

**République Algérienne Démocratique et Populaire**  
**Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche**  
**Scientifique**

**UNIVERSITÉ DE GHARDAÏA**



**Faculté sciences et technologie**  
**Département de génie des procédés**  
**POLYCOPIÉ DE**  
**COURS DE CHIMIE DES SOLUTIONS**

**Préparé par**  
**Dr. Salah Eddine BENCHEIKH**  
**Maitre de Conférences B, à l'université de Ghardaïa**

**Année universitaire : 2020/2021**

# Avant-propos

Ce cours s'adresse principalement aux étudiants de la deuxième année licence en génie des procédés filière sciences et technologie, cet ouvrage est un support pédagogique de cours de chimie des solutions aqueuses. Son usage est évidemment possible pour les étudiants de chimie, biologie ...

L'objectif réel de cet ouvrage est de maîtriser la Chimie en Solution, et rendre l'étudiant capable d'effectuer toutes les opérations mathématiques et les interprétations nécessaires à la bonne compréhension des phénomènes en solution.

Il couvre en cinq chapitres les bases de la chimie en solution, le premier chapitre est consacré à l'étude des définitions, les expressions des concentrations et la conductivité.

Le deuxième chapitre traite les équilibres acido-basiques, le thème central est le calcul du  $pH$  d'une solution en fonction de la concentration en acide ou en base.

Le troisième chapitre étudie l'équilibre oxydo-réduction il touche également les points suivants : quelques définitions, état et nombre d'oxydation, équilibrage des réactions rédox, piles électrochimiques, aspect thermodynamique.

Le quatrième chapitre consiste à étudier la solubilité et les facteurs qui l'affectent comme :  $pH$ , le potentiel et la complexation.

Le dernier chapitre consacré à l'étude de complexation qui permet de connaître la nomenclature, la formation et la solubilité des complexes, l'effets de  $pH$ , et les différents domaines d'utilisation.

Table des matières

**CHAPITRE 01 : LES SOLUTIONS**

Définition d'une solution : .....	1
1. Expressions de la concentration des solutés dans une solution .....	1
1.1. Masse volumique : .....	1
1.2. Densité : .....	1
1.3. Pourcentage : .....	1
1.4. Molarité : .....	1
1.5. Normalité : .....	1
1.6. Molalité : .....	2
1.7. Fraction molaire : .....	2
1.8. Fraction massique : .....	2
2. Autres expressions .....	2
2.1. Teneur en gramme par litre .....	2
2.2. Partie par million (ppm) .....	3
2.3. Partie par billion (ppb).....	3
2.4. Partie par trillion (ppt) .....	3
3. Notion de l'activité .....	4
3.1. Coefficient de l'activité .....	5
4. Conductivité et solutions électrolytes .....	5
5. Mise en évidence du déplacement des ions .....	6
6. Notion des électrolytes faible et fort .....	6
6.1. Electrolyte fort .....	6
6.2. Electrolyte faible.....	7
6.3. Non - électrolyte .....	7
7. Mobilité des ions.....	7
7.1. Facteurs influant sur la mobilité .....	8
8. Conductivité des ions .....	8
8.1. A propos de la conductivité équivalente limite .....	8
9. Dosage conductimétrique.....	9

**CHAPITRE 02 : LES ACIDES ET LES BASES**

1. Définitions.....	12
1.1. Acides .....	12
1.2. Bases .....	12
1.3. Ampholyte .....	12

2.	Les acides et les bases les plus courant.....	12
3.	Force des acides et des bases ; notion de <b>pka</b> et <b>pkb</b> .....	12
4.	Echelle de <b>pka</b> .....	13
5.	Influence de dilution .....	14
6.	Prévision de la réaction .....	14
7.	Influence de $\Delta pka$ .....	14
8.	Effet de masse .....	15
9.	Notion de <b>pH</b> .....	15
9.1.	Définition : .....	15
9.2.	Calcul de pH des solutions aqueuses .....	15
9.3.	Formule simplifiée pour la détermination de pH.....	17
10.	Evolution de <b>pH</b> ; dosage d'un polyacide.....	20
11.	Evolution de <b>pH</b> ; dosage d'un poly-base.....	21
12.	Titrage de mélange .....	23
12.1.	Titrage d'un mélange de deux acides faibles par base fortes.....	23
13.	Conditions nécessaires pour la distinction entre les sauts de <b>pH</b> .....	24
14.	Les indicateurs colorés .....	25
14.1	Définition.....	25
14.2	Les propriétés des indicateurs acido-basiques.....	25

### **CHAPITRE 03 : OXYDO-RÉDUCTION**

1.	Rappelle des définitions .....	28
1.1	Oxydant : .....	28
1.2	Réducteur : .....	28
1.3	Ampholyte .....	28
2.	Notion de couple oxydo-réduction « oxydant-réducteur » (Ox/Red).....	28
3.	Les réactions d'oxydoréduction .....	28
4.	Les nombres d'oxydation.....	28
5.	L'équilibrage des équations d'oxydoréduction : .....	30
6.	Les piles électrochimiques .....	32
7.	Grandeurs thermodynamique associés.....	34
7.1	Formule de NERST et notion de potentiel normale .....	34
7.2	Détermination pratique du potentiel .....	35
8.	Force des oxydants et des réducteurs .....	35
9.	Prévision des réactions : .....	36
10.	Etude quantitative des réactions .....	36

11.	Détermination des potentiels .....	36
11.1	Cas d'un oxydant .....	36
11.2	Cas d'un oxydant ou d'un réducteur du même couple .....	36
11.3	Cas d'un oxydant et un réducteur de couple différents .....	36
11.4	Cas où les quantités sont équivalent .....	37
11.5	Cas d'un ampholyte .....	37
11.6	Cas d'un système global .....	38
11.7	Mélange d'oxydants et des réducteurs.....	38
12.	Utilisation des réactions oxydo-réductions dans le titrage.....	38

#### **CHAPITRE 04 : SOLUBILITÉ**

1.	Définition de solubilité .....	42
2.	Règles de prévision de la solubilité des composés ioniques usuels dans l'eau à 25 °C ...	42
3.	Représentation graphique.....	42
4.	Le produit de solubilité <b><i>K<sub>ps</sub></i></b> .....	43
5.	La relation entre <b><i>K<sub>ps</sub></i></b> et solubilité.....	44
6.	Conditions de précipitation et non précipitation .....	44
7.	L'effet d'ion commun sur les équilibres de solubilité .....	45
8.	Influence du <b><i>pH</i></b> de la solution sur la solubilité.....	46
9.	Influence de la complexation .....	47

#### **CHAPITRE 05 : LES COMPLEXES**

1.	Définitions.....	51
2.	Structure géométrique des complexes .....	51
3.	Nomenclature des complexes .....	52
3.1.	Monodentate .....	52
3.2.	Bidentate, polydentate .....	53
4.	Formation des complexes .....	53
4.1.	Constante de formation et de dissociation d'un complexe .....	53
4.2.	Equilibres successifs de complexation .....	54
5.	Déplacement de complexe .....	54
6.	Complexations compétitives : prévision de réactions.....	55
7.	Effet du <b>pH</b> sur les complexes .....	56
8.	Quelques domaines d'application des complexes.....	57

# CHAPITRE 01 : LES SOLUTIONS

**Définition d'une solution :**

Une solution c'est un mélange homogène de composés chimique dont l'un en grande quantité dit solvant et des espèces dissoute dits solutés

Solution = solvant + soluté (s)

Exemple

3 g de  $NaCl$  dans 1 L d'eau on obtient une solution de  $NaCl$

Eau = solvant et  $NaCl$  = soluté

**1. Expressions de la concentration des solutés dans une solution****1.1.Masse volumique :**

C'est la masse d'un volume sur le volume  $\rho = \frac{m}{v} [g/L]$

**1.2.Densité :**

Masse d'une volume V sur la masse du même volume d'eau (à 4 °C)

$$d = \frac{\rho_{solution}}{\rho_{eau}} \text{ (Sans unité)}$$

**1.3.Pourcentage :**

C'est la masse ou (le nombre de gramme d'un soluté dans 100 g de solution)

Exemple :

Une solution de 50% (m/v) de  $H_2SO_4$  signifie qu'une telle solution contient 50 g de  $H_2SO_4$  dans 100 ml de solution et 50% (v/v) c'est-à-dire 50 ml de  $H_2SO_4$  dans 100 mL de solution.

