minimiser leur r\u00f4le et l'essentiel de la conductivit\u00e9 ionique est en g\u00e9n\u00e9ral assur\u00e9 par ajout dans les solutions d'un "\u00e9lectrolyte support" suffisamment concentr\u00e9.

La figure suivante représente le fonctionnement d'une pile Daniell.



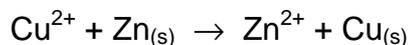
Les deux demi-réactions : $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}_{(\text{s})}$ et $\text{Zn}_{(\text{s})} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$ ont lieu séparément, les électrons étant échangés entre les deux couples via le circuit extérieur. Au fur et à mesure que la pile débite les solutions évoluent respectivement en s'enrichissant en ions Zn^{2+} et en s'appauvrissant en ions Cu^{2+} .

On constate que la force électromotrice de cette pile exprimée selon :

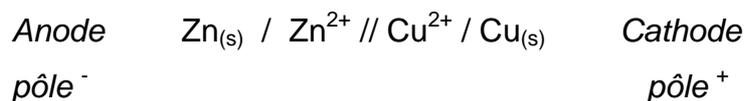
$$\text{f.e.m.} = E_1 - E_2 = E_1^\circ + 0,03 \log [\text{Cu}^{2+}] - E_2^\circ - 0,03 \log [\text{Zn}^{2+}]$$

va en diminuant. Lorsque $E_1 = E_2$ on a atteint l'état d'équilibre tel que $\text{f.e.m.} = 0$ et la pile ne peut plus fournir de courant.

Le bilan correspondant à la décharge de la pile est le même que celui qui découle de la réaction directe des ions Cu^{2+} sur Zn, c.-à-d.. ce qui se passerait en mélangeant les contenus des deux demi-piles, soit :



On représente symboliquement une pile par un schéma tel que :



Conventionnellement le pôle $^+$, correspondant à l'oxydant le plus fort est, placé à droite et inversement pour le pôle $^-$. La f.é.m.. s'exprime selon $E^+ - E^-$ et est donc toujours positive.

6-2. Exemples de piles :

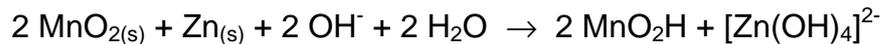
La plus ancienne des piles commercialisées est la pile Leclanché (1866). Elle est constituée des deux couples Mn(IV)/Mn(III) et Zn^{2+}/Zn . Elle se symbolise selon :



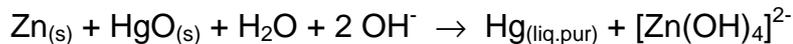
NH_4Cl est ajouté comme électrolyte (et donneur de protons) et la réaction globale correspondant à la décharge est :



Pour les piles dites alcalines le schéma redox est le même mais NH_4Cl est remplacé par de la soude (d'où le nom). La réaction globale est dans ce cas:

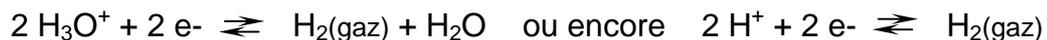


La pile au mercure (piles boutons) correspond à la réaction :



7- Choix d'une origine de potentiel :

Le système choisi pour définir arbitrairement une origine de potentiel redox est le couple $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2$, à savoir :



Il a été décidé de prendre comme origine des potentiels redox, $E=0$, le potentiel correspondant à la demi-pile où les deux antagonistes du système précité sont chacun dans leur état de référence, soit : $[\text{H}_3\text{O}^+]=1 \text{ mol.L}^{-1}$ ($\text{pH}=0$) et $p_{\text{H}_2}=1 \text{ bar}$.

selon la loi de NERNST :
$$E = E^\circ + \frac{0,06}{2} \log. \frac{|\text{H}_3\text{O}^+|^2}{P_{\text{H}_2}}$$

Le choix précédent implique que $E^\circ=0$ pour le couple $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2$.

Une telle demi-pile constitue *l'électrode normale à hydrogène* notée **E.N.H.**. Sauf précision contraire, les valeurs de E sont exprimées par rapport à cette origine arbitraire.

8- Echelle de potentiel - limites du solvant :

Nous savons qu'une réaction chimique d'oxydoréduction implique l'échange d'un même nombre d'électrons entre deux couples redox selon le schéma :



Un tel équilibre sera déplacé dans le sens où l'oxydant le plus fort réagit avec le réducteur le plus fort pour aboutir aux espèces les plus faibles.

De même que nous avons comparé les forces respectives des acides et des bases par les valeurs de pK_a , nous pouvons comparer les forces respectives des oxydants et des réducteurs par les valeurs des potentiels standard E° .

- un oxydant est d'autant plus fort que E° est élevé et inversement,
- un réducteur est d'autant plus fort que E° est faible.

Là encore, le solvant impose des frontières du domaine de potentiel accessible puisque l'eau peut être oxydée ou réduite selon :

- en oxydation, le passage de O(-II) à O(0) $E^\circ \approx 1,23$ V.



- en réduction, le passage de H(+I) à H(0) $E^\circ = 0$ V.



On peut ainsi considérer une échelle de potentiel, telle que ci après, illustrant quelques exemples:

E° (V/ENH)		
<i>oxydants puissants</i>	↑	<i>Réducteurs négligeables</i>
F_2		F^- $E^\circ \approx 2,85$
$\text{O}_2(\text{g})$ ----		---- H_2O $E^\circ \approx 1,23$
IO_3^-		I_2 $E^\circ \approx 1,2$
NO_3^-		$\text{NO}(\text{g})$ $E^\circ \approx 0,96$
Ag^+		Ag métal $E^\circ \approx 0,8$
Fe^{3+}		Fe^{2+} $E^\circ \approx 0,77$
Cu^{2+}		Cu métal $E^\circ \approx 0,34$
Sn^{4+}		Sn^{2+} $E^\circ \approx 0,14$
$\text{H}^+, \text{H}_2\text{O}$ --		---- $\text{H}_2(\text{g})$ $E^\circ = 0$
Al^{3+}		Al métal $E^\circ \approx -1,7$
Na^+		Na métal $E^\circ \approx -2,7$
<i>oxydants négligeables</i>	↓	<i>Réducteurs puissants</i>

9- Constantes et bilans de réactions :

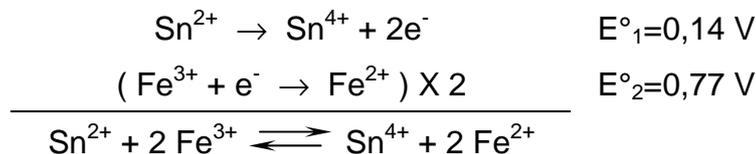
9-1) Prédiction d'une réaction

La prédiction du sens de déplacement d'un équilibre d'oxydoréduction peut donc à priori se faire en considérant les valeurs respectives des E° des deux couples impliqués. Ainsi par exemple, on peut voir (cf. échelle précédente) que les ions Fe^{2+} seront oxydés par IO_3^- ou NO_3^- mais ne le seront pas si on leur oppose Sn^{4+} ou Cu^{2+} . A l'inverse Fe^{3+} oxyde Sn^{2+} ou le cuivre mais ne réagit pas avec NO ou I_2 .

Nous verrons toutefois, dans la suite de ce chapitre, que le pH de la solution peut avoir une influence considérable sur les pouvoirs redox de nombreux couples échantent simultanément électron(s) et proton(s). Le critère précédent (comparaison des E°) ne sera plus suffisant et nous ferons alors appel à une nouvelle notion permettant de prendre en compte l'effet du pH. La prédiction à partir des seuls E° n'est en toute rigueur valable qu'à $pH=0$.

9-2) Constante d'équilibre

Prenons pour exemple, l'équilibre envisageable entre les ions Sn^{2+} et les ions Fe^{3+} .



Les valeurs de potentiels standard nous indiquent que cet équilibre sera déplacé de la gauche vers la droite. On peut donc déjà s'attendre à une valeur élevée de la constante correspondante.

Cette constante s'exprime selon :

$$K = \frac{|Sn^{4+}| \cdot |Fe^{2+}|^2}{|Sn^{2+}| \cdot |Fe^{3+}|^2}$$

A l'équilibre, la solution doit présenter une seule valeur de potentiel redox telle que :

$$E_{\text{éq}} = E_1^\circ + \frac{0,06}{2} \log \frac{|Sn^{4+}|}{|Sn^{2+}|} = E_2^\circ + 0,06 \cdot \log \frac{|Fe^{3+}|}{|Fe^{2+}|} = E_2^\circ + \frac{0,06}{2} \log \frac{|Fe^{3+}|^2}{|Fe^{2+}|^2}$$

ce qui permet de faire apparaître :

$$\frac{0,06}{2} \log.K = E_2^\circ - E_1^\circ \Rightarrow \log.K = \frac{0,77 - 0,14}{0,03} = 21 \Rightarrow K = 10^{21}$$

On vérifie bien que cet équilibre est très déplacé vers la droite.

De façon qualitative, une réaction redox peut en général être considérée comme quasi totale quand l'écart entre les potentiels standard des couples impliqués est supérieur à 0,25 V.

Cet exemple permet aussi de conclure à la règle générale suivante, pour toute réaction globale impliquant deux couples de potentiels standard respectifs E_2° et E_1° :

$$\log.K = \frac{n.(E_2^\circ - E_1^\circ)}{0,06} \quad \text{ou} \quad \log.K = \frac{n.(E_1^\circ - E_2^\circ)}{0,06}$$

selon le sens d'écriture choisi pour la réaction globale.

Attention: n représente le nombre commun d'électrons engagés dans chaque réaction élémentaire et tel qu'il ne figure plus d'électrons dans la réaction globale.

10- Ampholytes- Dismutation :

Beaucoup d'espèces peuvent être soit oxydées, soit réduites. Ce sont des *ampholytes* (ou amphotères) redox. Par exemple :

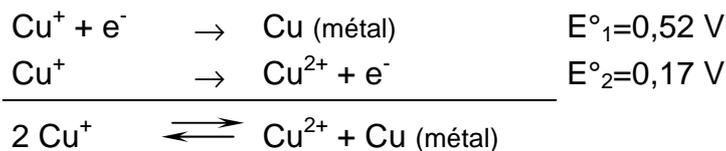
E° (V/ENH)			E° (V/ENH)		
Oxydants	réducteurs		Oxydants	réducteurs	
Fe^{3+}	Fe^{2+}	$E^\circ=0,77$	$HBrO$	Br_2	$E^\circ=1,59$
Fe^{2+}	Fe métal	$E^\circ= -0,44$	BrO_3^-	Br_2	$E^\circ=1,48$
			Br_2	Br^-	$E^\circ=1,09$

Les ions Fe^{2+} ainsi que le brome ont des propriétés ampholytes. Pour ces exemples, ces ampholytes sont stables. Par contre, considérons le cas relatif aux ions cuivreux Cu^+ :

E° (V/ENH)		
Oxydants	réducteurs	
Cu^+	Cu métal	$E^\circ=0,52$
Cu^{2+}	Cu^+	$E^\circ= 0,17$

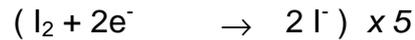
L'ion cuivreux Cu^+ est à la fois l'oxydant le plus fort et le réducteur le plus fort. Cet ampholyte peut donc réagir sur lui-même pour aboutir à des espèces de degré d'oxydation respectivement supérieur et inférieur. Une telle réaction est une **dismutation**.

