

المدرسة الوطنية للعلوم التطبيقية - أكادير
+ⵍⵉⵎⵓ ⵜⴰⵎⴰⵏⵏⴰⵏⵜ ⵏ ⵜⴰⵎⴰⵏⵏⴰⵏⵜ ⵜⴰⵎⴰⵏⵏⴰⵏⵜ - ⵏⵙⵏⵏⵏⵏⵏⵏ .
ÉCOLE NATIONALE DES SCIENCES APPLIQUÉES - AGADIR



Filière Classe Préparatoire

Première Année

CHIMIE EN SOLUTION

Cours préparé par :

Dr. R. SALGHI, Professeur à l'Ecole Nationale des Sciences Appliquées d'Agadir.

CHAPITRE I: Réactions acido-basiques

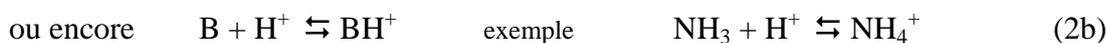
1- Définitions :

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

Un acide est une espèce chimique, ion ou molécule, susceptible de libérer (céder) un proton H^+ . Un acide contient donc nécessairement l'élément hydrogène, mais tout composé hydrogéné n'est pas pour autant un acide :

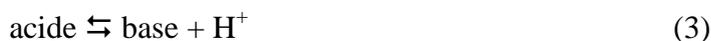


Une base est une espèce chimique, ion ou molécule, susceptible d'accepter (fixer) un proton H^+ . Une base possède nécessairement un doublet d'électrons non-liant sur lequel l'ion H^+ vient se lier. :

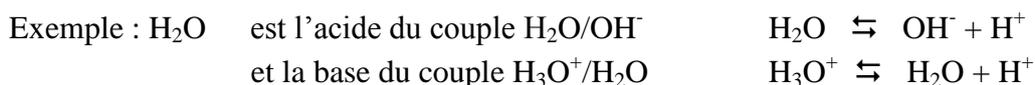


Il est à noter que les composés tels que NaOH, KOH, ... , dans l'eau se dissocient en donnant des ions OH^- qui sont des bases puisqu'ils peuvent fixer un proton : $OH^- + H^+ \rightleftharpoons H_2O$

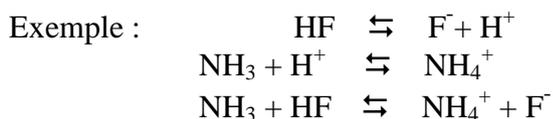
Dans la réaction (1) l'espèce A^- et le proton formés peuvent se recombinaison pour donner AH ; donc A^- est une base. L'ensemble des deux espèces associées dans le même équilibre constitue un **couple acide/base**. L'acide et la base d'un même couple sont dit **conjugués**.



Certains composés possèdent à la fois un H libérable sous la forme H^+ et un ou plusieurs doublets non liants. Ils peuvent ainsi participer à deux couples, en étant l'acide de l'un et la base de l'autre. Ils sont **amphotères** ou **ampholytes**. Donc, selon le partenaire auquel il est opposé, un composé amphotère se comporte comme un acide ou comme une base.



Dans les conditions de réactions chimique, le proton H^+ n'existe pas à l'état libre. Les réactions (1) et (2) ne peuvent avoir lieu séparément . Donc, **une réaction acido-basique** résulte de la combinaison de deux couples qui *échangent un proton*.



2) Force des acides et des bases

2-1) Constante d'acidité

La définition de Bronsted laisse supposer qu'un **acide fort** cède facilement un proton H^+ et qu'une **base forte** a une très grande affinité pour les protons. L'application de la loi d'action de masse aux équilibres acido-basiques apporte une définition quantitative de la force des acides et des bases.

La constante d'équilibre de la réaction (4) a alors pour expression :

$$K = \frac{[Base1][Acide2]}{[Acide1][Base1]} \quad (5)$$

La valeur de K mesure la force de l'acide 1 en présence de la base 2. Pour comparer différents acides il est indispensable de mesurer leurs tendances à céder un proton à *une même base*. La base référence sera évidemment H₂O. La constante K_a déterminée, dans ces conditions, est la *constante d'acidité* du couple AH/A⁻. Elle caractérisera la force de l'acide AH, à céder des protons, par rapport au couple H₃O⁺/H₂O.



Les constantes K_a varient, selon les acides, de 10¹⁰ à 10⁻²⁰ environ. Par commodité, dans les calculs, on remplace K_a par pK_a.

Un acide est d'autant plus fort que son K_a est grand et que son pK_a est plus petit.

Remarque : les acides forts sont totalement dissociés en solution, donc ne possèdent pas de K_a.