**1.4.Molarité :**

C'est le nombre de moles de soluté considéré par litre de solution ou par unité de volume de solution

La molarité est égale au rapport  $\mathcal{M} = \frac{\text{nombre de moles}}{\text{volume de soluton}}$

Nombre de moles (mol) et le volume (L)

**1.5.Normalité :**

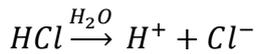
C'est le nombre d'équivalent gramme par litre de solution ou par unité de volume de solution

$$\mathcal{N} = \frac{\text{nombre d'équivalentgramme}}{\text{volume de solution}}$$

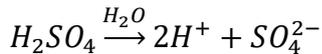
L'équivalent gramme c'est une notion relative se rapportant à une réaction donnée. Il dépend du type de réaction mis en jeu (acido-basique, oxydo-réduction.....)

Dans les réactions acido-basiques :

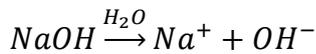
La masse molaire divisée par le nombre de protons cédé (s) ou capté (s)



$$Eqg_{(HCl)} = M_{(HCl)}/1 = 36,5g/Eqg$$



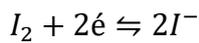
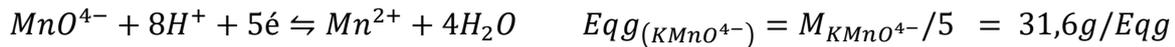
$$Eqg_{(H_2SO_4)} = M_{(H_2SO_4)}/2 = 49g/Eqg$$



$$Eqg_{(NaOH)} = M_{(NaOH)}/1 = 40g/Eqg$$

Dans les réactions oxydo-réductions :

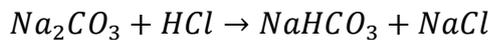
La masse molaire divisé par le nombre d'électrons cédé (s) ou accepté (s)



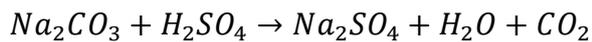
$$Eqg_{(I_2)} = M_{(I_2)}/2 = 36,45g/Eqg$$

Cette définition est valable notamment pour la plupart des sels participants à des réactions par neutralisation des charges

Exemple :



$$Eqg_{(Na_2CO_3)} = M_{Na_2CO_3}/1$$



$$Eqg_{(Na_2CO_3)} = M_{Na_2CO_3}/2$$

### 1.6.Molalité :

C'est le nombre de moles du soluté par kilogramme de solvant

$$m = \frac{\text{nombre de moles}}{\text{masse de solvant}}$$

Nombre de moles (*mol*) et la masse (*kg*)

### 1.7.Fraction molaire :

C'est le nombre de moles de soluté sur le nombre total de moles (y compris celle de solvant)

$$X_m = \frac{\text{nombre de moles de soluté}}{\text{nombre de moles de solvant} + \text{nombre de moles de solutés}}$$

### 1.8.Fraction massique :

C'est la masse d'un soluté par rapport à la masse total

$$\dot{X} = \frac{\text{la masse de soluté}}{\text{la masse totale}}$$

## 2. Autres expressions

### 2.1.Teneur en gramme par litre

La masse de soluté en [g] sur le volume de la solution en [L]

$$T = \frac{\text{masse de soluté}}{\text{volume de slution}}$$

**2.2. Partie par million (ppm)**

C'est le nombre de parties du soluté pour 1 million de parties de solution ce qui revient le nombre de mg de soluté par kg de solution ; mg par  $10^6$  mg (million =  $10^6$ )

$$ppm = \frac{\text{masse de soluté (mg)}}{\text{masse de solution (kg)}}$$

**Remarque :** mg/kg ce qui fait mg/L pour les solvants qui sont de l'eau

**2.3. Partie par billion (ppb)**

C'est la masse de soluté par billion (milliard) de solution

Elle correspondant ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ ) et billion =  $10^9$

$$ppb = \frac{\text{masse de soluté } (\mu\text{g})}{\text{masse de solution (kg)}}$$

**2.4. Partie par trillion (ppt)**

C'est la masse de soluté par mille milliards de solution.

Elle correspondant ( $\text{ng}/\text{kg}$ ) et trillion =  $10^{12}$

$$ppt = \frac{\text{masse de soluté (ng)}}{\text{masse de solution (kg)}}$$

Application 01 :

Quelle masse de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  faut-il à ajouter à 125 g de l'eau pour préparer une solution ayant une molalité de 0,2 m ?

Quelle est la fraction molaire de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  dans cette solution ?

$\text{Na} = 23 \text{ g/mol}$        $\text{C} = 12 \text{ g/mol}$        $\text{O} = 16 \text{ g/mol}$

Correction 01 :

$$m = \frac{\text{nombre de moles}}{\text{masse de solvant}}$$

$$n = m * \text{masse de solvat} = 0,2 \times 125 \times 10^{-3} = 25 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n = \frac{m}{M} \quad m = n \times M = 2,6 \text{ g}$$

$$n_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 25 \times 10^{-3} \text{ mol} \quad n_{\text{H}_2\text{O}} = 125/18 = 6,94 \text{ mol}$$

$$X_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 25 \times \frac{10^{-3}}{6,94 + 25 \times 10^{-3}} = 0,0035$$

Application 02 :

La masse volumique de la solution d'acide sulfurique d'une batterie d'automobile est de  $1250 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$  à  $25^\circ\text{C}$  et cette solution contient 33,3 % de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  en masse

Quelle est la molarité de la solution ?

Quelle est la molalité de la solution ?

Quelle est la fraction molaire de  $H_2SO_4$  de la solution ?

Correction 02 :

$H_2SO_4(33,3\% ; d = 1,25) / 33,3\% \Rightarrow$  chaque 100 g de solution contient 33,3 g de soluté

$$\left\{ \begin{array}{l} 100 \rightarrow 33,3 \\ 1250(\text{masse de 1L de solution}) \rightarrow x \end{array} \right.$$

$$x = \frac{1250 \times 33,3}{100} = 416,25 \text{ g} \Rightarrow n = \frac{m}{M} = \frac{416,25}{98} = 4,247 \text{ mols}$$

$$C = \frac{n}{V} = \frac{4,247}{1} = 4,247 \text{ mol. L}^{-1}$$

Calcul de molalité

$$m = \frac{n}{m_{\text{solvant}}} \Rightarrow \frac{4,247}{1260 - 416,25} = 5,09 \text{ mol. Kg}^{-1}$$

Calcul de fraction molaire de  $H_2SO_4$

$$n_{H_2SO_4} = 4,247 \qquad n_{H_2O} = \frac{833,75}{18} = 46,31$$

$$x = \frac{n_{H_2SO_4}}{n_{\text{total}}} = \frac{4,247}{4,247 + 46,31} = 0,084$$

Application 03 :

Quel volume (V) de solution de phosphate trisodique ( $Na_3PO_4$ ) 0,500 M, exprimé en  $cm^3$ , doit-on utiliser pour préparer 2,00 L de solution contenant 250 ppm d'ions sodium (masse volumique de la solution obtenue :  $1,00 \text{ g/cm}^3$ ) ?

Correction 03 :

$$\text{Solution 1 } (Na_3PO_4 ; 0,500 \text{ M}) \Rightarrow [Na^+] = 3 \times [Na_3PO_4] = 1,5 \text{ M}$$

$$\text{Solution 2 } (Na_3PO_4 ; V_2 = 2 \text{ L} ; 250 \text{ ppm de } Na^+) \Rightarrow [Na^+] = 0,25 \text{ g. L}^{-1}$$

$$[Na^+] = \frac{0,25}{23} = 0,0108 \text{ M}$$

$$C_1V_1 = C_2V_2 \Rightarrow V_1 = \frac{C_2V_2}{C_1} = 14,49 \text{ cm}^3$$

### 3. Notion de l'activité

Lorsqu'une espèce chimique (ion ou molécule) est en solution des interactions soluté-solvant et soluté-soluté ont lieu.

La disponibilité de l'espèce chimique vis-à-vis d'une réaction peut alors apparaître très différente de la concentration donc au lieu de la concentration on utilise l'activité (a)

L'activité est reliée à la concentration

$$a_i = f_i c_i$$

$a_i$  = activité

$c_i$  = concentration

$f_i$  = coefficient de l'activité de l'ion (i)

Le coefficient de l'activité est calculé à partir de la force ionique (I)

$$(I) = \frac{1}{2} \sum_1^i C_i Z_i^2$$

- I = force ionique
- $Z_i$  = charge de l'ion
- $C_i$  = concentration des ions

### 3.1. Coefficient de l'activité

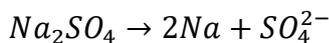
Pour connaître le coefficient de l'activité, vous devez connaître la valeur de la force ionique

Si  $0,02 \leq I \leq 0,2 M$   $-\log f_i = \frac{0,5 \times Z_i^2 \times \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}}$

Si  $I < 0,02 M$   $1 + \sqrt{I}$  tend vers l'unité  $-\log f_i = 0,5 \times Z_i^2 \times \sqrt{I}$

#### Exemple

On peut calculer la force ionique d'une solution de  $Na_2SO_4$  avec concentration =  $10^{-2} M$



$$10^{-2} M \quad 2 \cdot 10^{-2} \quad 10^{-2}$$

$$(I) = \frac{1}{2} \sum_1^i C_i Z_i^2 \quad I = \frac{1}{2} (2 \times 10^{-2} \times 1^2 + 10^{-2} \times 2^2) \quad I = 0,03 M \quad 0,02 \leq I \leq 0,2 M$$

$$-\log f_{SO_4^{2-}} = \frac{0,5 \times Z_i^2 \times \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} \Rightarrow -\log f_{SO_4^{2-}} = 0,295 \Rightarrow f_{SO_4^{2-}} = 0,507$$

### 4. Conductivité et solutions électrolytes

La solution aqueuse sont généralement des solutions conductives de courant elles présentent une conductivité, on les appelle aussi des solutions électrolyte.