Pour cet exemple la dismutation correspond à :



$$\log.K = \frac{0,52 - 0,17}{0,06} = 5,83 \quad \Rightarrow \quad K_{\text{dism.}} = \frac{|Cu^{2+}|}{|Cu^+|^2} = 6,8 \cdot 10^5$$

Pour un autre exemple, l'iode I_2 peut se dismuter en iodures I^- et iodates IO_3^- :



Remarques: le calcul de la constante d'équilibre implique $n=10$ avant la simplification des coefficients stœchiométriques. La constante de la dernière réaction aura une valeur égale à la racine carrée de celle de la précédente. On voit aussi que cette réaction, échangeant des protons, dépend du pH.

La réaction inverse d'une dismutation est une réaction d'amphotérisation.

11- Titrages redox :

Prenons, pour exemple, un litre d'une solution $10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ (C°) en Fe^{2+} dans laquelle on ajoute progressivement des ions Ce^{4+} . On dispose des potentiels normaux :

$E^\circ = 0,77 \text{ V.}$ pour le couple Fe^{2+}/Fe^{3+} et $E^\circ = 1,4 \text{ V.}$ pour le couple Ce^{3+}/Ce^{4+}

La réaction qui va intervenir est :



de constante telle que : $\log K = (1,4 - 0,77)/0,06 = 10,5 \Rightarrow K = 3,16 \cdot 10^{10}$

Comme déjà vu pour les titrages acide-base, on peut définir un nombre d'équivalent "x" de réactif ajouté, soit dans le cas présent :

$$x = \frac{\text{quantité de } Ce^{4+} \text{ ajouté}}{\text{quantité de } Fe^{2+} \text{ initial}}$$

On peut établir, le bilan suivant, en fonction de la quantité de réactif ajouté.

	Fe^{2+}	+	Ce^{4+}	\rightleftharpoons	Fe^{3+}	+	Ce^{3+}	
E.I.(mol.L ⁻¹ .)	$C^\circ = 0,1$		x		ε		0	
E.F.(mol.L ⁻¹ .)	$C^\circ(1-x)$		ε		$x C^\circ$		$x C^\circ$	pour $x < 1$
E.F.(mol.L ⁻¹ .)	ε		ε		C°		C°	pour $x = 1$
E.F.(mol.L ⁻¹ .)	ε		$C^\circ(x-1)$		C°		C°	pour $x > 1$

Le potentiel de la solution peut s'exprimer à tout instant du titrage à l'aide de la loi de NERNST appliquée à l'un ou l'autre couple redox. On constate cependant qu'il est plus simple de choisir :

- avant le point équivalent

$$E = 0,77 + 0,06 \cdot \log \frac{|Fe^{3+}|}{|Fe^{2+}|} = 0,77 + 0,06 \cdot \log \frac{x}{1-x}$$

- après le point équivalent

$$E = 1,4 + 0,06 \cdot \log \frac{|\text{Ce}^{4+}|}{|\text{Ce}^{3+}|} = 1,4 + 0,06 \cdot \log(x - 1)$$

Pour le calcul du potentiel au point équivalent on peut:

- soit calculer la valeur de $\varepsilon = [\text{Fe}^{2+}] = [\text{Ce}^{4+}]$ à l'aide de la constante K

- soit utiliser $E = 0,77 + 0,06 \cdot \log \frac{C^\circ}{\varepsilon} = 1,4 + 0,06 \cdot \log \frac{\varepsilon}{C^\circ}$

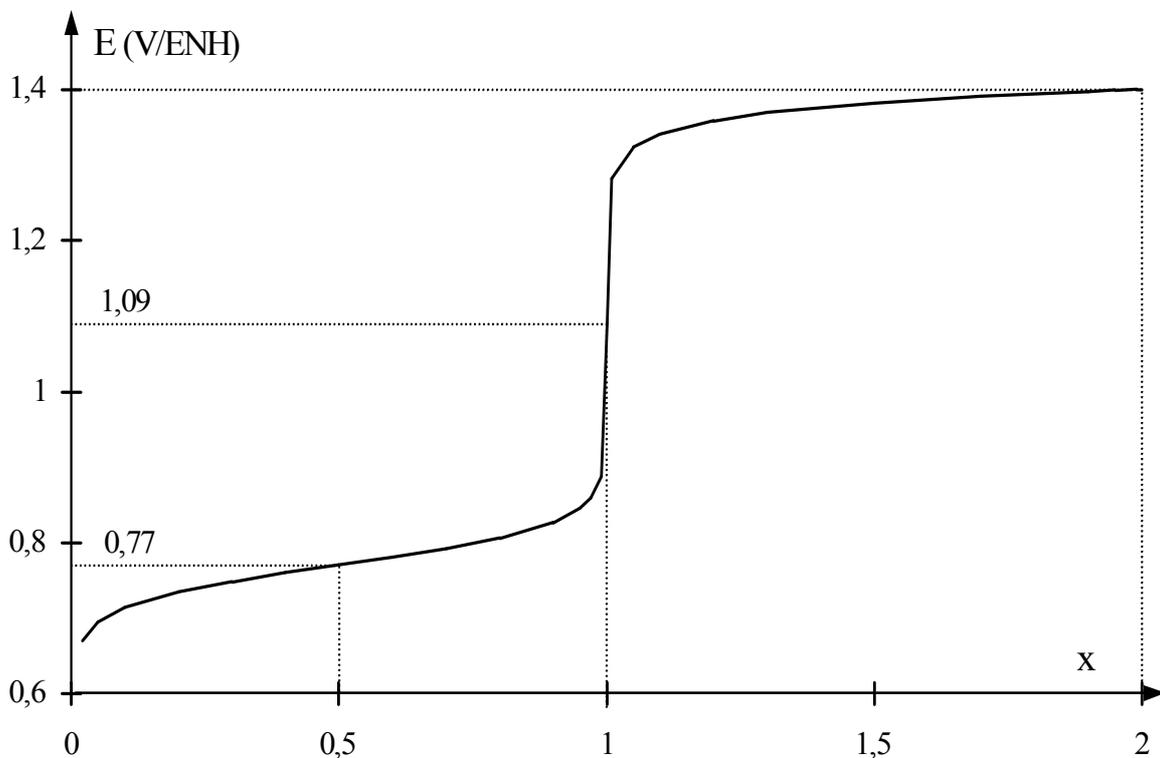
ce qui conduit à : $E = \frac{1}{2} (1,4 + 0,77) = 1,09 \text{ V}$.

Quelques valeurs numériques sont reportées dans le tableau suivant :

x	0,1	0,5	0,9	1	1,1	1,5	2
E	0,71	0,77	0,83	1,09	1,34	1,36	1,4

La courbe de titrage est représentée sur la figure suivante.

On peut mettre en évidence certaines analogies avec les courbes de titrage acide-base faibles. En particulier, un saut de potentiel est obtenu au point équivalent de la réaction, tandis que, lors du déroulement de la réaction ainsi qu'en présence d'un excès de réactif, le potentiel ne varie que très progressivement. On parle là aussi de "**paliers tampons**" de potentiel.



On constate que les valeurs de potentiel correspondant à un palier dépendent des espèces conjuguées majoritaires responsables du pouvoir redox de la solution. Pour l'exemple choisi, on obtient d'ailleurs $E=0,77 = E^\circ$ du couple $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ à la demi-équivalence (à rapprocher de $\text{pH}=\text{pKa}$) et $E=1,4 = E^\circ$ du couple $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ pour deux équivalents de réactif.

Dans le même ordre d'idées, on peut aussi établir, et exploiter des diagrammes de prédominances des espèces oxydantes ou réductrices.

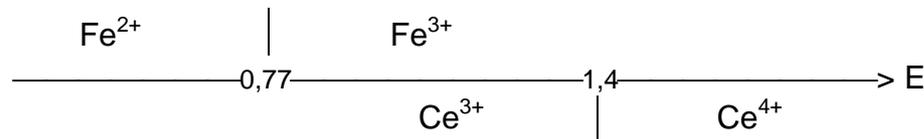
Considérons une solution contenant Fe^{2+} et Fe^{3+} . Le potentiel de Nernst s'exprime :

$$E = 0,77 + 0,06 \cdot \log \frac{|\text{Fe}^{3+}|}{|\text{Fe}^{2+}|}$$

De façon évidente on voit que la prédominance de

l'oxydant Fe^{3+} va de pair avec des valeurs de potentiel supérieures à E° , et réciproquement pour la zone de prédominance du réducteur $E < E^\circ$. Lorsque $E = E^\circ$ les concentrations des deux espèces sont identiques.

Pour les couples utilisés dans le titrage précédent on peut ainsi établir les diagrammes de prédominance en fonction du potentiel.



Une exploitation immédiate est l'emploi d'indicateurs colorés redox lorsque les deux espèces d'un couple présentent des couleurs différentes.

Remarques. Les réactions acide-base "classiques" mettent en jeu l'échange de un proton entre deux espèces solubles. L'analogie avec les réactions d'oxydoréduction comporte néanmoins quelques limites, en particulier.

- les réactions électroniques mettent souvent en jeu l'échange de plusieurs électrons,
- les coefficients stœchiométriques peuvent être différents de 1 pour l'oxydant ou le réducteur,
- il peut y avoir intervention d'espèces non dissoutes, des solides par exemple.

On doit en tirer quelques conséquences.

- La valeur $E = \frac{1}{2}(E^\circ_1 + E^\circ_2)$ au point équivalent d'une réaction n'est vérifiée que dans certaines conditions.

- L'égalité de concentration entre les deux antagonistes d'un couple n'est pas forcément obtenue pour $E = E^\circ$ (ex : le couple I_2/I^-). Ceci n'a d'ailleurs plus de sens si l'une des espèces est un solide (ex : le couple Cu/Cu^{2+}). On pourra néanmoins, par souci de simplification, continuer à considérer les zones de prédominances des deux espèces conjuguées séparées par la valeur $E = E^\circ$.

Enfin, comme cela sera décrit dans les paragraphes suivants, le pH de la solution peut intervenir de façon conséquente, tant sur la prévision des réactions (échelle de potentiels normaux), que sur les domaines de prédominances des espèces oxydoréductrices.