De manière analogue on pourrait définir la force des bases à partir de l'équilibre qui s'établit dans les solutions aqueuses. La constante d'équilibre correspondante serait une constante de basicité K_b. Par exemple pour le couple AH/A⁻ :



Mais on peut constater que, pour un acide et une base conjugués, K_a et K_b sont liées :

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

Ce produit est appelé *produit ionique de l'eau* K_e, sa valeur ne dépend que de la température.

$$K_e = [H_3O^+].[OH^-] = 10^{-14} \quad \text{à } 25^\circ\text{C} \quad (8)$$



Cette relation est générale, elle s'applique à toute solution aqueuse, quelle que soit l'origine des ions H₃O⁺ et OH⁻ et quelles que soient les autres espèces présentes en solution.

En toute circonstance, on a : K_a.K_b = 10⁻¹⁴ et pK_a + pK_b = 14. Il n'est donc pas nécessaire, pour les bases d'établir une échelle de basicité. Il suffit de connaître les K_a des acides conjugués. C'est pourquoi, on parlera dorénavant du *K_a du couple*.

Plus l'acide est fort, plus sa base conjuguée est faible

3) Notion de pH – indice de Sørensen -

$$pH = -\log[H_3O^+] \quad (\text{ou } [H_3O^+] = 10^{-pH}) \quad (9)$$

la concentration en ion H₃O⁺ est exprimée en mol.l⁻¹.

On étend l'emploi du symbole de Sørensen à la désignation d'autres grandeurs : pX = -logx.

$$pOH = -\log[OH^-], \text{ comme } [OH^-].[H_3O^+] = 10^{-14}, \text{ il suit que } pH + pOH = 14.$$

La dissociation ionique de l'eau s'écrit :



Cette réaction est très limitée. Des mesures de conductivité électrique ont montré qu'à 25°C, la concentration des ions H₃O⁺ égale à celle des ions OH⁻ n'est que 1.10⁻⁷ mol.l⁻¹.

Une telle solution est dite *neutre* si [H₃O⁺] = 10⁻⁷ son pH = 7.

Une solution est acide si $[H_3O^+] > 10^{-7} \text{ mol.l}^{-1}$, c'est à dire son $pH < 7$.

Une solution est basique si $[H_3O^+] < 10^{-7} \text{ mol.l}^{-1}$, c'est à dire son $pH > 7$.

Remarques :

❶ Le pH mesure l'acidité ou la basicité d'une solution et non la force de l'acide ou la base en solution. Alors que le pK_a mesure la force propre de l'acide ou de sa base conjuguée indépendamment de sa concentration.

❷ Une solution acide peut être obtenue

* soit à partir d'un corps présentant lui même le caractère acide par exemple : HCl, HNO₂, ...

* soit par la dissociation ionique d'un corps qui fournit une espèce acide exemple : NH₄Cl se dissocie en solution en NH₄⁺ (acide faible) et Cl⁻ (indifférent).

❸ Une solution basique peut être obtenue

* soit à partir d'un corps présentant lui même le caractère basique exemple : NaOH, NH₃, ...

* soit par la dissociation ionique d'un corps qui fournit une base exemple CH₃COONa se dissocie en solution en CH₃COO⁻ (base faible) et Na⁺ (indifférent).

4) Calcul du pH des solutions aqueuses

La démarche à suivre consiste à faire l'inventaire :

- des espèces présentes dans la solution, et reconnaître leur caractère acido-basique
- des équilibres auxquels ces espèces participent,
- des relations existantes entre leurs concentrations. Il s'agit de :
 - la loi d'action de masse appliquée à chacun des équilibres,
 - l'expression de la neutralité électrique de la solution,
 - l'expression de la conservation de la matière lorsque intervient une dissociation.

La solution mathématique exacte n'a pas un grand intérêt, car *le pH ne se mesure pas avec une précision supérieure à 0,01 unité*. On pratique habituellement des *approximations* :



La 1^{ère} approximation

En milieu acide, elle consiste à *négliger la quantité d'ions H₃O⁺ provenant de la dissociation de l'eau devant celle provenant de la dissociation de l'acide*. Ce qui revient en définitive à négliger le terme [OH⁻].

De même, en milieu basique, *on peut négliger la concentration des ions OH⁻ provenant de la dissociation de l'eau devant celle provenant de l'hydrolyse de la base*. Ce qui revient en définitive à négliger le terme [H₃O⁺].

Quand peut on faire cette approximation ?

La 1^{ère} approximation est largement justifiée dans la plus part des cas. Cependant si l'acide (ou la base) est extrêmement dilué les ions H₃O⁺ (ou OH⁻) provenant de la dissociation de l'eau ne peuvent plus être négligés devant ceux provenant de l'acide (ou la base).