Si on réalise l'expérience suivante :

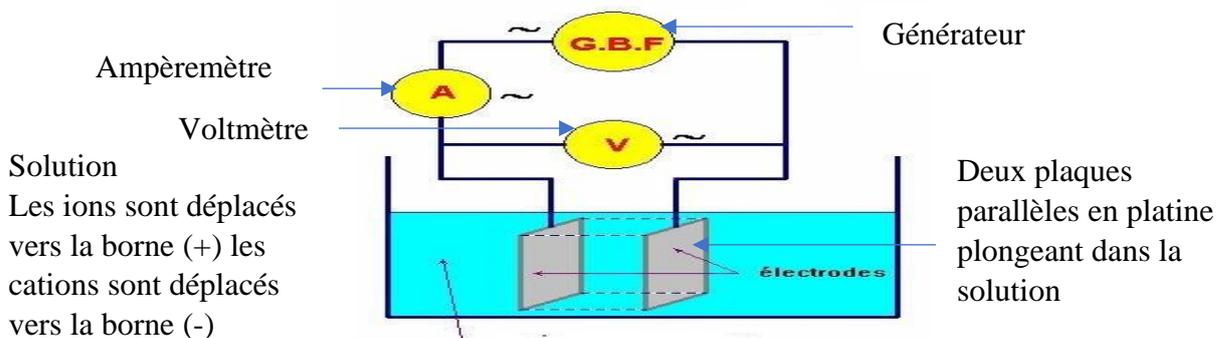


Figure 1: Conduction des solutions d'électrolyte

La surface des plaques aussi la distance des séparant sont parfaitement définies et doit rester invariant au cours des mesures.

Si on impose une tension entre les deux électrodes il y a un passage de courant, la solution présente donc une conductivité.

Cette solution conductrice du courant électrique, est appelée solution électrolytique ou électrolyte.

### 5. Mise en évidence du déplacement des ions

Le passage du courant électrique est dû au déplacement des ions sous l'action du champ électrique régnant entre les deux plaques de la cellule.

Les ions se déplacent en solution et les électrons dans les fils.

Ce déplacement peut être mis en évidence par l'expérience suivante :

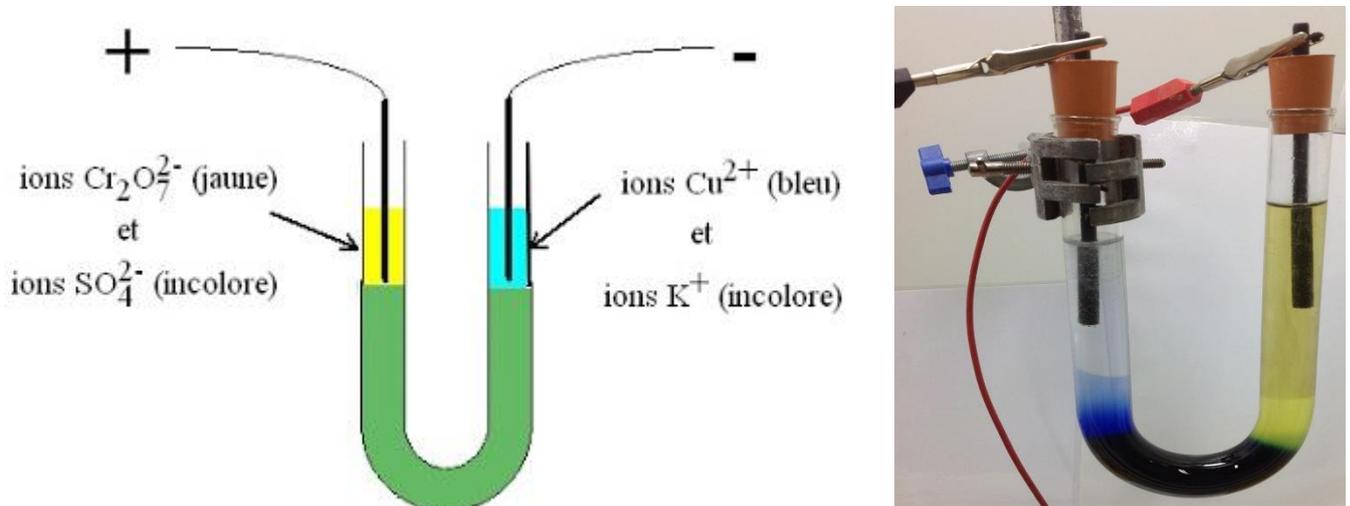


Figure 2 mise en évidence du déplacement des ions

Si on dépose dans le fond d'un tube en U, un mélange de cristaux de  $K_2CrO_7$  (dichromate de potassium) et de  $CuSO_4$  (sulfate de cuivre) puis entre les électrodes plongeant dans les branches de tube, on impose une tension d'environ 50 V après quelques minutes :

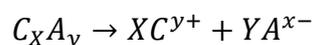
Le compartiment anodique se colore en jaune (couleur des ions  $Cr_2O_7^{2-}$ ) et le compartiment cathodique se colore en bleu (couleur des ions  $Cu^{2+}$ ) c'est la preuve de la migration des ions

### 6. Notion d'électrolytes faible et forts

Pour même concentration, différents électrolytes ne donnent pas la même intensité de courant, on distingue les électrolytes forts, et faible

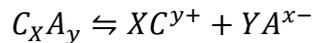
#### 6.1. Electrolytes forts

Ce sont des bons conducteurs, la réaction de dissociation est totale



### 6.2. *Electrolytes faibles*

Ce sont des mauvais conducteurs de courant la réaction de dissociation est partielle



### 6.3. *Non - électrolyte*

Soluté qui ne se dissocie pas, ou très faiblement, en ions en solution. Il reste majoritairement sous forme moléculaire. Ne conduit pas l'électricité  $CH_3CH_2OH$

Les types d'électrolytes

NaCl, électrolyte fort

$CH_3CH_2OH$ , non-électrolyte

$CH_3COOH$ , électrolyte faible

### Remarques

La plupart des composés ioniques sont des électrolytes forts.

Il existe également des composés ioniques qui sont des électrolytes faibles car ils ne se dissocient pas complètement en solution (ex :  $AgCl$ ).

La plupart des composés moléculaires sont soit des non - électrolytes, soit des électrolytes faibles

La majorité des composés moléculaires organiques (saccharose, éthanol) sont des non-électrolytes.

### 7. Mobilité des ions

Sous l'action d'un champ électrique les ions se déplacent dans la solution on définit pour chaque ion une mobilité  $\mu_i$

$$\mu_i = \frac{q_i}{K\eta}$$

$\mu_i$ : Mobilité [ $m^2 \cdot s^{-1} \cdot V^{-1}$ ]

$q_i$ : charge d'ion

$\eta$ : viscosité [ $Pa \cdot s$ ] (pour l'eau  $\eta = 10^{-3} Pa \cdot s$ )

$K$ : coefficient de frottement de fluide

Ce coefficient, il peut être calculer à partir de formule de STOKES

$$K = 6\pi r \quad / \quad r : \text{rayon de l'ion} \approx 10^{-10} m$$

**7.1. Facteurs influant sur la mobilité**

- a. **La charge**: plus l'ion est chargé et plus il se meut rapidement
- b. **La viscosité  $\eta$  (êta) de solvant**: plus la solution est visqueuse plus la mobilité de 'ion est ralentie
- c. **La taille de l'ion**: plus l'ion est volumineux, moins il se déplace vite
- d. **La température**: dont dépend la viscosité du solvant  $\eta$  est une fonction décroissante de T.
- e. **Force ionique**: plus le milieu a concentré plus la vitesse de déplacement est faible.