12- Influence du pH :

L'influence du pH sur les réactions redox peut se produire de deux façons.

12-1) échange simultané de protons et d'électrons.

Pour de nombreux couples redox, intervient un échange de protons simultanément à l'échange d'électrons. Par la suite nous noterons les protons H^+ au lieu de H_3O^+ , afin d'alléger l'écriture des réactions. Prenons un exemple:



Selon les lois de déplacement des équilibres, la capture d'électrons par MnO_4^- sera favorisée par des milieux riches en protons. On peut encore dire que le pouvoir oxydant de MnO_4^- augmente quand la valeur du pH diminue. Une telle conclusion peut aussi se déduire de l'expression de la loi de Nernst, puisqu'on constate que E est fonction croissante de la concentration en protons.

$$E_{\text{éq.}} = E^\circ + \frac{0,06}{5} \log \frac{|MnO_4^-| \cdot |H^+|^8}{|Mn^{2+}|}$$

Pour traduire plus quantitativement l'influence du pH sur le pouvoir redox d'un couple échangeant électrons et protons, on utilise volontiers la notion de **potentiel normal apparent** (en fonction du pH), lequel regroupe E° et le terme relatif aux protons, soit pour l'exemple précédent:

$$E_{\text{éq.}} = E^\circ + \frac{0,06}{5} \log |H^+|^8 + \frac{0,06}{5} \log \frac{|MnO_4^-|}{|Mn^{2+}|}$$

Le potentiel normal apparent, noté E'° , correspond à : $E'^\circ = E^\circ + (0,06/5) \log [H^+]^8$

et le potentiel de Nernst de la solution peut encore être exprimé selon :

$$E_{\text{éq.}} = E'^\circ + \frac{0,06}{5} \log \frac{|MnO_4^-|}{|Mn^{2+}|}$$

On peut constater que le potentiel normal apparent est fonction linéaire du pH, soit dans ce cas : $E'^\circ = E^\circ - 0,06 \cdot (8/5) \cdot \text{pH}$

A partir de cet exemple, on peut généraliser pour tout couple du type :



Le potentiel normal apparent E'° d'un tel couple se ra : $E'^\circ = E^\circ - 0,06 \frac{q}{n} \cdot \text{pH}$

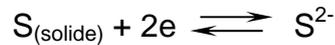
Remarque : pour une très large majorité de cas, protons et électrons figurent du même côté que l'oxydant dans l'équation électronique et, en conséquence, E'° , en fonction du pH, est représenté par une droite dont la pente, négative est égale à $-0,06 \cdot (q/n) / \text{pH}$.

Il existe néanmoins quelques cas de figure où les protons figurent du même côté que le réducteur. La pente est alors positive.

Pour un couple n'échangeant pas de protons, il n'y a aucune influence du pH et, en permanence, $E'^{\circ} = E^{\circ}$.

12-2) Intervention de propriétés acide-base

L'oxydant ou le réducteur d'un couple, voire les deux, peuvent présenter des propriétés acide ou basiques. Prenons l'exemple du couple redox correspondant au soufre aux degrés respectifs (0) et (-II), soit :



Or, l'ion S^{2-} est une dibase selon les couples acide-base :

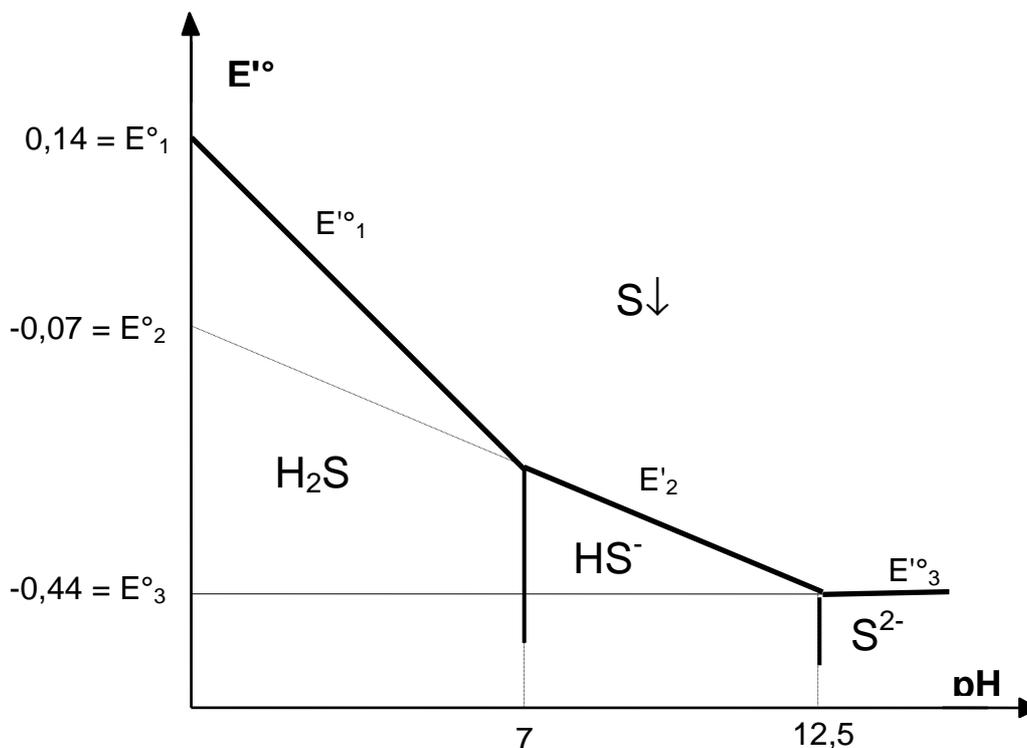


L'écriture du couple redox S(0)/S(-II) à l'aide d'espèces majoritaires dans chaque domaine de pH implique donc en fait, trois réactions selon la valeur du pH et, à chacune de ces réactions correspond un potentiel normal apparent E'° tel que:

- | | | | |
|-----|---|--------------------|--|
| (1) | $S_{(\text{solide})} + 2e + 2H^+ \rightleftharpoons H_2S$ | si $pH < 7$ | $E'^{\circ}_1 = E^{\circ}_1 - 0,06 \cdot pH$ |
| (2) | $S_{(\text{solide})} + 2e + H^+ \rightleftharpoons HS^-$ | si $7 < pH < 12,5$ | $E'^{\circ}_2 = E^{\circ}_2 - 0,03 \cdot pH$ |
| (3) | $S_{(\text{solide})} + 2e \rightleftharpoons S^{2-}$ | si $pH > 12,5$ | $E'^{\circ}_3 = E^{\circ}_3$ |

Bien entendu, il n'existe aucune discontinuité dans l'évolution, en fonction du pH, du pouvoir redox du couple S(0)/S(-II). Les trois segments représentatifs des fonctions E'° se placent bout à bout dans un diagramme tel que représenté par la figure suivante.

Les trois valeurs, E°_1 , E°_2 , E°_3 , ne sont donc pas indépendantes et on peut constater que la connaissance de l'une quelconque de ces valeurs, ou encore d'une valeur de E'° à un pH fixé, permet de tracer l'intégralité de ce graphe.



Chapitre 8 : CONSTANTE APPARENTE (en fonction du pH)

L'utilité de la définition (et de l'utilisation) d'une constante apparente de réaction (en fonction du pH) est de permettre d'appréhender de façon simple et globale l'effet du pH sur une réaction.

Rappelons qu'il y a effet du pH sur une réaction chimique dans l'un ou l'autre des cas suivants:

1) échange de H⁺ ou de OH⁻ dans le bilan,

2) une ou plusieurs espèces ont des propriétés acide/base.

Ces deux cas peuvent d'ailleurs intervenir simultanément.

1- Premier cas :

Considérons l'exemple de la réaction de dismutation de l'iode :



On voit, d'après les lois de déplacement des équilibres que, si la valeur du pH augmente (diminution de la teneur en H⁺), la dismutation sera d'autant favorisée. Ceci est tout aussi évident de par l'expression même de la constante de cet équilibre :

$$K_{\text{dism}} = \frac{|\text{I}^-|^5 \cdot |\text{IO}_3^-| \cdot |\text{H}^+|^6}{|\text{I}_2|^3}$$

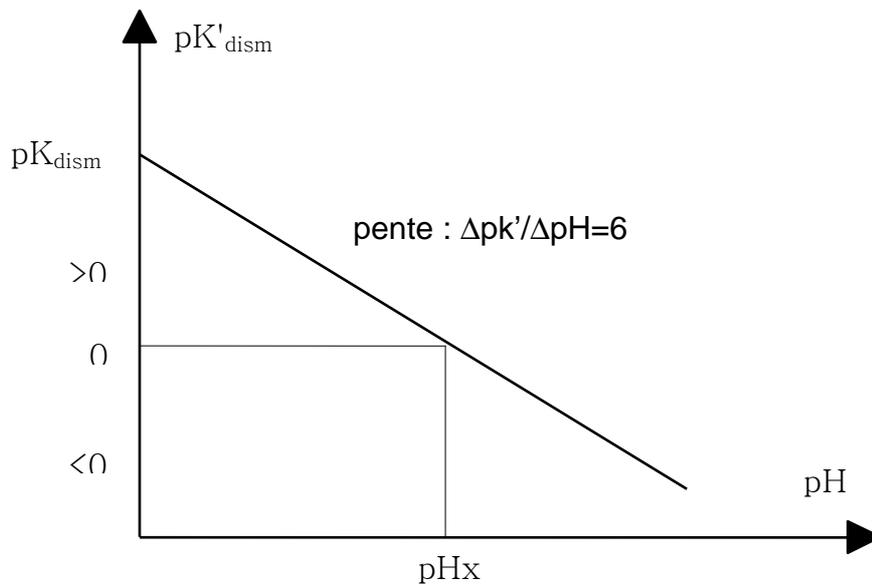
On définit **la constante apparente, (notée en général K' ou K_{app.})** en regroupant le terme en H⁺ avec K, soit:

$$K'_{\text{dism}} = \frac{K_{\text{dism}}}{|\text{H}^+|^6} = \frac{|\text{I}^-|^5 \cdot |\text{IO}_3^-|}{|\text{I}_2|^3}$$

On constate que K'_{dism} dépend du pH selon :

$$\mathbf{pK'_{dism.} = pK_{dism.} + \log[\text{H}^+]^6 = pK_{dism.} - 6 \text{ pH}}$$

pK'_{dism.} est une fonction linéaire du pH. Quand pH augmente pK'_{dism.} diminue, donc la réaction de dismutation devient de plus en plus favorable. D'où la représentation graphique suivante :



Evolution, en fonction du pH, du pK apparent de la réaction de dismutation de l'iode.