La 2^{ème} approximation dépend de la force de l'acide étudié :

* Si l'acide AH est fort sa réaction de dissociation est totale, il ne reste pratiquement plus de molécules AH et sa concentration [AH] peut être négligée devant [A⁻].

* Si l'acide AH est faible et peu dissocié on peut négliger la forme dissociée [A⁻] devant la forme non dissociée [AH].

Quand peut on faire la 2^{ème} approximation ?

On admet en général, que [A⁻] est négligeable devant [AH] si elle est au moins dix fois plus petite qu'elle.

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

◆ Pour une base faible la condition de validité de devient $\frac{Kb}{Co} \leq 0,01$.

4-1) Calcul du pH des solutions acides :

4-1-1) Acide fort $AH + H_2O \rightarrow A^- + H_3O^+$ (dissociation totale : $[A^-] \gg [AH]$)

L'expression de la conservation de la matière devient $C_0 = [A^-]$

La relation de neutralité électrique $[H_3O^+] = [A^-]$ (1^{ère} approx.).

En définitive $[H_3O^+] = C_0$. d'où $pH = -\log C_0$ (11)

4-1-2) Acides faible et peu dissocié : ($[A^-] \ll [AH]$)

Dans une solution d'un acide faible AH

- Deux équilibre coexistent : $AH + H_2O \rightleftharpoons A^- + H_3O^+$ et $2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$
- Les espèces présentes sont : AH, A^- , H_3O^+ , OH^- et H_2O .
- Il existe entre leurs concentrations les relations :

* loi d'action de masse : $K_a = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[AH]}$ et $K_e = [H_3O^+][OH^-]$

* neutralité électrique : $[H_3O^+] = [A^-] + [OH^-]$

* conservation de la matière : $C_0 = [AH] + [A^-]$

Si l'acide faible est peu dissocié ($[A^-] \ll [AH]$ 2^{ème} approx.) la relation de la conservation de matière devient $C_0 = [AH]_0$ et comme $[H_3O^+] = [A^-]$ (1^{ère} approx.), la constante d'acidité donne : $K_a = [H_3O^+]^2 / C_0$, on en déduit $[H_3O^+] = \sqrt{K_a \cdot C_0}$.

$$pH = \frac{1}{2} (pK_a - \log C_0) \quad (12)$$

Remarque :

Dans le cas d'un acide faible, si $\frac{K_a}{C_0} > 0,01$; le pH de la solution doit être calculé sans effectuer la 2^{ème} approximation. On obtient alors l'équation du 2^{ème} ordre : $[H_3O^+]^2 + K_a[H_3O^+] - K_a C_0 = 0$.

La solution acceptable est : $[H_3O^+] = \frac{-K_a + \sqrt{K_a^2 + 4K_a \cdot C_0}}{2}$ (15)

4-1-3) Mélange de deux acides

a) Mélange de deux acides forts A_1H et A_2H

En solution aqueuse les acides forts sont totalement dissociés :



Soit un mélange de deux acides A_1H (C_1) et A_2H (C_2).

$$[H_3O^+] = [A_1^-] + [A_2^-] \text{ (1ère approx.)}$$

$$[H_3O^+] = C_1 + C_2 \text{ d'où } pH = -\log (C_1 + C_2)$$

b) Mélange d'un acide fort A_1H et d'un acide faible A_2H



La présence des ions H_3O^+ provenant de la dissociation totale de l'acide fort fait rétrograder l'équilibre de dissociation de l'acide faible ce qui rend encore plus négligeable la quantité de H_3O^+ provenant de l'acide faible ($A_2H \gg A_2^-$). Le pH du mélange est alors imposé par l'acide fort d'où : $[H_3O^+] = C_1$ et $pH = -\log C_1$

c) Mélange de deux acides faibles



$$K_{a1} = \frac{[A_1^-][H_3O^+]}{[A_1H]} \quad \text{et} \quad K_{a2} = \frac{[A_2^-][H_3O^+]}{[A_2H]}$$

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

$$[H_3O^+] = [A_1^-] + [A_2^-] = \frac{K_{a1}[A_1H]}{[H_3O^+]} + \frac{K_{a2}[A_2H]}{[H_3O^+]}$$

Les acides faibles sont considérés comme peu dissociés : $A_1H \gg A_1^-$ et $A_2H \gg A_2^-$ d'où les relations de conservation de matière $C_1 = [A_1H]$ et $C_2 = [A_2H]$

$$[H_3O^+] = \frac{K_{a1}C_1}{[H_3O^+]} + \frac{K_{a2}C_2}{[H_3O^+]} \quad (1^{\text{ère}} \text{ approx.})$$