**8. Conductivité des ions**

Pour chaque ion on peut définir une conductivité «  $\gamma$  »

La conductivité d'une solution électrolytique diluée ( $C < 10^{-2} mol/L$ ) peut être déterminée par la formule:  $\gamma = \sum Z_i C_i \lambda_i^0$

Où  $\lambda_i^0$  est la conductivité équivalente limite de l'ion (i) c'est-à-dire la conductivité de l'ion à dilution infinie. Elle est reliée à la mobilité elle dépend de la température

$\gamma$ : conductivité [ $S/m$ ]

$Z_i$ : nombre de charge

$C_i$ : concentration de l'ion (i) [ $mol/m^3$ ]

A titre d'exemple :

Ions	$H_3O^+$	$Na^+$	$K^+$	$OH^-$	$Cl^-$	$SO_4^{2-}$
$\lambda_i^0$ à 25°C ( $10^4$ ) [ $S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$ ]	350	50	73,5	198,5	76	162

**8.1.A propos de la conductivité équivalente limite**

La conductivité est l'aptitude de chaque ion à passer le courant électrique elle est exprimée par la formule  $\lambda_i^0 = Z_i C_i \mu_i F$

$\lambda_i^0$  : conductivité équivalente limite

$Z_i$  : charge de l'ion

$C_i$  : concentration de l'ion [ $mol/m^3$ ]

$\mu_i$  : mobilité [ $m/s$ ]

$F$  : farady (96500 coulombs)

*Exemple :*

Si on veut la conductivité de l'eau pure, connaissant les conductivités équivalentes ionique limites :

$$\lambda_{H_3O^+}^0 = 350 \times 10^{-4} \text{ s.m}^2.\text{mol}^{-1}$$

$$\lambda_{OH^-}^0 = 198,5 \times 10^{-4} \text{ s.m}^2.\text{mol}^{-1}$$

$$\gamma = Z_i C_i \lambda_i^0 = \lambda_{H_3O^+}^0 \times [H_3O^+] \times 1 + \lambda_{OH^-}^0 \times [OH^-] \times 1$$

$$[H_3O^+] = [OH^-] = 10^{-7} = 10^{-4} \text{ mol/m}^3$$

$$\gamma = 1 \times 10^{-4} \times 350 \times 10^{-4} + 1 \times 10^{-4} \times 198,5 \times 10^{-4}$$

$$\gamma = 5,48 \times 10^{-6} \text{ S/m}$$

## 9. Dosage conductimétrique

Un dosage conductimétrique utilise la capacité des ions à conduire le courant électrique dans un milieu aqueux, comme chaque ion conduit le courant différemment, la conductivité varie pendant le dosage.

On mesure la conductivité pendant le dosage par un conductimètre.

En révélant les valeurs indiquées par le conductimètre, on peut tracer la droite de la conductivité en fonction de volume versé, il se dessine alors deux droites adjacentes, en forme « V », le pont adjacent indique le volume à l'équivalence.

*Exemple :*

Tracer la courbe de dosage ( $\gamma = f(x)$ ) à 25 °C d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration  $10^{-3} \text{ mol.l}^{-1} = 1 \text{ mol.m}^{-3}$  par la soude concentrée, le dosage étant suivi au conductimètre.

$$\lambda_{H_3O^+}^0 = 350 \times 10^{-4} \text{ S.m}^2.\text{mol}^{-1}$$

$$\lambda_{OH^-}^0 = 198,5 \times 10^{-4} \text{ S.m}^2.\text{mol}^{-1}$$

$$\lambda_{Na^+}^0 = 50 \times 10^{-4} \text{ S.m}^2.\text{mol}^{-1}$$

$$\lambda_{Cl^-}^0 = 76 \times 10^{-4} \text{ S.m}^2.\text{mol}^{-1}$$

*Solution*

Evolution des concentrations :

On considère que la quantité ajoutée de  $NaOH$  est  $C_0 X$

	$H^+$	$Cl^-$	$Na^+$	$OH^-$
$X=0$	1	1	0	0

$$\gamma = Z_i C_i \lambda_i^0 = 1 \times [H^+] \times \lambda_{H^+}^0 + 1 \times [Cl^-] \times \lambda_{Cl^-}^0 = 1 \times 350 \times 10^{-4} + 1 \times 76 \times 10^{-4}$$

$$\gamma = 426 \times 10^{-4} \text{ S.m}^{-1}$$

	$H^+$	$Cl^-$	$Na^+$	$OH^-$
$X < 1$	$1(1-X)$	1	X	0

$$\gamma = Z_i C_i \lambda_i^0 = 1 \times [H^+] \times \lambda_{H^+}^0 + 1 \times [Cl^-] \times \lambda_{Cl^-}^0 + 1 \times [Na^+] \times \lambda_{Na^+}^0$$

$$\gamma = ((1-X) \times 350 + 1 \times 76 + 1 \times X \times 50) 10^{-4} = (-300X + 426) 10^{-4}$$

$$\gamma = (-300X + 426) 10^{-4} \text{ S.m}^{-1}$$

	$H^+$	$Cl^-$	$Na^+$	$OH^-$
$X=1$	0	1	1	0

$$\gamma = Z_i C_i \lambda_i^0 = 1 \times [Cl^-] \times \lambda_{Cl^-}^0 + 1 \times [Na^+] \times \lambda_{Na^+}^0 = (1 \times 76 + 1 \times 50) 10^{-4}$$

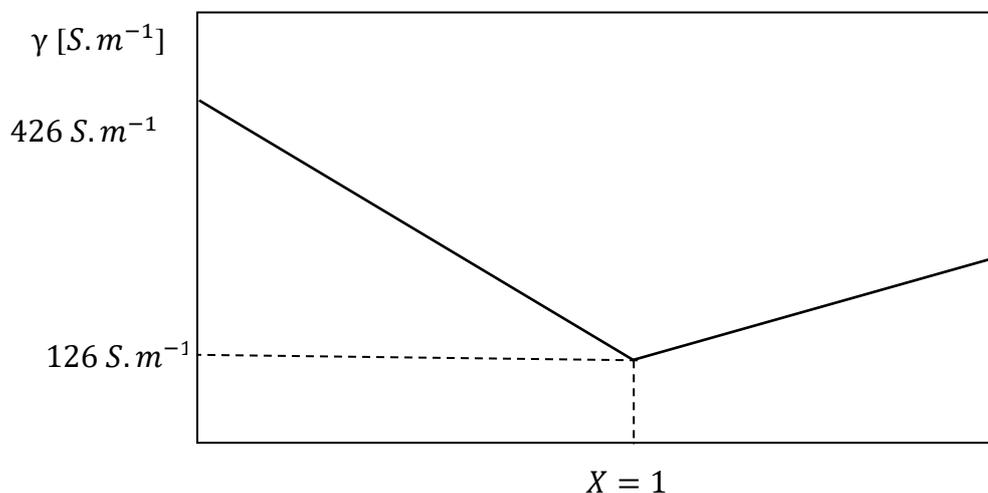
$$\gamma = 126 \times 10^{-4} \text{ S.m}^{-1}$$

	$H^+$	$Cl^-$	$Na^+$	$OH^-$
$X > 1$	0	1	X	X-1

$$\gamma = Z_i C_i \lambda_i^0 = 1 \times [Cl^-] \times \lambda_{Cl^-}^0 + 1 \times [Na^+] \times \lambda_{Na^+}^0 + 1 \times [OH^-] \times \lambda_{OH^-}^0$$

$$\gamma = (1 \times 76 + 1 \times X \times 50 + 1 \times (X-1) \times 200) 10^{-4} = (-124 + 200X) 10^{-4}$$

$$\gamma = (-124 + 250X) \cdot 10^{-4} \text{ S.m}^{-1}$$



# CHAPITRE 02 : LES ACIDES ET LES BASES

## 1. Définitions

### 1.1. Acides

Un acide est un donneur de proton (s) ( $H^+$  ou  $H_3O^+$ ).

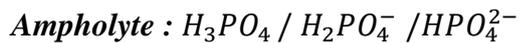
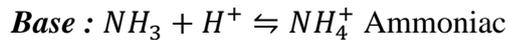
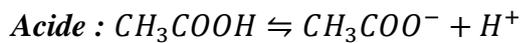
### 1.2. Bases

Une base est un produit chimique qu'à l'inverse d'un acide est capable de capter un ou plusieurs protons.

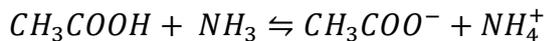
### 1.3. Ampholyte

Un ampholyte est une espèce chimique pouvant se comporte à la fois comme un acide et comme une base.

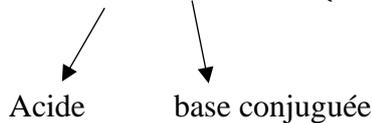
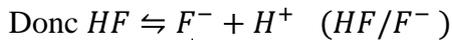
*Exemples*



Donc la réaction acide-base (transfert des protons).