Si $pK'_{dism.} < 0$ donc $K'_{dism.} > 1$, la dismutation est favorisée pour $pH > pHx$.

2- Second cas :

Traisons à titre d'exemple l'exercice suivant (cf. exercice n°6-page11 du poly TD):

L'équilibre : $\text{CH}_3\text{CO}_2^- + \text{CH}_3\text{NH}_3^+ \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{CONHCH}_3 + \text{H}_2\text{O}$

présente, en milieu tamponné à pH=7, une constante apparente $K' = 1,4$

Comment évolue cette constante apparente avec le pH ?

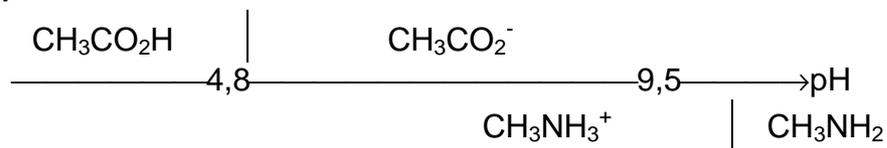
Tracer le graphe $pK' = f(\text{pH})$.

Données : $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}/\text{CH}_3\text{CO}_2^-$ pKa = 4,8 $\text{CH}_3\text{NH}_3^+/\text{CH}_3\text{NH}_2$ pKa = 9,5

La réaction étudiée est la condensation en amide d'un acide et d'une amine, réaction que l'on peut schématiser selon :



Selon la valeur du pH de la solution, on peut écrire 3 réactions impliquant comme espèces majoritaires:



On peut bien entendu, en utilisant les constantes d'acidité de l'acide acétique et de l'ion ammonium, relier K_2 et K_3 à K_1 et examiner, de façon individuelle, chaque domaine de pH. ex : $K_2 = K_1 \times 10^{-4,8}$ et $K_3 = K_1 / 10^{-9,5}$

Il est plus judicieux de définir une constante apparente pour laquelle on fait intervenir la concentration totale de chaque espèce acide-base concernée, soit pour cet exemple :

$$K_1 = \frac{|\text{Amide}|}{|\text{CH}_3\text{CO}_2^-| \cdot |\text{CH}_3\text{NH}_3^+|} \quad \text{et} \quad K_{\text{app.}} = \frac{|\text{Amide}|}{C_{\text{Ac.Acét.}} \times C_{\text{amine}}}$$

$$K_{\text{app.}} = \frac{|\text{Amide}|}{\left[|\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}| + |\text{CH}_3\text{CO}_2^-| \right] \left[|\text{CH}_3\text{NH}_3^+| + |\text{CH}_3\text{NH}_2| \right]}$$

On peut exprimer en utilisant les K_a :

1)- pour ce qui concerne les espèces dérivant de l'acide acétique :

$$10^{-4,8} = \frac{|\text{CH}_3\text{CO}_2^-| \cdot |\text{H}^+|}{|\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}|} \Rightarrow |\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}| = |\text{CH}_3\text{CO}_2^-| \cdot \frac{|\text{H}^+|}{10^{-4,8}}$$

$$|\text{CH}_3\text{CO}_2^-| + |\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}| = |\text{CH}_3\text{CO}_2^-| \cdot \left(1 + \frac{|\text{H}^+|}{10^{-4,8}} \right) = |\text{CH}_3\text{CO}_2^-| \cdot (1 + 10^{4,8-\text{pH}})$$

2)- pour ce qui concerne les espèces dérivant de la méthylamine :

$$10^{-9,5} = \frac{|\text{CH}_3\text{NH}_2| \cdot |\text{H}^+|}{|\text{CH}_3\text{NH}_3^+|} \Rightarrow |\text{CH}_3\text{NH}_2| = |\text{CH}_3\text{NH}_3^+| \cdot \frac{10^{-9,5}}{|\text{H}^+|}$$

$$|\text{CH}_3\text{NH}_3^+| + |\text{CH}_3\text{NH}_2| = |\text{CH}_3\text{NH}_3^+| \cdot \left(1 + \frac{10^{-9,5}}{|\text{H}^+|} \right) = |\text{CH}_3\text{NH}_3^+| \cdot (1 + 10^{\text{pH}-9,5})$$

On aboutit ainsi à l'expression suivante de la constante apparente :

$$K'_1 = \frac{|\text{Amide}|}{|\text{CH}_3\text{CO}_2^-| \cdot (1 + 10^{4,8-\text{pH}}) \cdot |\text{CH}_3\text{NH}_3^+| \cdot (1 + 10^{\text{pH}-9,5})} = K_1 \frac{1}{(1 + 10^{4,8-\text{pH}}) (1 + 10^{\text{pH}-9,5})}$$

Il n'est pas nécessaire de garder sous cette forme, l'expression qui relie la valeur de la constante apparente à la valeur du pH. Des simplifications sont possibles dans chaque domaine de pH relatif à la zone de prédominance d'un jeu d'espèces acido-basiques.

- **a/** Si $\text{pH} < 4,8$: $(1 + 10^{4,8-\text{pH}}) \approx 10^{4,8-\text{pH}}$ et $(1 + 10^{\text{pH}-9,5}) \approx 1$

d'où :

$$K'_1 = \frac{|\text{Amide}|}{|\text{CH}_3\text{CO}_2^-| \cdot |\text{CH}_3\text{NH}_3^+|} \times \frac{1}{10^{4,8-\text{pH}}} = K_1 \times 10^{\text{pH}-4,8}$$

$$\mathbf{pK' = pK_1 + 4,8 - \text{pH} = 4,65 - \text{pH}}$$

- b/ Si $9,5 > \text{pH} > 4,8$: $(1 + 10^{4,8-\text{pH}}) \approx 1$ et $(1 + 10^{\text{pH}-9,5}) \approx 1$

d'où : $K'_1 = K_1$ et $\text{pK}' = \text{pK}_1 = -\log 1,4 = -0,15$

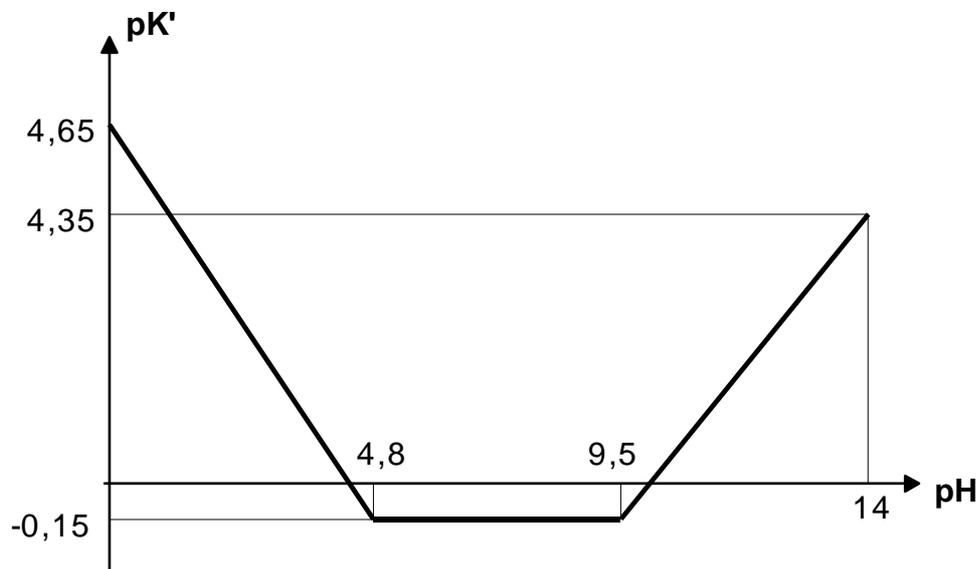
- c/ Si $\text{pH} > 9,5$: $(1 + 10^{4,8-\text{pH}}) \approx 1$ et $(1 + 10^{\text{pH}-9,5}) \approx 10^{\text{pH}-9,5}$

d'où :
$$K'_1 = \frac{|\text{Amide}|}{|\text{CH}_3\text{CO}_2^-| \cdot |\text{CH}_3\text{NH}_3^+|} \times \frac{1}{10^{\text{pH}-9,5}} = K_1 \times 10^{9,5-\text{pH}}$$

$\text{pK}' = \text{pK}_1 - 9,5 + \text{pH} = -9,65 + \text{pH}$

On remarque donc que, dans chaque domaine de pH considéré, pK' évolue selon une fonction linéaire du pH, soit une loi de variation très simple.

Cette variation du pK apparent de la réaction étudiée est représentée sur le graphe suivant :



Evolution en fonction du pH du pK apparent de la réaction de condensation entre l'acide acétique et la méthylamine.

On peut conclure que le domaine de pH le plus favorable pour réaliser la condensation entre l'acide acétique et la méthylamine correspond à $4,8 < \text{pH} < 9,5$. C'est en effet dans ce domaine que pK' présente les plus faibles valeurs donc que K' présente les valeurs les plus élevées. L'hydrolyse de l'amide peut être considérée comme quasi totale en milieu très acide ou en milieu très basique.

D'une façon plus générale on aboutit aux conclusions suivantes.

- Lorsque dans une réaction, figurent du **côté gauche** (réactifs) un ou plusieurs protons, cette réaction sera **défavorisée** par augmentation de la valeur du pH. Dans cette situation, quand pH augmente, la constante apparente (K') diminue et **pK' est alors une fonction linéaire croissante du pH** avec une pente ($\Delta \text{pK}' / \Delta \text{pH}$) positive, fonction du nombre de protons échangés (pente = +1 pour 1H^+ , +2 pour 2H^+ , +3 pour 3H^+ ,...). C'est le cas du domaine $\text{pH} > 9,5$ pour l'exemple précédent.

- Lorsque dans une réaction, figurent du **côté droit** (produits) un ou plusieurs protons, cette réaction sera **favorisée** par augmentation de la valeur du pH. Dans cette situation, quand pH augmente, la constante apparente (K') augmente aussi et **pK' est alors une fonction linéaire décroissante du pH** avec une pente ($\Delta pK'/\Delta pH$) négative, fonction du nombre de protons échangés (pente = -1 pour $1H^+$, -2 pour $2H^+$, -3 pour $3H^+$,...). C'est le cas du domaine $pH < 4,8$ pour l'exemple précédent.

- Lorsque dans une réaction, ne figure aucun proton (ou OH^-), cette réaction n'est pas influencée par une modification de la valeur du pH. La constante apparente (K') ainsi que pK' sont alors invariants ($\Delta pK'/\Delta pH = 0$). C'est le cas du domaine de pH compris entre 4,8 et 9,5 pour l'exemple précédent.

3- Réactions d'oxydoréduction : relation entre K' et E'°

Nous avons déjà vu, dans le chapitre consacré aux réactions redox, comment la constante d'un équilibre redox est reliée aux potentiels standard des deux couples impliqués.