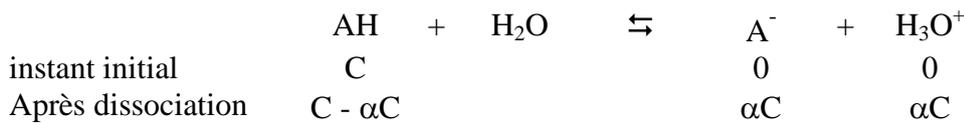
On obtient : $[H_3O^+] = \sqrt{K_{a1} \cdot C_1 + K_{a2} \cdot C_2}$

Donc $pH = -1/2 \log(K_{a1} C_1 + K_{a2} C_2)$

4-1-4) Coefficient de dissociation α

Le coefficient de dissociation d'un acide : $\alpha = \frac{\text{nombre de moles d'acide dissociées}}{\text{nombre initial de moles d'acide}}$

La dissociation d'un acide faible AH peut donc s'écrire :



$$\alpha = \frac{[A^-]}{C} = \frac{[H_3O^+]}{C} \quad \text{d'où } K_a = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[AH]} = \frac{\alpha^2 \cdot C^2}{(1-\alpha)} \quad (16)$$

Dans le cadre des approximations valables pour les acides faibles peu dissociés aux concentrations usuelles on peut écrire $\alpha \ll 1$ et $K_a = C\alpha^2$.

4-2) pH des solutions basiques :

4-2-1) Base forte : $B + H_2O \rightarrow BH^+ + OH^-$ (dissociation totale : $[BH^+] \gg [B]$)

L'expression de la conservation de la matière devient $C_0 = [BH^+]$

La relation de neutralité électrique $[BH^+] = [OH^-]$ ($1^{\text{ère}}$ approx.).

En définitive $[OH^-] = C_0$ et $pOH = -\log C_0$

comme $pH + pOH = 14$ $pH = 14 + \log C_0$ (13)

4-2-2) Base faible et peu dissociée ($[BH^+] \ll [B]$)

• Deux équilibres coexistent : $B + H_2O \rightleftharpoons BH^+ + OH^-$ et $2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$

• Les espèces présentes sont : B, BH^+ , OH^- , H_3O^+ et H_2O .

• Il existe entre leurs concentrations les relations :

* loi d'action de masse : $K_b = \frac{[BH^+][OH^-]}{[B]}$ et $K_e = [H_3O^+].[OH^-]$

* neutralité électrique de la solution : $[H_3O^+] + [BH^+] = [OH^-]$

* conservation de la matière : $C_0 = [BH^+] + [B]$

Si la réaction de la base B dans l'eau est très faible ($[BH^+] \ll [B]$ 2^{ème} approx.) la relation de conservation de matière devient $C_0 = [B]$ et comme $[OH^-] = [BH^+]$ (1^{ère} approx.), la constante de basicité donne : $K_b = [OH^-]^2/C_0$ d'où $[OH^-] = \sqrt{K_b \cdot C_0}$ ainsi $pOH = \frac{1}{2}(pK_b - \log C_0)$.

d'où la relation
$$pH = 7 + \frac{1}{2}(pK_a + \log C_0) \quad (14)$$

4-2-3) Mélange de deux bases

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

- a) base forte + base forte : $pH = 14 + \log(C_1 + C_2)$
- b) base forte + base faible : $pH = 14 + \log(C_1)$
- c) base faible + base faible : $pH = 7 - \frac{1}{2} \log(C_1/K_{a1} + C_2/K_{a2})$

5) Dosages acido-basiques – Courbes de neutralisation

Ces dosages sont extrêmement courants en chimie. Deux techniques sont utilisées :

- Le dosage pH métrique
- Le dosage volumétrique avec indicateur coloré
Un indicateur coloré est un acide (ou base) faible dont les formes conjuguées acide/base sont de couleurs différentes.

5-1) Dosage d'un acide fort par une base forte

Dans l'eau les acides forts sont nivelés et intégralement remplacés par H_3O^+ . Les bases fortes sont remplacées par OH^- . Les deux systèmes réagissent l'un sur l'autre suivant la réaction :



Un équivalent de n'importe quel acide fort neutralise un équivalent de n'importe quelle base forte avec un dégagement de chaleur.