Et les couples acide-base sont ( $CH_3COOH / CH_3COO^-$ ) ( $NH_4^+ / NH_3$ )



D'une façon générale ( $HA / A^-$ )

## 2. Les acides et les bases les plus courant

Acides	$HCl$	$HNO_3$	$H_2SO_4$	$CH_3COOH$	$HClO_4$	$H_3PO_4$
Bases	$NaOH$	$KOH$	$NH_3$	$Ca(OH)_2$	$Mg(OH)_2$	

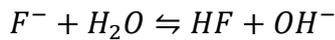
## 3. Force des acides et des bases ; notion de $pka$ et $pkb$

Certains acides et certaines bases, présentent une dissociation totale par contre d'autres présentent qu'une dissociation partielle, dans le cas d'une dissociation partielle on a l'équilibre.  $HA \rightleftharpoons H^+ + A^-$

$$ka = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} \quad / \quad ka = \text{constante d'acidité}$$



De la même manière on peut définir une constante de basicité **kb**.



$$kb = \frac{[HF][OH^-]}{[F^-]}$$

Il y a une relation entre **ka** et **kb**

$$ka \times kb = \frac{[H^+][F^-]}{[HF]} * \frac{[HF][OH^-]}{[F^-]} = [H^+] * [OH^-]$$

$$ka \times kb = 10^{-14}$$

Au lieu de **ka** on utilise **pka** /  $pka = -\log ka$

$$pka + pkb = 14$$

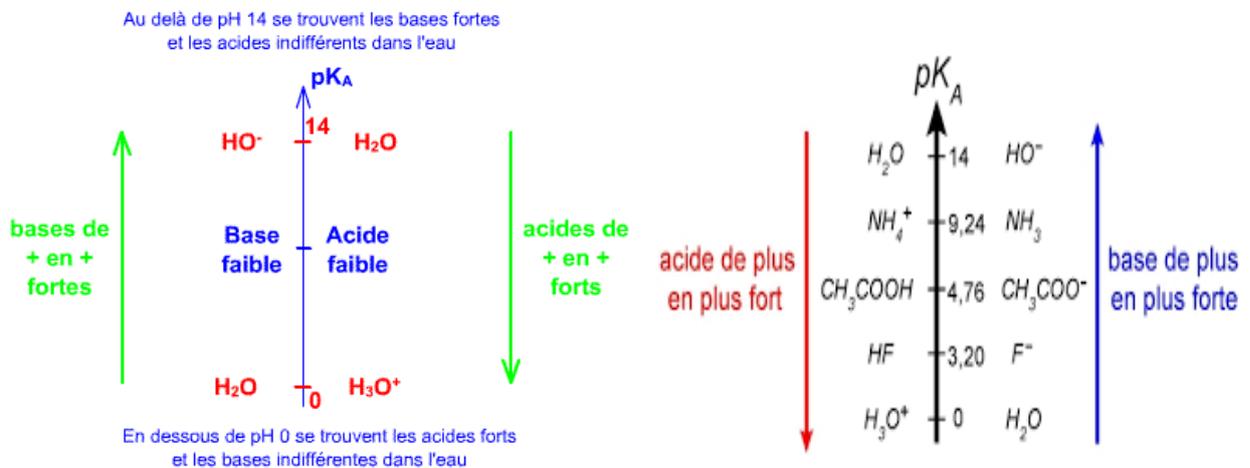
Remarques :

Généralement, on ne parle que **pka**, car si on connaît **pka** on connaît **pkb**.

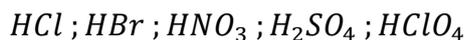
Plus la dissociation de l'acide est importante et plus son **pka** est petit.

#### 4. Echelle de pka

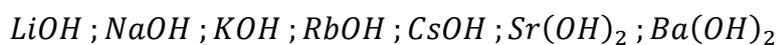
On peut placer sur une même échelle différents couples acido-basiques suivant les valeurs de leur **pka** pour comparer leurs forces.



Parmi les acides très forts les plus courants :

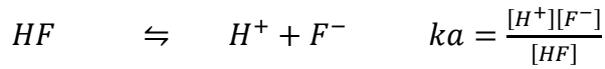


Parmi les bases très fortes les plus courants :



### 5. Influence de dilution

Si on considère la dissociation de l'acide  $HF$



$$C_0 \quad - \quad -$$

$$C_0(1 - \alpha) \quad C_0\alpha \quad C_0\alpha \quad \alpha = \text{coefficient de dissociation}$$

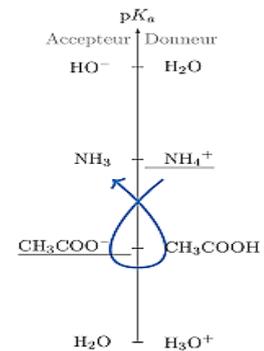
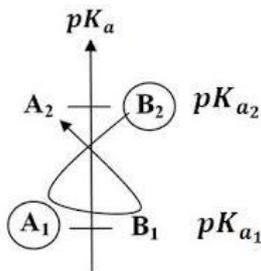
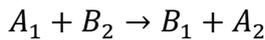
$$ka = \frac{[H^+][F^-]}{[HF]} = \frac{C_0^2 \alpha^2}{C_0(1-\alpha)} = \frac{C_0 \alpha^2}{(1-\alpha)}$$

$$\frac{ka}{C_0} = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)} \quad \text{Si } C_0 \text{ tend vers zéro le rapport } \frac{ka}{C_0} \text{ devient de plus donc } \alpha \text{ va augmenter}$$

### 6. Prédiction de la réaction

La réaction a lieu de façon spontanée si  $pka$  (acide) <  $pka$  (base)

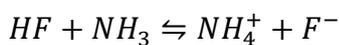
On peut faire la prédiction à partir de l'échelle de  $pka$



C'est la loi de gamma «  $\gamma$  »

### 7. Influence de $\Delta pka$

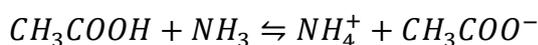
Soit la réaction entre  $HF$  et  $NH_3$  et entre  $CH_3COOH$  et  $NH_3$



$$ka = \frac{[NH_4^+][F^-]}{[HF][NH_3]} = \frac{[NH_4^+]}{[H^+][NH_3]} * \frac{[H^+][F^-]}{[HF]}$$

$$ka = \frac{ka_{HF}}{ka_{NH_3}} = \frac{10^{-3,2}}{10^{-9,2}} = 10^6$$

Pour la deuxième réaction



$$ka = \frac{[NH_4^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH][NH_3]} = \frac{[NH_4^+]}{[H^+][NH_3]} * \frac{[H^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$$

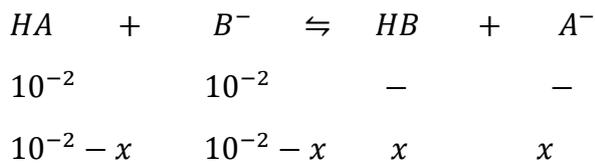
$$ka = \frac{ka_{CH_3COOH}}{ka_{NH_3}} = \frac{10^{-4,8}}{10^{-9,2}} = 10^{4,4}$$

Plus  $\Delta pka$  est grand plus la réaction est quantitative

### 8. Effet de masse

Si l'on considère une réaction entre l'acide  $HA$  et base  $B^-$  de sorte que

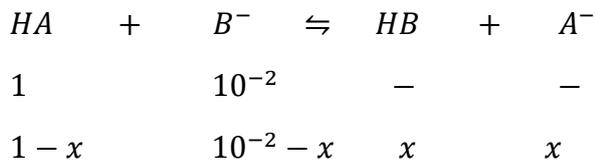
$$pka_{HA} = pka_{HB} = 6 \text{ Et } [HB] = [B^-] = 10^{-2}$$



$$ka = \frac{ka_{HA}}{ka_{HB}} = \frac{10^{-6}}{10^{-6}} = \frac{x^2}{(10^{-2}-x)^2} = 1$$

$$x = \frac{10^{-2}}{2} = 5 \cdot 10^{-3} M$$

Si on augmente la masse de sorte que  $[HA] = 1 \text{ mol/l}$  et  $[B^-] = 10^{-2} \text{ mol/l}$



$$ka = \frac{ka_{HA}}{ka_{HB}} = \frac{10^{-6}}{10^{-6}} = \frac{x^2}{(1-x)(10^{-2}-x)} = 1$$

$$x \approx 10^{-2} M$$

Il y a un déplacement de l'équilibre vers la droite

### 9. Notion de pH

#### 9.1. Définition :

Le pH est défini comme la valeur négative du logarithme décimale de la concentration molaire de  $H^+$  ou  $H_3O^+$

$$pH = -\log[H^+] \quad [H^+] \text{ en mol/L}$$

#### 9.2. Calcul de pH des solutions aqueuses

##### a. Cas d'un acide fort comme HCl



$$pH = -\log[C_A]$$

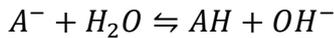
b. Cas d'une base forte et notion de pOH

$$[H_3O^+][OH^-] = 10^{-14} M$$

$$\log([H_3O^+][OH^-]) = \log[H_3O^+] + \log[OH^-] = \log 10^{-14} = -14$$

$$-\log[H_3O^+] + -\log[OH^-] = 14 \qquad -\log[OH^-] = pOH$$

$$pH + pOH = 14$$



$$pOH = -\log[OH^-] = -\log[C_B]$$

$$14 = pH - \log[C_B]$$

$$pH = 14 + \log[C_B]$$

c. Cas des couples acide-base dont le pka compris entre 0-14

Formule générale

Soit le mélange de l'acide faible HF à la concentration  $C_A$  et du sel NaF à la concentration,  $C_B$