Ceci reste bien sûr valable lorsque :

- chaque couple met en jeu un échange simultané d'électrons et de protons,
- la réaction globale implique éventuellement un échange de protons.



réaction globale : $Ox_1 + Red_2 + (q_1 - q_2) H^+ \rightleftharpoons Red_1 + Ox_2 + (a - b) H_2O$

$$\log K = \frac{n \cdot (E_1^\circ - E_2^\circ)}{0,06} \quad \text{avec :} \quad K = \frac{|Red_1| \cdot |Ox_2|}{|Ox_1| \cdot |Red_2| \cdot |H^+|^{q_1 - q_2}}$$

Dans la mesure où le potentiel normal apparent E'° prend déjà en compte l'effet du pH pour chaque réaction électronique : $E'^\circ = E^\circ - 0,06 \frac{q}{n} \cdot pH$ on aboutit facilement

au fait que la constante apparente K' de la réaction redox globale peut se relier aux E'°

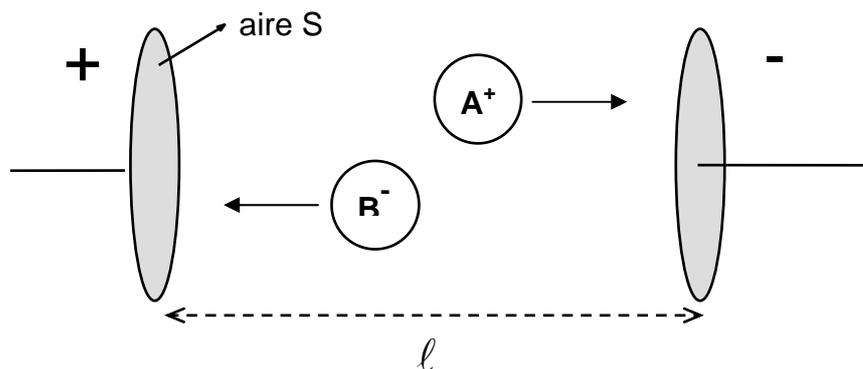
$$\text{selon :} \quad \log K' = \frac{n \cdot (E_1'^\circ - E_2'^\circ)}{0,06} \quad \text{avec :} \quad K' = \frac{|Red_1| \cdot |Ox_2|}{|Ox_1| \cdot |Red_2|}$$

Ceci est généralisable au cas où les espèces Ox et Red présentent en outre des propriétés acido-basiques et donc changent de formes majoritaires en fonction du pH. Le tracé du graphe $E'^\circ = f(pH)$ permet très vite d'appréhender comment varie la constante apparente K' de la réaction globale à partir de la différence (à chaque valeur de pH) entre les valeurs des potentiels normaux apparents E'° .

Chapitre 9 : CONDUCTIVITE DES ELECTROLYTES

1.- Conductivité ionique

Soit une solution contenant un électrolyte A^+ , B^- . Dans cette solution on introduit deux électrodes de surface S , disposées parallèlement à une distance ℓ comme indiqué par la figure suivante.



Si on applique une différence de potentiel ($ddp=U$) entre ces électrodes, les ions vont être soumis à un champ électrique : $E = \frac{ddp}{\ell} = \frac{U}{\ell}$ et vont migrer selon les règles évidentes de polarité.

Cette migration d'ion induit un déplacement de charges et est donc équivalente à un courant électrique d'intensité $I = i_{A^+} + i_{B^-}$ totale I telle que : , chaque ion apportant sa contribution à l'intensité totale I , laquelle exprime la quantité de charges déplacées par unité de temps.

Par analogie avec les conducteurs électroniques (métaux), on définit la résistance de la veine liquide soumise au passage du courant selon la loi d'Ohm :

$$I = \frac{ddp}{R} = \frac{U}{R} \quad \text{avec} \quad R = \frac{\rho \cdot \ell}{S} = \frac{1}{\sigma} \cdot \frac{\ell}{S} \quad \text{ou encore} \quad \frac{1}{R} = G = \frac{1}{\rho} \frac{S}{\ell} = \sigma \frac{S}{\ell}$$

R est la résistance exprimée en ohms (Ω).

L'inverse ($1/R$) est la conductance G exprimée en ohms⁻¹ (Ω^{-1} = le Siemens S)

ρ est la résistivité. L'unité conventionnelle est : $\Omega \cdot m$. L'unité d'usage courant est $\Omega \cdot cm$.

σ (encore notée χ ou γ) est la conductivité. L'unité conventionnelle est : $\Omega^{-1} \cdot m^{-1}$. En raison de l'ordre de grandeur des dimensions (surface et distance) des électrodes utilisées, l'unité d'usage courant est $\Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$ ou encore $S \cdot cm^{-1}$. (Siemens par centimètre).

La conductivité σ est caractéristique de la solution, et ne dépend que des paramètres nature et concentration du (ou des) électrolyte, température. L'ordre de grandeur des conductivités obtenues dans des solutions aqueuses va de quelques micro-Siemens par centimètre ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$.) pour des solutions très peu conductrices (pauvres en ions) à des milli-Siemens par centimètre ($\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$.) pour des solutions contenant un électrolyte fort à concentration suffisamment élevée, c'est à dire des solutions très conductrices.

Entre l'intensité du courant traversant la veine liquide et la conductivité de la solution, s'établit la relation:

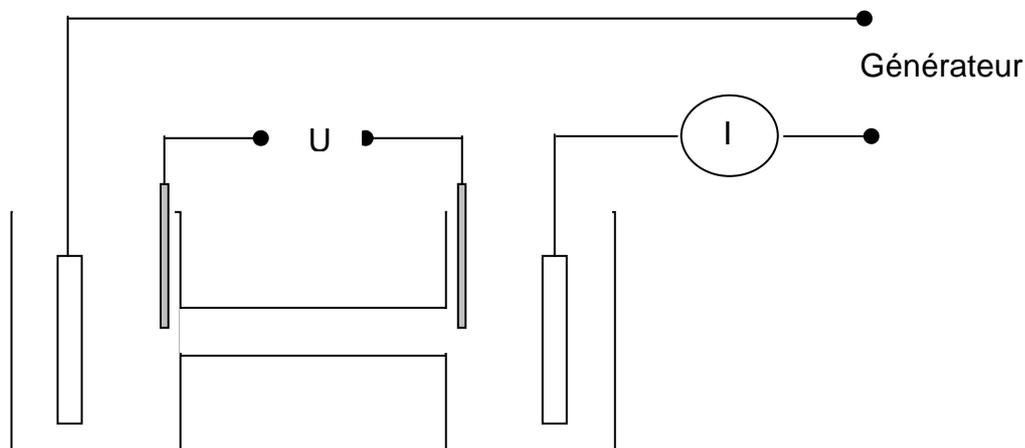
$$I = U \cdot \sigma \frac{S}{\ell} = E \cdot S \cdot \sigma$$

La migration des ions provoque un déséquilibre des charges électriques contraire au principe de l'électroneutralité et, très rapidement, il va apparaître un champ électrique antagoniste s'opposant au déplacement des ions, soit l'équivalent d'un condensateur qui se charge.

Le mouvement des ions pourra néanmoins se poursuivre dans l'un ou l'autre des cas suivants :

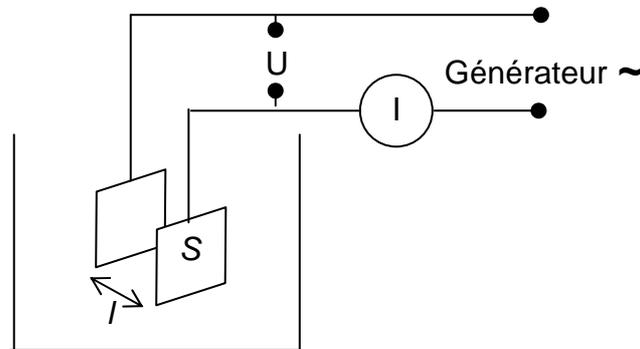
- **Cas n°1/** Il y a mise en jeu de charges via les électrodes, c'est à dire réactions d'électrolyse qui peuvent concerner les ions de l'électrolyte ou encore des molécules neutres ou encore le solvant. Ceci ne peut intervenir qu'à condition que la ddp appliquée U soit suffisante pour provoquer les deux réactions d'électrooxydation et d'électroréduction, c'est à dire l'électrolyse de la solution.

Le montage tel que présenté sur la figure suivante est simple à réaliser si l'on dispose d'un générateur de courant continu, d'un ampèremètre et d'un voltmètre.



On provoque une électrolyse en imposant une intensité I à l'aide du générateur de courant. On mesure la tension U entre deux électrodes sondes non traversées par le courant. La résistance R (ou son inverse, la conductance G) de la veine de liquide située entre les deux électrodes sondes se déduit aisément à partir de $U=RI$. Si l'on connaît en outre la longueur ℓ et la surface S de la veine de liquide, on accède à la conductivité de la solution.

Cas n°2/ Pour éviter les phénomènes de polarisation aux électrodes et toute modification du contenu de la solution résultant d'une électrolyse, la ddp appliquée aux bornes des électrodes est de **faible amplitude** ($\sim 0,1$ à $0,5V$) et **alternative** (fréquence de l'ordre de 100 à $1000Hz$). Le comportement sera celui d'un condensateur dans un circuit soumis à un courant alternatif. Le courant peut passer par suite d'un mouvement de va-et-vient des ions. Il s'agit du moyen le plus usuel de mesure des valeurs de conductance ou de conductivité d'une solution. Le schéma du montage correspondant est représenté ci-dessous.



De la même façon que précédemment la relation entre U et I permet la détermination de la résistance R ou de la conductance G ($G=1/R$) de la portion de solution située entre les deux électrodes de mesure. Toutefois, il ne faut pas oublier que ces grandeurs ne dépendent pas uniquement de la nature de la solution puisque interviennent les dimensions (longueur et surface) de la portion de solution sur laquelle s'effectue la mesure.

Au même titre que seule la résistivité (et non la résistance) est une grandeur caractéristique d'un métal, **seule la conductivité σ est une grandeur caractéristique des propriétés physico-chimiques (nature et concentration de l'électrolyte, température) d'une solution.**

En conséquence, l'accès à σ défini selon : $\sigma = G \times (\ell/S)$ nécessite a priori la connaissance de ℓ et S ou du moins du rapport ℓ/S appelé « constante de la cellule de mesure ».

Il n'est pas évident d'obtenir une valeur très précise de ℓ et surtout de S , cette dernière valeur dépendant fortement de la géométrie de la cellule de mesure et surtout de « l'état de surface » des électrodes.

En pratique, on s'affranchit de la constante de cellule grâce à un étalonnage réalisé à l'aide d'une solution de conductivité connue.