Exemple : Neutralisation de HCl par NaOH :



Au point d'équivalence on a : $N_a V_a = N_b V_e$ ($V_b = V_e$)

Pour HCl $N_a = C_a$; de même pour NaOH $N_b = C_b$.

d'où $C_a V_a = C_b V_e$

($V_b = V_e$)

Calcul du pH au cours de dosage :

Pour tenir compte de la dilution : $C'_a = \frac{C_a V_a}{V_a + V_b}$ et $C'_b = \frac{C_b V_b}{V_a + V_b}$

$C'_a = [HCl]_0$ et $C'_b = [NaOH]_0$

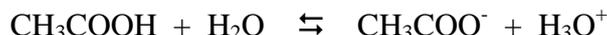
$V_b = V_{NaOH}$ ajoutée	Espèces présentes	pH	Nature du mélange
$V_b = 0$	Cl^-, H_3O^+	$pH = -\log C_a$	acide fort
$0 < V_b < V_e$	Cl^-, H_3O^+, Na^+	$pH = -\log(C'_a - C'_b)$	acide fort
$V_b = V_e$	Cl^-, Na^+	7	neutre
$V_e < V_b$	Cl^-, Na^+, OH^-	$pH = 14 + \log(C'_b - C'_a)$	base forte en excès

Choix de l'indicateur : au voisinage du point d'équivalence la variation du pH est très rapide par conséquent tout indicateur virant entre pH = 3 et pH = 11 conviendra parfaitement.

Remarque : Lors de titrage d'une base forte par un acide fort, on retrouve la courbe précédente mais **inversée** avec les mêmes indicateurs colorés.

5-2) Dosage d'un acide faible (CH₃COOH) par une base forte (NaOH)

En solution CH₃COOH est peu dissocié selon l'équilibre



Cette solution contient beaucoup plus de molécules CH₃COOH que d'ions CH₃COO⁻ et H₃O⁺. Mais au cours de la neutralisation, la consommation des ions H₃O⁺ déplace l'équilibre dans le sens de la dissociation. En définitive, la totalité de l'acide participe à la réaction.

L'équation bilan de la réaction de dosage



Au point d'équivalence on a : N_aV_a = N_bV_e (V_b = V_e)

Pour CH₃COOH N_a = C_a
de même pour NaOH N_b = C_b.

d'où C_aV_a = C_bV_e

Calcul du pH au cours de dosage :

$$C'_a = \frac{C_a V_a}{V_a + V_b} \quad \text{et} \quad C'_b = \frac{C_b V_b}{V_a + V_b}$$

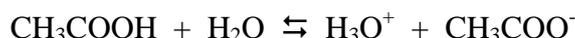
$$C'_a = [\text{CH}_3\text{COOH}]_0 \quad \text{et} \quad C'_b = [\text{NaOH}]_0$$

V _{NaOH} ajoutée	Espèces présentes	Nature du mélange	pH
V _b = 0	AH, A ⁻ , H ₃ O ⁺	acide faible	pH = 1/2(pK _a - log C _a)
0 < V _b < V _e	AH, A ⁻ , Na ⁺ , H ₃ O ⁺ , OH ⁻	tampon	pH = pK _a + log (C' _b /C' _a)
V _b = 1/2 V _e	AH, A ⁻ , Na ⁺ , H ₃ O ⁺ , OH ⁻	tampon	pH = pK _a
V _b = V _e	A ⁻ , Na ⁺ , OH ⁻	base faible	pH = 7 + 1/2(pK _a + log C' _a)
V _e < V _b	A ⁻ , Na ⁺ , OH ⁻	base forte en excès	pH = 14 + log(C' _b - C' _a)

Le choix des indicateurs colorés est plus limité. On devra utiliser des indicateurs virant en milieu basique comme la Phénolphtaléine [8,2 - 10].

4-3) Solution tampon (solution d'un acide faible et d'un sel de sa base conjuguée)

La réaction réversible de dissociation de l'acide s'écrit :



On se trouve encore en présence d'un seul couple en solution CH₃COOH/CH₃COO⁻, la constante d'acidité K_a de l'acide acétique.

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \quad \text{permet d'écrire : } [\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}$$

d'où
$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}$$



Comme toute constante d'équilibre K_a ne dépend que de la température, elle ne dépend pas de l'origine des entités $[\text{H}_3\text{O}^+]$, $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$ et $[\text{CH}_3\text{COOH}]$

On peut admettre que :

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = [\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{issue de l'acide AH}} + [\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{issue du sel NaA}} = C_{\text{sel NaA}}$$

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = [\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{AH avant ajout de NaA}} + [\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{rétrogradation de l'équilibre}} = C_{\text{acide AH}}$$

Dans ces conditions : on a

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{C_{\text{sel de la base conjuguée}}}{C_{\text{acide}}}$$

La formule donne aussi le pH d'un mélange d'une base faible, par exemple NH_3 , avec le sel de son acide conjugué NH_4Cl . D'une façon plus générale la formule devient :

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{C_{\text{base}}}{C_{\text{acide}}} \quad (22)$$

Remarque : Pour réaliser une solution tampon de pH donné, on a intérêt à choisir un couple acide base de pK_a aussi voisin que possible du pH recherché. Ainsi le mélange acide acétique – acétate de sodium convient très bien pour préparer un tampon de $\text{pH} = 5$ ($\text{pK}_a = 4,8$). Alors que pour obtenir un mélange tampon de $\text{pH} = 9$, il sera bon d'utiliser le couple $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ ($\text{pK}_a = 9,2$).