On a à l'équilibre :



Et la dissociation totale de NaF



$$k_a = \frac{[H^+][F^-]}{[HF]} \qquad [H^+] = \frac{k_a[HF]}{[F^-]}$$

Détermination de  $[F^-]$

$$\text{L'électroneutralité nous donne } [Na^+] + [H^+] = [F^-] + [OH^-]$$

$$\text{D'où } [F^-] = [Na^+] + [H^+] - [OH^-] = C_B + [H^+] - [OH^-]$$

Détermination de  $[HF]$

$$\text{La concentration totale des fluorures est } [F(-I)] = [HF] + [F^-] = C_A + C_B$$

$$\text{D'où } [HF] = C_A + C_B - [F^-]$$

$$\text{On remplace } [F^-] \text{ on aura } [HF] = C_A + C_B - C_B - [H^+] + [OH^-]$$

$$[HF] = C_A - [H^+] + [OH^-]$$

Lorsqu'on remplace  $[F^-]$  et  $[HF]$  dans la relation du  $k_a$  on aura

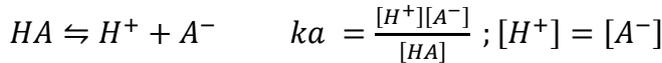
$$[H^+] = \frac{k_a(C_A - [H^+] + [OH^-])}{C_B + [H^+] - [OH^-]} ; \text{ et en remplaçant } [OH^-]$$

Par  $\frac{10^{-14}}{[H^+]}$  on obtient une relation du 3<sup>ème</sup> degré est pourquoi cette relation remplacée, par des équations simplifiées pour chaque cas.

**9.3. Formule simplifiée pour la détermination de pH**

Nous allons les traiter cas par cas

1. Cas d'un acide faible comme CH<sub>3</sub>COOH



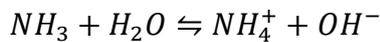
$$ka = \frac{[H^+]^2}{[HA]} ; [HA] \approx C_A \text{ on néglige la quantité dissociée}$$

Elle est faible devant la concentration initiale de l'acide faible

$$Ka = \frac{[H^+]^2}{C_A} \quad [H^+]^2 = ka \cdot C_A \quad [H^+] = (ka \cdot C_A)^{\left(\frac{1}{2}\right)}$$

Donc  $pH = \frac{1}{2}pka - \frac{1}{2}\log C_A$

2. Base faible comme NH<sub>3</sub>



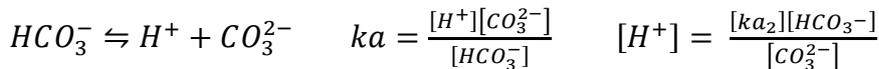
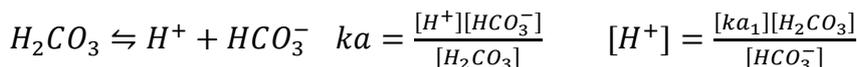
$$Ka = \frac{[OH^-]^2}{C_B} \quad [OH^-]^2 = ka \cdot C_A \quad pOH = \frac{1}{2}kb - \frac{1}{2}\log C_B$$

$$14 - pH = \frac{1}{2}(14 - pka) - \frac{1}{2}\log C_B$$

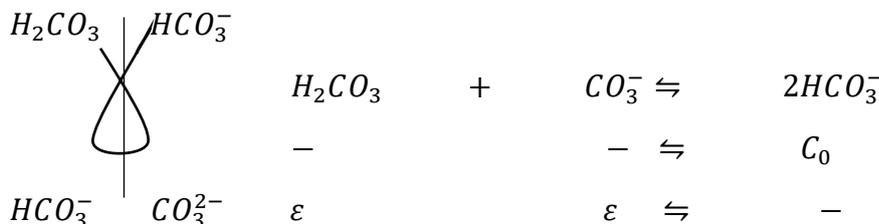
$pH = 7 + \frac{1}{2}pka + \frac{1}{2}\log C_B$

3. Cas d'un ampholyte comme HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>

On a deux équilibre pka<sub>1</sub> et pka<sub>2</sub>



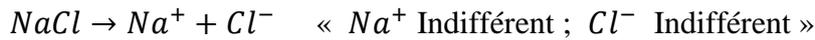
$$[H^+]^2 = ka_1 \cdot ka_2 \frac{[H_2CO_3][HCO_3^-]}{[HCO_3^-][CO_3^{2-}]} \quad ka_1 \cdot ka_2 \frac{[H_2CO_3]}{[CO_3^{2-}]}$$



$$[H^+]^2 = ka_1 + ka_2 \cdot \left(\frac{\varepsilon}{\varepsilon}\right) \quad [H^+]^2 = ka_1 + ka_2$$

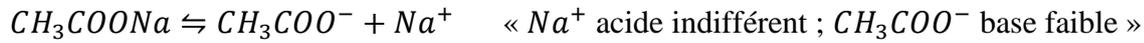
Donc  $pH = \frac{1}{2}pka_1 + \frac{1}{2}pka_2$

4. Cas d'un sel issu d'un acide fort et base forte comme (NaCl)



$$\text{pH} = 7 \quad (\text{pH de l'eau})$$

5. Cas d'un sel issu d'un acide faible et base forte comme  $\text{CH}_3\text{COONa}$



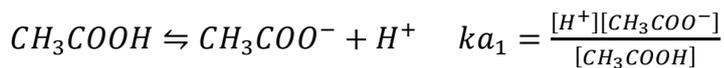
$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2}\text{pka} + \frac{1}{2}\log C_B \quad \text{pH d'une base faible}$$

6. Cas d'un sel issu d'un acide fort et base faible comme ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ )



$$\text{pH} = \frac{1}{2}\text{pka} - \frac{1}{2}\log C_A \quad \text{pH d'un acide faible}$$

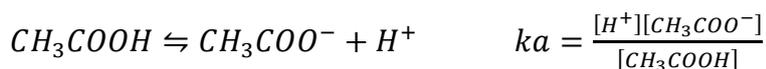
7. Cas d'un sel issu et d'un acide faible et une base faible comme  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$



$$[\text{H}^+] = ka_1 \cdot ka_2 \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{NH}_4^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{NH}_3]}$$

$$\text{pH} = \frac{1}{2}\text{pka}_1 + \frac{1}{2}\text{pka}_2$$

8. Cas d'un mélange d'acide faible et une base faible du même couple comme  $\text{CH}_3\text{COOH}$  ( $C_A$ ) et  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  ( $C_B$ ) milieu tampon



$$\text{pH} = \text{pka} + \log\left(\frac{C_B}{C_A}\right)$$

9. Cas d'un mélange d'acide faible et une base faible de deux couples différents comme  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  avec  $\text{NH}_4^+$  « quantité équivalentes »

$$\text{pH} = \frac{1}{2}\text{pka}_1 + \frac{1}{2}\text{pka}_2$$

Formules simplifiées du calcul de  $pH$ 

Solution aqueuse de :	Exemple	$pH$ Formule simplifiée	Observations
Acide fort	$HCl$	$pH = -\log[C_A]$	(1)
Base forte	$NaOH$	$pH = 14 + \log [C_B]$	
Acide faible	$CH_3COOH$	$pH = \frac{1}{2}pka - \frac{1}{2}\log C_A$	
Base faible	$NH_3$	$pH = 7 + \frac{1}{2}pka + \frac{1}{2}\log C_B$	
Ampholyte	$HCO_3^-$	$pH = \frac{1}{2}pka_1 + \frac{1}{2}pka_2$	
Sel d'acide fort et de base forte	$NaCl$	$pH = 7$	
Sel d'acide fort et de base faible	$NH_4Cl$	$pH = \frac{1}{2}pka - \frac{1}{2}\log C_A$	
Sel de base forte et d'acide faible	$CH_3COONa$	$pH = 7 + \frac{1}{2}pka + \frac{1}{2}\log C_B$	
Sel d'acide faible et de base faible	$CH_3COONH_4$	$pH = \frac{1}{2}pka_1 + \frac{1}{2}pka_2$	Quantités équivalentes
Acide et base conjuguée	$CH_3COOH$ $CH_3COO^-$	$pH = pka + \log \frac{[base]}{[acide]}$	
Plusieurs acides		$pH$ de l'acide le plus fort	Concentrations rapprochées
Plusieurs bases		$pH$ de la base la plus forte	Concentrations rapprochées
Acide faible et base faible non conjuguée		$pH = \frac{1}{2}pka_1 + \frac{1}{2}pka_2$	Quantités équivalentes
Mélange d'acides et de bases		Revient à l'un des cas précédents	Voir s'il y a réactions