Le plus souvent on utilise une solution de KCl puisque, pour cet électrolyte, on dispose de tables indiquant les valeurs de conductivité selon la concentration en KCl et la température de la solution. Tout conductimètre dispose d'un potentiomètre de réglage « constante de cellule » permettant l'affichage de la conductivité de la solution étalon. Il est préférable d'effectuer ce réglage avec une solution étalon dont la conductivité aura une valeur proche de celle des conductivités que l'on devra ensuite mesurer.

2.- Conductivité molaire d'un électrolyte

2-1) définition de la conductivité molaire : Λ

La quantité de charges qui migrent sous l'influence du champ électrique, donc la valeur de l'intensité du courant, dépendent bien évidemment de la quantité d'ions présents dans la solution ainsi que de la charge portée par chacun de ces ions. A priori, pour une solution ne contenant qu'un seul électrolyte, on peut concevoir une relation de proportionnalité entre la conductivité σ et la concentration de l'électrolyte.

On définit ainsi la conductivité molaire (Λ) d'un électrolyte selon : $\Lambda = \frac{\sigma}{C}$

Nota : attention à la cohérence d'unité entre les deux grandeurs σ et C :

- de façon académique : σ en $S.m^{-1}$. et les concentrations en mol/m^3 . Ceci conduit à Λ exprimée en $S.m^2.mol^{-1}$.

- si l'on souhaite travailler avec des unités plus classiquement utilisées, à savoir : σ en $S.cm^{-1}$. et la concentration en $mol.L^{-1}$., il ne faudra pas oublier le facteur de conversion ($1L=10^3.cm^3$) afin d'obtenir une conductivité molaire Λ exprimée en $S.cm^2.mol^{-1}$.

Remarque : $1 S.m^2.mol^{-1} = 10^4 S.cm^2.mol^{-1}$.

2-2) conductivité molaire limite d'un électrolyte : Λ°

La valeur de Λ d'un électrolyte n'est pas rigoureusement indépendante de sa concentration. En effet quand la concentration augmente les interactions électriques entre les ions freinent les mouvements de déplacement et la valeur de Λ diminue.

On définit la conductivité molaire limite d'un électrolyte, notée Λ° , comme la valeur vers laquelle tend Λ quand la solution d'un électrolyte donné devient infiniment diluée.

Pour une solution donnée, la manière dont Λ varie avec la concentration dépend de la force de l'électrolyte.

a/ Dans le cas des électrolytes forts,

La conductivité molaire obéit à la relation : $\Lambda = \Lambda^\circ - k\sqrt{C}$ pour des valeurs de concentrations de faibles à moyennes ($C \sim 10^{-2} mol.L^{-1}$). Cette loi découverte empiriquement par Kohlraush a pu être retrouvée par l'étude de l'influence des interactions ioniques (théorie de Debye-Hückel).

La grandeur Λ° est une caractéristique de l'électrolyte, ne dépendant que de la température. Sa valeur peut s'obtenir par extrapolation à dilution infinie de la droite représentative de la variation de Λ en fonction de $C^{1/2}$ (cf. figure suivante).

Ajoutons que, la valeur du coefficient k dans l'expression $\Lambda = \Lambda^\circ - k\sqrt{C}$ est telle que la variation relative de Λ dans le domaine de validité de cette loi reste très modérée. Par exemple, comme l'indiquent les valeurs contenues dans le tableau suivant, Λ de KCl ne diminue que de 5,7% entre une solution infiniment diluée et une solution concentrée à $10^{-2} mol.L^{-1}$.

Evolution de Λ de KCl (à 25°C) en fonction de la concentration

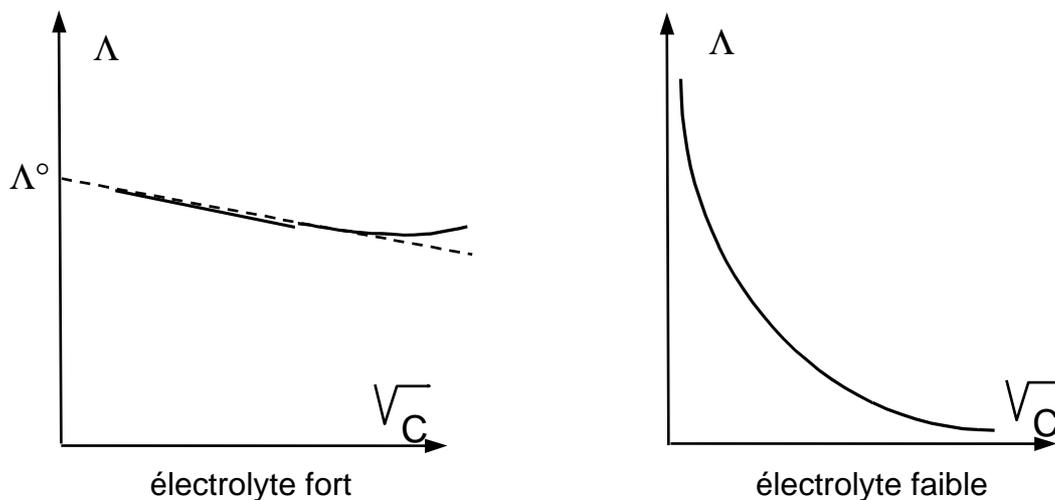
C mol.L ⁻¹	→ 0	5.10 ⁻⁴	10 ⁻³	5.10 ⁻³	10 ⁻²	2.10 ⁻²
Λ cm ² S mol ⁻¹	$\Lambda^\circ = 149,8$	147,7	146,9	143,5	141,2	138,3

On peut donc souvent admettre, avec une approximation raisonnable, que Λ ne dépend que peu de la concentration de l'électrolyte tant que la concentration reste suffisamment faible et en conséquence que la conductivité d'une solution est proportionnelle à la concentration de l'électrolyte.

Ceci peut être mis à profit pour utiliser les mesures de conductivité (ou de conductance) à fin de détermination d'une concentration inconnue d'un électrolyte après avoir établi une « droite d'étalonnage ». (cf.§5)

b/ Dans le cas des électrolytes faibles,

La variation de Λ est plus complexe dans la mesure où le taux de dissociation de l'électrolyte est alors lui même fonction de la concentration. Ce taux α , et donc Λ , augmentent pour des solutions de plus en plus diluées. L'extrapolation permettant l'accès à Λ° n'est plus possible (cf. figure suivante).



3.- Mobilités ioniques

Si l'aptitude à conduire le courant, c'est à dire la conductivité d'une solution est sensiblement proportionnelle à la quantité d'ions présents dans le milieu, on conçoit aisément aussi que la conductivité sera d'autant meilleure que les espèces ioniques se déplaceront plus facilement, d'où la notion de mobilité ionique.

Sous l'influence du champ électrique les ions sont soumis à une accélération et acquièrent une vitesse v laquelle atteint rapidement ($\sim 10^{-10}$ s) une valeur limite v° en raison des forces de freinage dues à la viscosité du milieu (collisions avec les molécules de solvant environnantes).

On définit la mobilité notée u (u_+ pour le cation et u_- pour l'anion de l'électrolyte) comme le rapport entre la vitesse limite acquise et la valeur du champ appliquée :

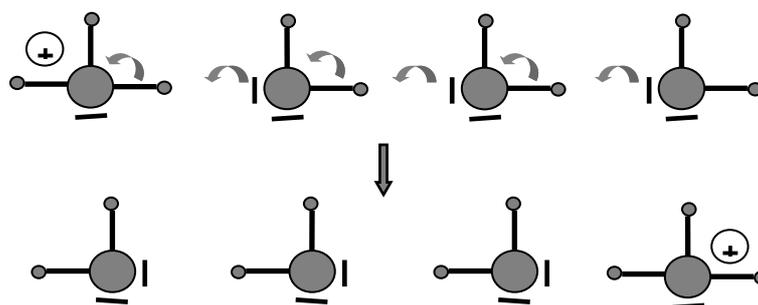
$$u_+ = \frac{V^\circ_{\text{cation}}}{E} \quad \text{et} \quad u_- = \frac{V^\circ_{\text{anion}}}{E} \quad \left(\text{en} \frac{\text{m.s}^{-1} \text{ ou } \text{cm.s}^{-1}}{\text{V.cm}^{-1}} \right) \quad \text{soit } u \text{ en } \text{m}^2 \text{ (ou } \text{cm}^2) \text{ volt}^{-1} \text{ s}^{-1}.$$

Les mobilités de la plupart des ions usuels en solution aqueuse diluée, à température ambiante s'étagent entre $3 \cdot 10^{-4}$ et $8 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{volt}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Les mobilités sont plus faibles pour les ions volumineux.

En élevant la température, les mobilités augmentent dans la mesure où la viscosité diminue.

Deux ions apparaissent comme des exceptions avec une mobilité apparente nettement supérieure à celle des autres ions : OH^- ($2 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{volt}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) et surtout H^+ ($3,9 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{volt}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$). En fait pour ces deux ions issus de l'équilibre d'autoprotolyse du solvant, la mobilité de la charge électrique n'est pas due pour l'essentiel à un déplacement physique des ions mais à un phénomène plus rapide impliquant une migration de la charge par basculement de doublets électroniques et échange de liaisons O-H entre molécules d'eau.

Le schéma suivant illustre le cas de l'ion H_3O^+ . Un schéma équivalent peut s'en déduire pour interpréter la migration d'une charge négative à partir d'ions OH^- et de molécules d'eau.



Lorsque les solutions sont concentrées en ions, les mobilités deviennent plus faibles, toujours en raison d'un freinage dû aux interactions entre les ions. La théorie de Debye et Hückel permet, comme pour les coefficients d'activité de prévoir l'évolution des mobilités en fonction de la force ionique du milieu.

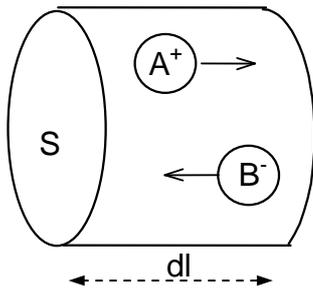
4.- Conductivité molaire ionique

4.1) Relation entre mobilités des ions et conductivité d'un électrolyte

Comme schématisé sur la figure suivante, considérons un volume élémentaire de la veine de liquide cylindrique soumise au champ électrique entre deux électrodes parallèles et de surface S (cf. schéma).