☉ Propriétés des solutions tampons

* Le pH de tels mélanges est indépendant de la dilution.

* Le pH d'une solution tampon varie peu si on y ajoute des quantités modérées d'acide fort ou de base forte.

Exemple : Calculer la variation de pH dans les deux cas suivants :

a) on additionne 0,1 mole de HCl à un litre d'eau,

b) on additionne 0,1 mole de HCl à un litre d'une solution contenant un mélange d'acide acétique (1 mol/l) et d'acétate de sodium (1 mol/l).

a) Eau pure : pH initial 7, après addition de HCl la solution contient 0,1 mole de H_3O^+ son pH vaut 1. Le pH a donc varié de 6 unités.

b) Solution d'acide acétique 1M et d'acétate de sodium 1M

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{C_{\text{base}}}{C_{\text{acide}}} = 4,75 + \log \frac{1}{1} = 4,75$$

Après addition d'HCl, l'équilibre de dissociation de l'acide acétique. Il s'est formé pratiquement 0,1 mole de CH_3COOH et il a disparu 0,1 mole de CH_3COO^-

$$\text{pH} = 4,75 + \log \frac{0,9}{1,1} = 4,66 \quad \text{Le pH a donc varié de 0,09 unité, ce qui est négligeable.}$$

CHAPITRE II: REACTIONS D'OXYDO-REDUCTION

I) Définitions

1) Notion d'oxydation et de réduction

Dans les réactions d'oxydo - réduction, il y a échange d'électron entre espèces chimiques :

Un oxydant : espèce chimique capable de capter un ou plusieurs électrons.

Un réducteur : espèce chimique capable de céder un ou plusieurs électrons.

Ox + né \leftrightarrow red (le système Ox/red) est le couple redox.

2) Degré d'oxydation (nombre d'oxydation NO)

C'est la charge fictive portée par un élément dans un composé chimique. Le degré d'oxydation est lié à l'électronégativité d'un élément, c'est à dire à la tendance de cet élément à attirer vers lui les e^- de la liaison chimique.

Calcul du nombre d'oxydation

Cas particulier :

1) le nombre d'oxydation des éléments dans un composé simple est nul.

Exemple H₂ : N.O (H) = 0, O₂: N.O (O) = 0, N₂: N.O (N) = 0

2) la somme des N.O d'un composé chimique est égale à la charge portée par ce composé ;

Exemple: SO₄²⁻ : Σ N.O = -2 = N.O (S) + 4 N.O (O).

3) le nombre d'oxydation de O est égale à -2 sauf :

dans O₂ : N.O (O) = 0

dans OF₂ : N.O (O) = +1

Dans les peroxydes (H₂O₂) N.O (O) = -1

4) Le N.O de H est égale à +1 sauf dans H₂ : N.O (H) = 0

MH : N.O (H) = -1

MH: Hydrures, M : Li, Na, K, Cs...

Exemple: Calcul du N. O dans les composés :

H₂O: N.O (O) = -2, N.O (H) = +1

NO₂ : N.O (O) = - 2 soit x le N.O de N alors : $x - 4 = 0 \Rightarrow x = 4 = \text{N.O (N)} = +4$.

NaCl : N.O (Na) = +1, N.O (Cl) = -1

KH : N.O (H) = -1, N.O (K) = +1.

Cu : N.O (Cu) = 0, Cu²⁺ : N.O(Cu) = +2, Fe³⁺ : N.O (Fe) = +3

II) Potentiels d'oxydo - réduction- Equation de Nernst

1) Potentiel normal (standard)

Le pouvoir oxydant ou réducteur d'une espèce chimique est caractérisé pour son potentiel redox E^0 , E^0 est mesuré dans les conditions normales de température et de pression (P = 1 atm, T = 25°C) Notation : $E^0_{(Ox/red)}$.

Par convention: $E^0_{(H+/H2)} = 0$ V.

Toutes les valeurs de E^0 sont alors repérées par rapport à $E^0_{(H+/H2)}$.

Exemple : $E^0_{(Fe2+/Fe)} = - 0,44$ V, $E^0_{(MnO4-/Mn2+)} = 1,51$ V,

$E^0_{(Fe3+/Fe2+)} = 0.77$ V.