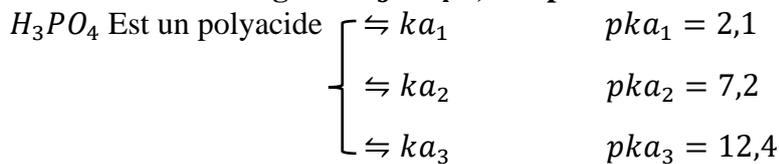
(1)  $pH = -\log(nC)$ , dans le cas où l'acide donne  $n$  protons tous forts

L'application des formules simplifiées est limitée par le diagramme de Flood.

**10. Evolution de pH ; dosage d'un polyacide**

Un polyacide est acide à plusieurs protons, comme  $H_3PO_4, H_2S \dots \dots \text{ect}$

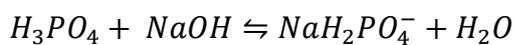
**a. Cas du dosage de  $H_3PO_4$  0,1 M par NaOH**



Le dosage se fait en 3 étapes consécutives

$C_0x$  La valeur ajoutée de NaOH

1<sup>ère</sup> étape : formation de  $H_2PO_4^-$



$x$	$H_3PO_4 +$	$OH^- \rightleftharpoons$	$H_2PO_4^-$	Nature de milieu	Formule de pH
0	1	-	-	Acide faible	$\frac{2,1}{2} - \left(\frac{1}{2}\right) \log 1 = 1,05$
<1	$1(1 - x)$	-	$x$	Tampon	$2,1 + \log\left(\frac{x}{1 - x}\right)$
=1	-	-	1	Ampholyte	$\frac{2,1 + 7,2}{2} = 4,56$

2<sup>ème</sup> étape : formation de  $HPO_4^{2-}$

$x$	$H_2PO_4^- +$	$OH^- \rightleftharpoons$	$HPO_4^{2-}$	Nature de milieu	Formule de pH
0	1	-	-	Point commun	4,56
<1	$1(1 - x)$	-	$x$	Tampon	$7,1 + \log\left(\frac{x}{1 - x}\right)$
=1	-	-	1	Ampholyte	$\frac{7,2 + 12,4}{2} = 9,8$

3<sup>ème</sup> étape : formation de  $PO_4^{3-}$

$x$	$HPO_4^{2-} +$	$OH^- \rightleftharpoons$	$PO_4^{3-}$	Nature de milieu	Formule de pH
0	1	-	-	Point commun	9,8
<1	$1(1 - x)$	-	$x$	Tampon	$12,4 + \log\left(\frac{x}{1 - x}\right)$
=1	-	-	1	Base faible	$7 + \frac{12,4}{2} + \left(\frac{1}{2}\right) \log 1$ $pH = 13,2$
>1	-	$1(x-1)$	1	Base forte	$14 + \log(x - 1)$

Courbe de dosage

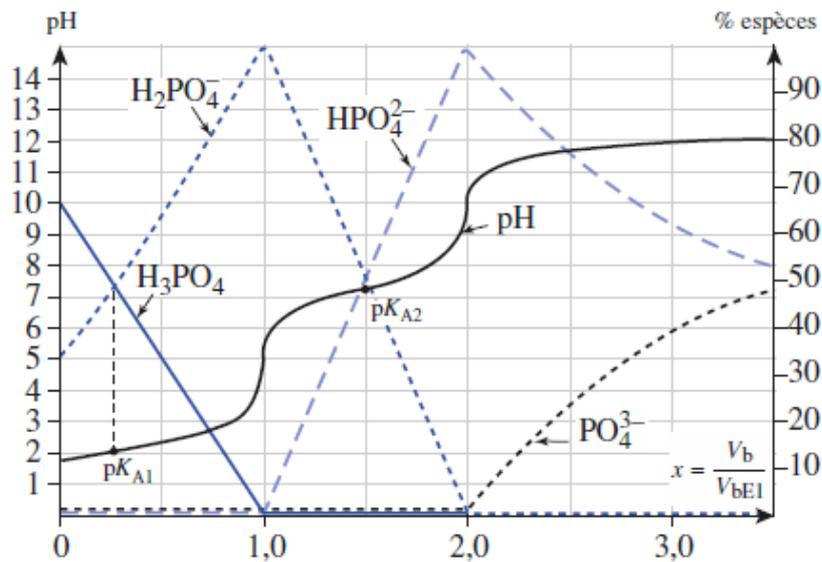
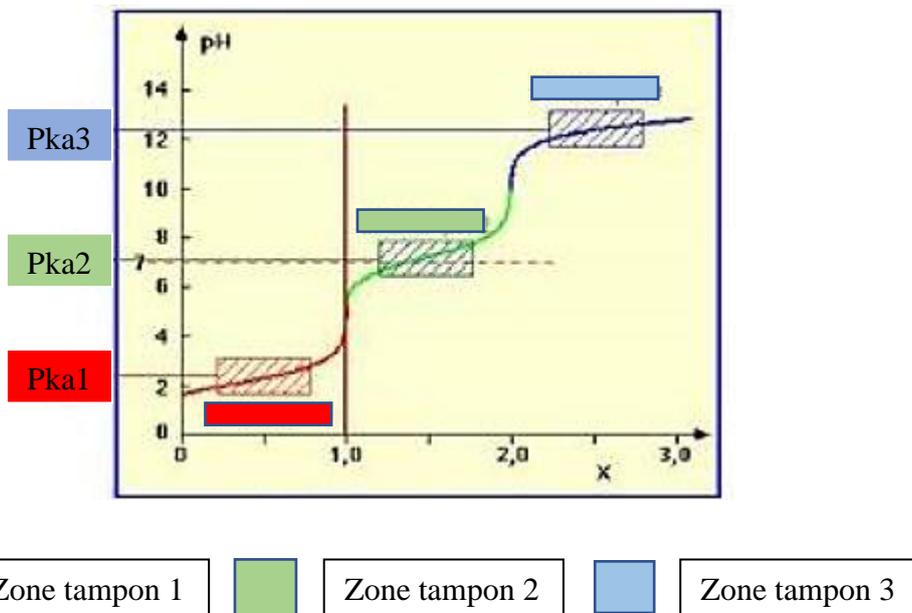


Figure 3 Simulation du titrage d'une solution d'acide phosphorique par une base forte

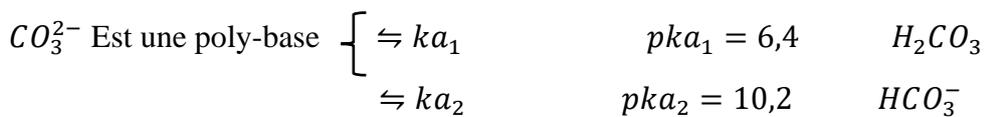


Zone tampon 1    
  Zone tampon 2    
  Zone tampon 3

**11. Evolution de pH ; dosage d'un poly-base**

Une poly-base est une base accepte plus de 1 proton, comme  $CO_3^{2-}$  ;  $ASO_3^-$  ;  $PO_4^-$

**b. Cas du dosage de  $CO_3^{2-}$  0,1 M par HCl**



La quantité ajoutée de HCl est  $C_0x$

*1<sup>ère</sup> étape : formation de  $\text{HCO}_3^-$*

$x$	$\text{CO}_3^{2-} +$	$\text{H}^+ \rightleftharpoons$	$\text{HCO}_3^-$	Nature de milieu	Formule de $pH$
0	0,1	-	-	Base faible	$7 + \frac{10,2}{2} + \frac{1}{2} \log 0,1 = 11,6$
<1	$0,1(0,1 - x)$	-	$0,1x$	Tampon	$10,2 + \log\left(\frac{1-x}{x}\right)$
=1	-	-	0,1	Ampholyte	$\frac{6,4 + 10,2}{2} = 8,3$