Sous l'action du champ électrique E , provoquant un courant $i_t = i_{A^+} + i_{B^-}$ dans la solution contenant l'électrolyte fort A^+, B^- , les ions vont parcourir la distance dl en un temps dt fonction de leur mobilité. Dans cet élément de volume $dV = S \cdot dl$ circule une quantité de charges dq_{A^+} et dq_{B^-} telle que :

$$dq_{A^+} = F \cdot C_{A^+} \cdot dV = F \cdot C_{A^+} \cdot S \cdot dl \quad \text{et} \quad dq_{B^-} = F \cdot C_{B^-} \cdot dV = F \cdot C_{B^-} \cdot S \cdot dl$$



avec : $F = 96500 \text{ Coulomb mol}^{-1}$.
 S en cm^2 et l en cm
 C en mol.cm^{-3}
 afin d'obtenir dq en Coulomb.

La fraction d'intensité i_{A^+} correspondant au déplacement de l'ion A^+ est alors exprimable selon :

$$i_{A^+} = E \cdot S \sigma_{A^+} = \frac{dq_{A^+}}{dt} = F \cdot C_{A^+} \cdot S \cdot \frac{dl}{dt}$$

Et puisque la mobilité de l'ion A^+ est telle que : $i_{A^+} = E \cdot S \sigma_{A^+} = \frac{dq_{A^+}}{dt} = F \cdot C_{A^+} \cdot S \cdot \frac{dl}{dt}$

$$E \cdot S \sigma_{A^+} = F \cdot C_{A^+} \cdot S \cdot E \cdot u_+ \quad \text{soit : } \sigma_{A^+} = F \cdot C_{A^+} \cdot u_+$$

on en déduit que :

Le même raisonnement appliqué à l'anion B^- , conduit à $\sigma_{B^-} = F \cdot C_{B^-} \cdot u_-$:

et pour la conductivité σ de la solution contenant l'électrolyte AB considéré dans son ensemble : $\sigma = \sigma_{A^+} + \sigma_{B^-} = F \cdot C_{AB} (u_{A^+} + u_{B^-})$

On peut aussi relier la conductivité molaire Λ d'un électrolyte et la conductivité molaire limite Λ° aux mobilités des ions constituant l'électrolyte, soit :

$$\Lambda = \frac{\sigma}{C_{AB}} \quad \text{conduit à} \quad \Lambda = F \cdot (u_+ + u_-) \quad \text{et} \quad \Lambda^\circ = F \cdot (u_+^\circ + u_-^\circ)$$

u° représentant la mobilité limite d'un ion dans une solution infiniment diluée.

4.2) Conductivité molaire ionique λ

Il est possible de déterminer expérimentalement la mobilité d'un ion si l'on dispose d'un moyen de suivre leur déplacement lorsque soumis à un champ électrique. C'est par exemple le cas d'ions colorés ou d'ions contenant des isotopes radioactifs. La conséquence est que l'on peut accéder à des valeurs de conductivité molaire (λ) pour des ions individuels et non uniquement pour un électrolyte pris dans son ensemble.

$$\text{Soit : } \Lambda = F.(u_+ + u_-) = \lambda_+ + \lambda_-$$

La conductivité molaire d'un électrolyte donné est égale à la somme des conductivités molaires des ions issus de cet électrolyte.

A partir du moment où l'on dispose de valeurs de Λ de divers électrolytes et d'au moins une valeur λ pour un ion individuel, on peut, de proche en proche calculer les valeurs de λ d'un grand nombre d'ions. Il y a tout à fait cohérence entre les divers recoupements alors possibles. Par exemple on peut vérifier expérimentalement que :

$$\Lambda_{\text{NaOH}} = \Lambda_{\text{NaCl}} + \Lambda_{\text{KOH}} - \Lambda_{\text{KCl}} \text{ puisque :}$$

$$\Lambda_{\text{NaOH}} = \lambda_{\text{Na}^+} + \lambda_{\text{OH}^-} = \lambda_{\text{Na}^+} + \lambda_{\text{Cl}^-} + \lambda_{\text{K}^+} + \lambda_{\text{OH}^-} - \lambda_{\text{K}^+} + \lambda_{\text{Cl}^-}$$

Nota : en toute rigueur ceci n'est valable que pour Λ° et λ° .

On en déduit aussi que la conductivité d'une solution est égale à :

$$- \sigma = \lambda_{\text{A}^+} \cdot \text{C}_{\text{A}^+} + \lambda_{\text{B}^-} \cdot \text{C}_{\text{B}^-} \text{ pour une solution contenant un électrolyte AB}$$

$$- \sigma = \sum \lambda_i \cdot \text{C}_i \text{ pour une solution contenant plusieurs électrolytes (loi de Kohlraush)}$$

Comme pour Λ , les conductivités molaires ioniques (λ) sont fonction de la température (influence sur la mobilité) et, de façon modérée, de la concentration. Comme pour Λ , la variation relative de λ d'un ion reste modérée, de l'ordre de quelques %, entre une dilution infinie (λ°) une concentration en ions n'excédant pas quelques $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

Nota : La loi de Kohlraush s'applique aussi aux valeurs de λ , soit : $\lambda = \lambda^\circ - k\sqrt{C}$, ou C représente la concentration totale en ion du milieu.

Des tables, établies en général à température ambiante, de valeurs de λ° de divers cations et anions sont disponibles (cf. à la fin de ce document). Pour des solutions diluées contenant un ou plusieurs électrolytes (forts), ces tables permettent d'estimer avec une assez bonne précision la valeur de conductivité σ . Il suffit d'appliquer la relation précédente : $\sigma = \sum \lambda_i \cdot \text{C}_i$

Ex 1 : solution de NaCl $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. (c.à.d. 10 mol.m^{-3})

$$\sigma = 5,0 \cdot 10^{-3} \times 10 + 7,6 \cdot 10^{-3} \times 10 = 12,6 \cdot 10^{-2} \text{ S m}^{-1}$$

$$\text{ou encore } \sigma = 12,6 \cdot 10^{-4} \text{ S cm}^{-1} = 1,26 \text{ mS cm}^{-1}$$

Ex 2 : solution de : NaCl $4 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. + Na₂SO₄ $2 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

$$\sigma = 5,0 \cdot 10^{-3} \times 8 \text{ (pour Na}^+) + 7,6 \cdot 10^{-3} \times 4 \text{ (pour Cl}^-) + 16 \cdot 10^{-3} \times 2 \text{ (pour SO}_4^{2-}) = 1,02 \cdot 10^{-1} \text{ S m}^{-1}$$

$$\text{ou encore } \sigma = 1,02 \cdot 10^{-3} \text{ S cm}^{-1} = 1,02 \text{ mS cm}^{-1}$$

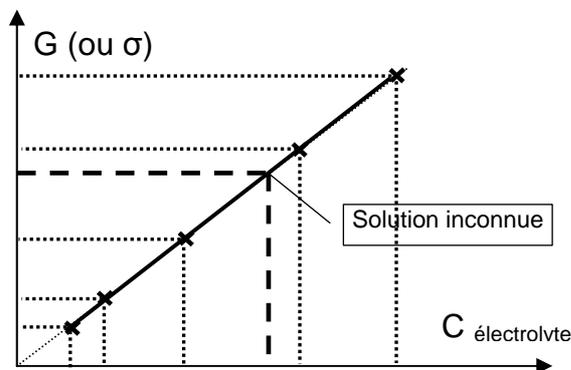
5- Applications à des dosages :

La mesure de la conductance (G) ou de la conductivité (σ) d'une solution peut être mise à profit pour effectuer des dosages.

5-1) dosage à partir d'une droite d'étalonnage

Le cas le plus simple est celui d'une solution contenant un seul électrolyte dont la nature est connue mais la concentration est inconnue. A l'aide de solutions étalons, on peut obtenir une relation linéaire G ou σ en fonction de la concentration (cf figure suivante) à condition de rester dans une gamme de concentrations peu élevées (maximum quelques 10^{-2} mol.L⁻¹). Cette droite d'étalonnage donne ensuite aisément accès à la valeur de la concentration inconnue.

La méthode ne peut s'appliquer que si la solution ne contient qu'un seul électrolyte et que celui-ci est fort.



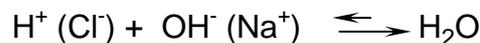
5-2) dosage via une réaction de titrage

Le suivi de l'avancement d'une réaction chimique par mesure de la conductivité ou de la conductance d'une solution est possible dès que l'on modifie :

- soit les quantités,
- soit la nature des ions présents

Pour illustrer le propos par un premier exemple très simple, envisageons le dosage d'un acide fort (solution de H⁺, Cl⁻) par une base forte (solution de Na⁺, OH⁻).

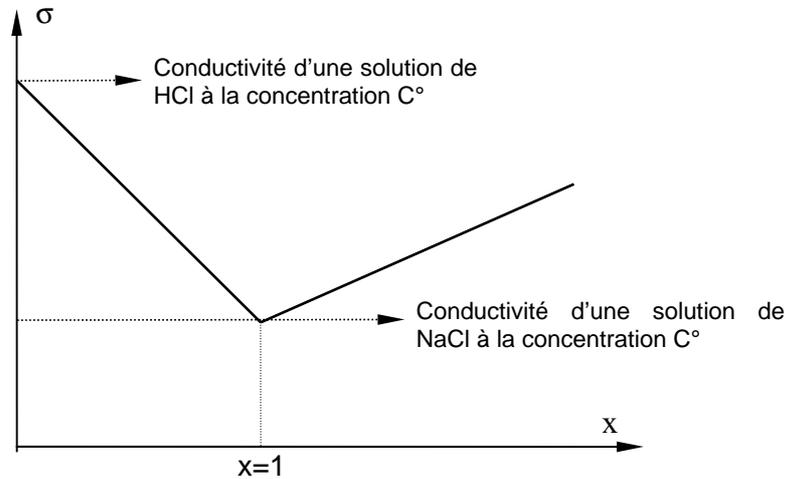
Nous supposerons que le réactif (Na⁺, OH⁻) est suffisamment concentré pour négliger la variation de volume. Le bilan correspondant peut se présenter de la façon suivante:



- Pendant le déroulement de la réaction (addition de moins de 1 équivalent de base) la neutralisation implique le remplacement d'un ion H⁺ par un ion Na⁺. On peut encore dire que le couple d'ions (H⁺, Cl⁻) est remplacé par le couple d'ions (Na⁺, Cl⁻). La mobilité des ions Na⁺ étant nettement inférieure à celle des ions H⁺ ($\lambda_{\text{Na}^+} \approx 1/7$ de λ_{H^+}), ceci va entraîner une diminution de la conductivité de la solution. Puisque la réaction est presque totale cette diminution de conductivité sera presque linéaire en fonction du nombre d'équivalents ajouté.

- Au delà du point équivalent, l'addition de base ne provoque plus de réaction mais constitue un apport supplémentaire d'ions (Na^+ , OH^-). Ceci va provoquer un accroissement de conductivité de la solution.