2) Equation de Nersnt :

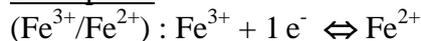
Le pouvoir oxydant ou réducteur d'une espèce dépend non seulement de E^0 mais aussi des concentrations en solution.

aOx + né \leftrightarrow b red

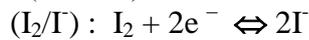
$E_{ox/red} = E^0_{ox/red} + 0,06 / n \log ([Ox]^a/[red]^b)$ (Equation de NERNST)

n : nombre d'électrons mis en jeu

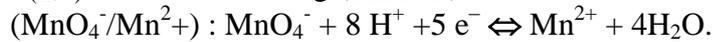
Exemples :



$$E_{(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})} = E^\circ + 0,06 / 1 \log ([\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}])$$



$$E_{(\text{I}_2/\text{I}^-)} = E^\circ + 0,06 / 2 \log ([\text{I}_2]/[\text{I}^-]^2)$$



$$E_{(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+})} = E^\circ + 0,06 / 5 \log ([\text{MnO}_4^-] \times [\text{H}^+]^8) / [\text{Mn}^{2+}]$$

MnO_4^- est un oxydant en milieu acide

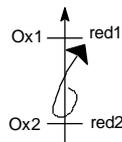
III) réaction d'oxydo-réduction

1) définition :

Une réaction d'oxydo-réduction est une réaction d'échange électronique entre un oxydant Ox_1 (ox_1/red_1) et un réducteur red_2 (ox_2/red_2) :



Pour que cette réaction se réalise dans le sens 1 il faut que $E^\circ(\text{Ox}_1/\text{red}_1) > E^\circ(\text{ox}_2/\text{red}_2)$ (condition thermodynamique). C'est à dire qu'une telle réaction évolue dans le sens qui transforme l'oxydant et le réducteur les plus forts en oxydant et réducteur les plus faibles :



2) Écriture des réactions d'oxydoréduction

Les règles d'équilibrage des réactions d'oxydoréduction s'appuient sur :

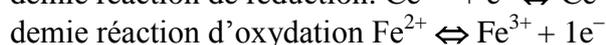
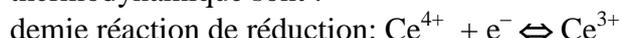
- La conservation des électrons
 - La conservation des atomes
 - La neutralité électrique des solutions.
- 1) Reconnaître les éléments dont le DO varie au cours de la réaction, indiquer le DO initial, le DO final; évaluer la variation en tenant compte du nombre d'atomes oxydés ou réduits. Placer les coefficients convenables exprimant que ces variations se compensent.
 - 2) La somme des charges doit être la même dans les deux membres de l'équation réactionnelle. A cet effet ajouter en milieu acide des ions H^+ , en milieu basique des ions OH^- , du côté déficitaire pour établir l'égalité des charges.
 - 3) Respecter la conservation des hydrogènes en ajoutant le nombre nécessaire de H_2O .
 - 4) Enfin vérifier la conservation des atomes d'oxygène.

3) Calcul de la constante d'équilibre

Soient les deux couples rédox ($\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$) et ($\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$):

$$E^\circ_{(\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+})} = 1,44 \text{ V} \text{ et } E^\circ_{(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})} = 0,77 \text{ V}$$

$E^\circ_{(\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+})} > E^\circ_{(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})}$, donc les demi-réactions possibles de point de vue thermodynamique sont :



la réaction globale : $Ce^{4+} + Fe^{2+} \rightleftharpoons Ce^{3+} + Fe^{3+}$

Question : La réaction est-elle totale?

On calcul le rapport k_c en fin de réaction $k_c = \frac{Ce^{3+} \times Fe^{3+}}{Ce^{4+} \times Fe^{2+}}$

Les équations de Nernst pour les deux couples redox :

Pour (Ce^{4+}/Ce^{3+}) $E_1 = E^\circ_1 + 0,06 \log [Ce^{4+}] / [Ce^{3+}]$

Pour (Fe^{3+}/Fe^{2+}) $E_2 = E^\circ_2 + 0,06 \log ([Fe^{3+}] / [Fe^{2+}])$

$\Delta E = E_1 - E_2 = \Delta E^\circ + 0,06 \log ([Ce^{4+}] \times [Fe^{2+}] / ([Ce^{3+}] \times [Fe^{3+}]))$

lorsque la réaction est achevée, $\Delta E = 0 \Rightarrow E_1 = E_2 \Rightarrow \Delta E^\circ = 0,06 \log K_c \Rightarrow$

$K_c = 10^{\Delta E^\circ / 0,06} = 1,47 \cdot 10^{11}$ est très grande donc la réaction est totale dans le sens (1)

La mesure de ΔE° constitue un bon moyen de calculer la constante d'équilibre de la réaction

IV) Dosage d'oxydo-réduction

Les réactions d'oxydoréduction sont souvent utilisées pour effectuer des dosages. L'une des solutions contient un oxydant et l'autre un réducteur.

A l'équivalence la relation : $N_{ox} V_{ox} = N_{red} V_{red}$

Normalité : la concentration des solutions d'oxydants ou de réducteurs est exprimée en normalité. Une solution normale d'un oxydant ou d'un réducteur contient par litre la quantité correspondant à la mise en jeu d'une mole d'électrons dans la réaction d'oxydoréduction à laquelle il doit participer.

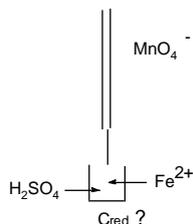
Exemple: Dosage d'une solution de MnO_4^- par une solution d'ions ferreux en milieu acide.

Réactions du dosage :

Réduction : $MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$

Oxydation : $Fe^{2+} \rightleftharpoons Fe^{3+} + 1e^-$

Réaction globale : $MnO_4^- + 8H^+ + 5Fe^{2+} \rightleftharpoons Mn^{2+} + 5Fe^{3+} + 4H_2O$



Remarque: On a besoin de H_2SO_4 car MnO_4^- est un oxydant en milieu acide.

Point d'équivalence: la 1^{ère} goutte de MnO_4^- qui donne la coloration violette.

$N_{ox} V_{ox} = N_{red} V_{red} \Rightarrow 5C_{ox} V_{ox} = C_{red} V_{red}$

$C_{red} = 5C_{ox} V_{ox} / V_{red}$, V_{red} : volume versé au point d'équivalence.

V) Piles électrochimique exemple La pile Danielle

Une réaction d'oxydoréduction par exemple: $Cu^{2+}_{(aq)} + Zn_{(s)} \rightleftharpoons Zn^{2+}_{(aq)} + Cu_{(s)}$

Peut se réaliser de deux façons :

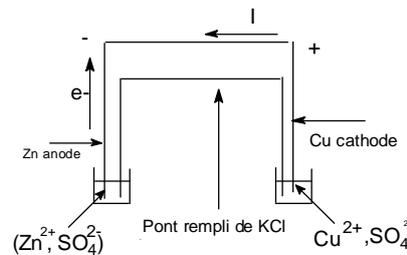
- 1) La première consiste à mettre directement en présence les réactifs, en plongeant un morceau de zinc dans une solution de Cu^{2+} ($CuSO_4$). Le zinc se recouvre d'un dépôt de cuivre et les ions Zn^{2+} formés passent dans la solution en même temps la concentration des ions Cu^{2+} y diminue. L'énergie libérée par la réaction apparaît sous forme de chaleur.
- 2) La seconde utilise un dispositif expérimental où les deux couples Zn^{2+}/Zn et Cu^{2+}/Cu sont séparés. Ce dispositif constitue une cellule électrochimique. Il peut fonctionner soit en générateur d'énergie (pile électrique) soit en récepteur (cellule d'électrolyse).

Déscription

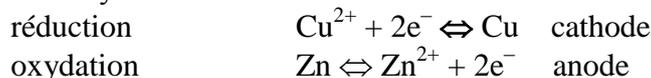
Dans une pile électrochimique on observe :

- Qu'il existe une différence de potentiel entre les deux électrodes de cuivre et de zinc.
- Si ces deux électrodes sont réunies par un fil métallique, il y a passage d'un courant électrique i . Ce courant va du cuivre au zinc donc le transfert d'électrons se fait de Zn vers Cu.
- Le pont ionique assure la continuité de la conduction. Il contient une solution concentrée d'un sel tel que KCl.
- Pendant que la pile débite un courant, il se produit une réaction chimique dans chacun des compartiments. La masse de l'électrode de zinc diminue et la concentration des ions Zn^{2+} augmente alors que la masse de l'électrode de cuivre augmente et la concentration des ions Cu^{2+} diminue.
- L'intensité du courant débité diminue au cours du temps. Lorsqu'elle est devenue nulle $i = 0$ ($\Delta E = 0$) le système n'évolue plus chimiquement « en équilibre »

* Pile: c'est l'assemblage de 2 électrodes



réactions d'oxydo-réduction :



2) Calcul de la f.e.m de la pile

Potentiel de la cathode: $E_1 = E_1^\circ + 0,06/2 \log [Cu^{2+}]$.

Potentiel de l'anode: $E_2 = E_2^\circ + 0,06/2 \log [Zn^{2+}]$.

f.e.m de la pile : $\Delta E = E_1 - E_2 = (E_1^\circ - E_2^\circ) + 0.06/2 \log [Cu^{2+}] / [Zn^{2+}]$.

Lorsque la pile ne débite plus on a équilibre : $\Delta E = 0$.

$$\Delta E^\circ + 0.06/2 \log 1/K_c = 0 \Rightarrow K_c = 10^{\Delta E^\circ/0,03}$$

On peut donc calculer le rapport $[Cu^{2+}] / [Zn^{2+}]$ à l'équilibre.