En conséquence la variation de la conductivité en fonction du nombre d'équivalents ajouté (x) prendra une allure telle que présentée sur la figure suivante :

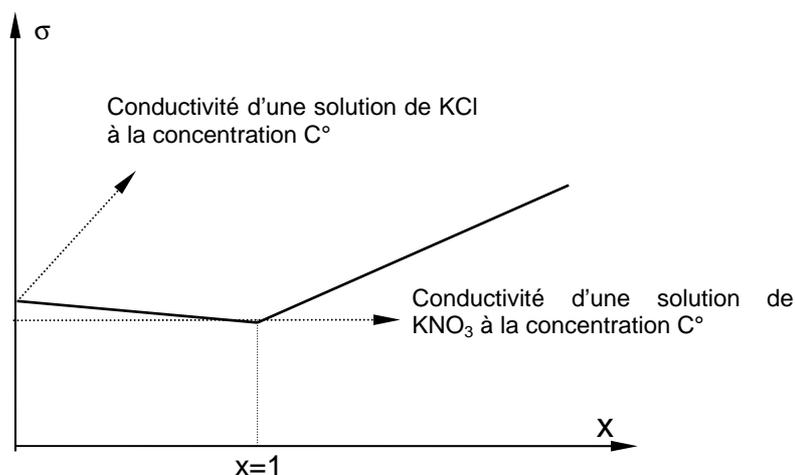


Le point anguleux de la courbe correspond de façon évidente au point équivalent de la réaction.

Si la solution initiale contient des ions autres que H^+ et Cl^- , ne réagissant pas avec le réactif titrant, le dosage reste possible. La courbe obtenue aura la même forme que la précédente mais sera « décalée vers le haut ».

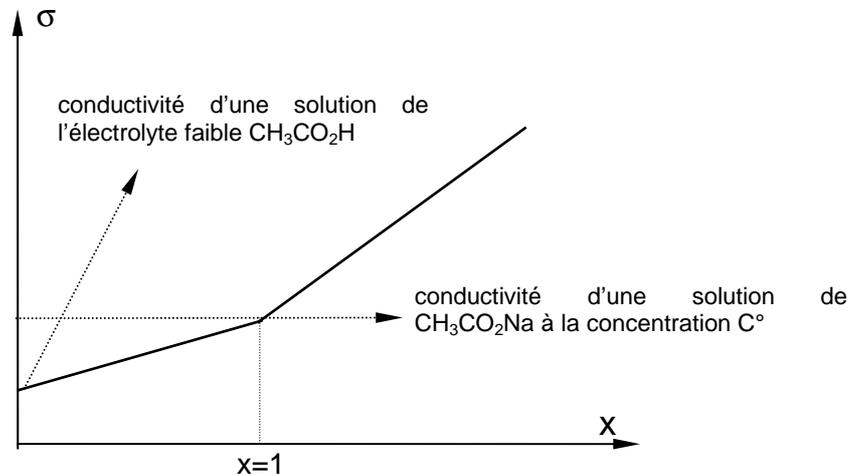
On peut envisager d'autres cas de réactions similaires pour ce qui concerne le principe du dosage mais présentant différentes formes de courbes.

Exemple 2 : le dosage d'une solution de K^+ , Cl^- par une solution de Ag^+ , NO_3^- donne une courbe présentant un segment presque horizontal pendant le déroulement de la réaction (remplacement des ions Cl^- par des ions NO_3^-) puis une augmentation de conductivité liée à l'excès d'électrolyte Ag^+ , NO_3^- au delà du point équivalent.



Exemple 3 : le dosage d'une solution d'un acide faible (ex : $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$) par une solution de soude donne une courbe présentant deux segments à pente positive :

- pendant le déroulement de la réaction apparition de CH_3CO_2^- et de Na^+
- au delà du point équivalent, augmentation de conductivité plus rapide liée à l'excès d'électrolyte Na^+ , OH^-



6.- Nombres de transport

Nous savons que la migration de charges due au déplacement d'ions A^+ et B^- d'un électrolyte AB induit un courant d'intensité telle que : $i_t = i_{\text{A}^+} + i_{\text{B}^-}$

On définit le nombre de transport "t" d'un ion comme

étant la proportion de courant due au déplacement de cet ion soit :

$$t_{\text{A}^+} = \frac{i_{\text{A}^+}}{i_t}$$

Le nombre de transport est sans dimension. La somme des nombres de transport est égale à 1. La définition est la même dans le cas de la présence de plusieurs électrolytes.

Remarque : en électrochimie, on utilise généralement un électrolyte support plus concentré que les espèces impliquées dans les réactions électrochimiques. La quasi totalité du courant électrique en solution est assurée par les ions de l'électrolyte support. Les nombres de transport des ions intervenant dans les processus électrochimiques sont de ce fait très faibles.

Puisque le courant est proportionnel à la conductivité ($i = H.S.\sigma$), on peut aussi exprimer un nombre de transport selon:

$$t_{\text{A}^+} = \frac{\sigma_{\text{A}^+}}{\sigma_{\text{AB}}} \quad (\text{si un seul électrolyte}) \quad \text{ou} \quad t_{\text{A}^+} = \frac{\sigma_{\text{A}^+}}{\sum \sigma_i}$$

On peut aussi utiliser les conductivités équivalentes :

$$\Lambda_{\text{A}^+} = \frac{10^3}{\sigma_{\text{A}^+} \cdot C_{\text{A}^+}} \quad \Rightarrow \quad t_{\text{A}^+} = \frac{\Lambda_{\text{A}^+} \cdot C_{\text{A}^+}}{\Lambda_{\text{AB}} \cdot C_{\text{AB}}} \quad (\text{si un seul électrolyte}) \quad \text{ou} \quad t_{\text{A}^+} = \frac{\sigma_{\text{A}^+} \cdot C_{\text{A}^+}}{\sum \sigma_i \cdot C_i}$$

On peut encore utiliser les mobilités ioniques : $\sigma_{\text{A}^+} = u_{\text{A}^+} \cdot C_{\text{A}^+} \cdot F \quad \Rightarrow \quad t_{\text{A}^+} = \frac{u_{\text{A}^+} \cdot C_{\text{A}^+}}{\sum u_i \cdot C_i}$

La connaissance des mobilités individuelles permet donc celle des conductivités et des nombres de transport de chaque ion d'un électrolyte ou d'un mélange d'électrolytes.

Tableau récapitulatif de grandeurs usuelles relatives aux solutions électrolytiques

paramètre	définition-expression	unité
Champ électrique (E)	$E = \frac{ddp}{\ell} = \frac{U}{\ell}$	V.m ⁻¹ (ou V.cm ⁻¹ .)
Conductance (G)	$G = \frac{1}{R} = \frac{1}{\rho} \times \frac{S}{\ell}$	Ω ⁻¹ ou S (Siemens)
Conductivité (σ)	$\sigma = \frac{1}{\rho} = \frac{1}{R} \times \frac{\ell}{S} = G \times \frac{\ell}{S}$	S.m ⁻¹ (ou S.cm ⁻¹)
Intensité (I)	$I = E.S.\sigma$	A
Conductivité molaire	$\Lambda = \frac{\sigma}{C}$ pour un électrolyte $\lambda = \frac{\sigma_{ion}}{C_{ion}}$ pour un ion individuel	S.m ² .mol ⁻¹ . (ou S.cm ² .mol ⁻¹)
Conductivité molaire limite	Λ° (ou λ°) valeur de Λ (ou λ) à dilution infinie	S.m ² .mol ⁻¹ .
Mobilité (u)	$u = \frac{v^o}{E}$	m ² .V ⁻¹ .s ⁻¹ (ou cm ² .V ⁻¹ .s ⁻¹)
Constante de Faraday	$F = 96500$	Cb.mol ⁻¹ .
Relation entre σ et λ	$\sigma = \sum \lambda_i C_i$	
Relation entre σ et u	$\sigma_i = C_i.F.u_i$	
Relation entre λ (ou Λ) et u	$\lambda_i = u_i.F$ et $\Lambda = F(u_+ + u_-)$	
Nombre de transport	$t_{A^+} = \frac{i_{A^+}}{\sum i_i} = \frac{\sigma_{A^+}}{\sum \sigma_i} = \frac{C_{A^+}.\lambda_{A^+}}{\sum C_i.\lambda_i} = \frac{C_{A^+}.u_{A^+}}{\sum C_i.u_i}$	sans dimension 0 < t < 1
Relation entre charge totale q, et nbre de mole n d'un ion de charge z	$q_i = n_i.z_i.F$	n en mole q en Coulomb z sans dimension

Conductivité molaires ioniques limites à 25°C

cations	λ_i° (S.m ² .mol ⁻¹)	anions	λ_i° (S.m ² .mol ⁻¹)
H ⁺	34,97 . 10 ⁻³	OH ⁻	19,8 . 10 ⁻³
Li ⁺	3,87 . 10 ⁻³	F ⁻	5,54 . 10 ⁻³
Na ⁺	5,01 . 10 ⁻³	Cl ⁻	7,63 . 10 ⁻³
K ⁺	7,35 . 10 ⁻³	Br ⁻	7,81 . 10 ⁻³
Ag ⁺	6,19 . 10 ⁻³	I ⁻	7,68 . 10 ⁻³
NH ₄ ⁺	7,35 . 10 ⁻³	NO ₃ ⁻	7,14 . 10 ⁻³
Mg ²⁺	10,6 . 10 ⁻³	MnO ₄ ⁻	6,13 . 10 ⁻³
Ca ²⁺	11,89 . 10 ⁻³	HCO ₃ ⁻	4,45 . 10 ⁻³
Ba ²⁺	12,72 . 10 ⁻³	H ₂ PO ₄ ⁻	3,3 . 10 ⁻³
Mn ²⁺	10,7 . 10 ⁻³	CH ₃ CO ₂ ⁻	4,09 . 10 ⁻³
Fe ²⁺	10,8 . 10 ⁻³	Ph-CO ₂ ⁻	3,23 . 10 ⁻³
Co ²⁺	11,0 . 10 ⁻³	SO ₄ ²⁻	16,0 . 10 ⁻³
Ni ²⁺	9,92 . 10 ⁻³	S ₂ O ₃ ²⁻	17,0 . 10 ⁻³
Cu ²⁺	10,72 . 10 ⁻³	CrO ₄ ²⁻	17,0 . 10 ⁻³
Zn ²⁺	10,56 . 10 ⁻³	CO ₃ ²⁻	13,86 . 10 ⁻³
Al ³⁺	18,3 . 10 ⁻³	HPO ₄ ²⁻	6,6 . 10 ⁻³
Cr ³⁺	20,1 . 10 ⁻³	C ₂ O ₄ ²⁻	14,8 . 10 ⁻³
Fe ³⁺	20,4 . 10 ⁻³	PO ₄ ³⁻	20,7 . 10 ⁻³