*2<sup>ème</sup> étape : formation de  $\text{H}_2\text{CO}_3$*

$x$	$\text{HCO}_3^- +$	$\text{H}^+ \rightleftharpoons$	$\text{H}_2\text{CO}_3$	Nature de milieu	Formule de $pH$
0	1	-	-	Point commun	8,3
<1	$0,1(1 - x)$	-	$0,1x$	Tampon	$6,4 + \log\left(\frac{1-x}{x}\right)$
=1	-	-	0,1	Acide faible	$\frac{6,4}{2} + \frac{1}{2} \log 0,1$
>1	-	$0,1(x-1)$	0,1	Acide forte	$-\log 0,1(x - 1)$

*Courbe de dosage*

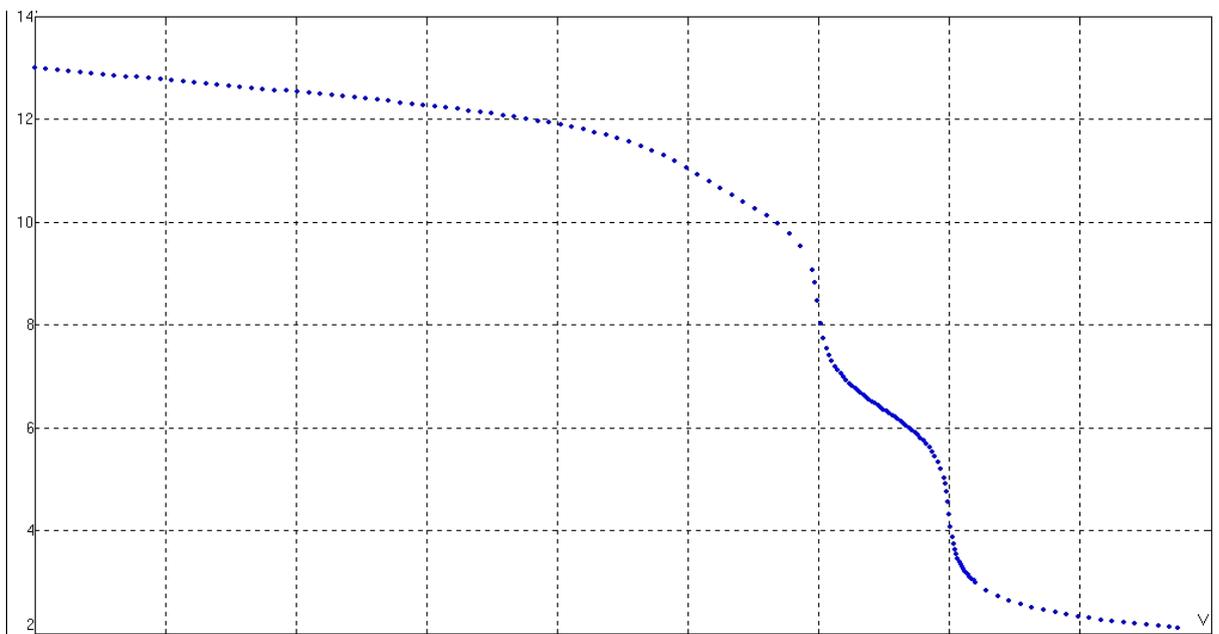


Figure 4 Simulation du titrage d'une solution de carbonate par un acide fort

## 12. Titrage de mélange

### 12.1. Titrage d'un mélange de deux acides faibles par base fortes

Dosage de  $[HF] = 0,1 M + [HCN] = 0,1 M$      $pka_{HF} = 3,2$      $pka_{HCN} = 9,2$

#### 1<sup>ère</sup> étape

On premier lieu  $NaOH$  va réagi avec l'acide le plus fort ; la première réaction va avoir lieu avec  $[HF]$

$x$	$HCN$	$HF$	+	$OH^-$	$\rightleftharpoons$	$F^-$	Nature de milieu	Formule de $pH$
0	0,1	0,1		-		-	Acide faible	$\frac{3,2}{2} - \frac{1}{2} \log 0,1 = 2,1$
<1	0,1	$0,1(0,1 - x)$		-		$0,1x$	Tampon	$3,2 + \log\left(\frac{1-x}{x}\right)$
=1	0,1	-		-		0,1	Couple différent	$\frac{3,2 + 9,2}{2} = 7,8$

#### 2<sup>ème</sup> étape

La deuxième réaction va avoir lieu avec  $[HCN]$

$x$	$HCN$	+	$H^-$	$\rightleftharpoons$	$CN^-$	Nature de milieu	Formule de $pH$
0	1		-		-	Point commun	8,7
<1	$0,1(1 - x)$		-		$0,1x$	Tampon	$9,2 + \log\left(\frac{1-x}{x}\right)$
=1	-		-		0,1	Base faible	$7 + \frac{9,2}{2} + \frac{1}{2} \log 0,1 = 11,1$
>1	-		$0,1(x-1)$		0,1	Base forte	$14 + \log 0,1(x - 1)$

On obtient la courbe suivante :

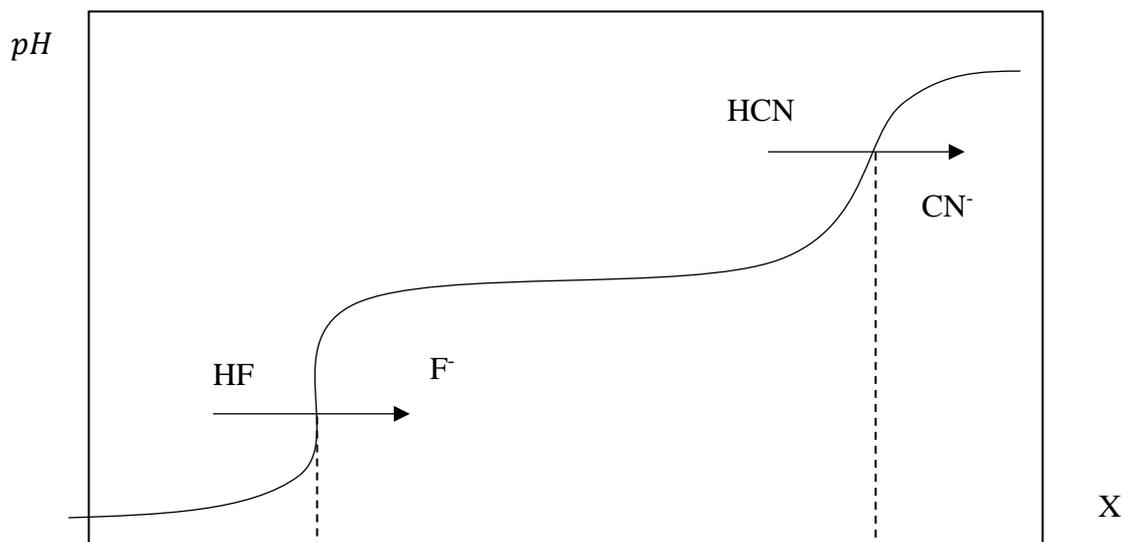
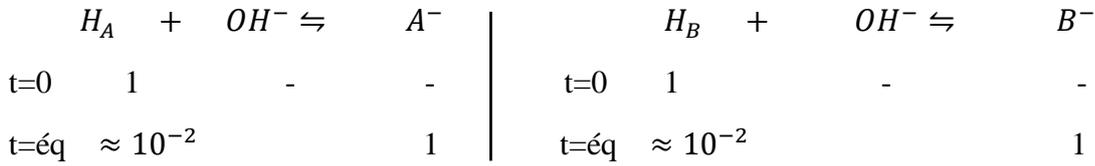


Figure 5 Simulation du titrage d'une solution de mélange de deux acides par une base forte

13. Conditions nécessaires pour la distinction entre les sauts de pH

On suppose qu'on a un mélange des acides  $H_A$  et  $H_B$  on veut titrer  $H_A$  d'abord puis  $H_B$

C'est-à-dire il faut doser au moins 99% du premier et ne pas dépasser 1% de seconde ; si je dose le mélange des acides  $H_A$  et  $H_B$  par  $OH^-$



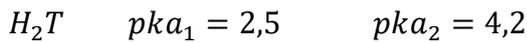
$$\frac{ka_A}{ka_B} = \frac{[A^-][H^+]}{[HA]} \cdot \frac{[HB]}{[B^-][H^+]} = \frac{1 \cdot 1}{10^{-2} \cdot 10^{-2}} = 10^4$$

$$\frac{ka_A}{ka_B} = 10^4 \quad -\log \frac{ka_A}{ka_B} = -4$$

$$-\log ka_A + \log ka_B = -4 \quad pka_B - pka_A = 4$$

$\Delta pka = 4$

C'est pour ça que lors du titrage de l'acide tartique  $HOOC - (CHOH)_2COOH$



Par  $NaOH$  on obtient un seul saut de pH

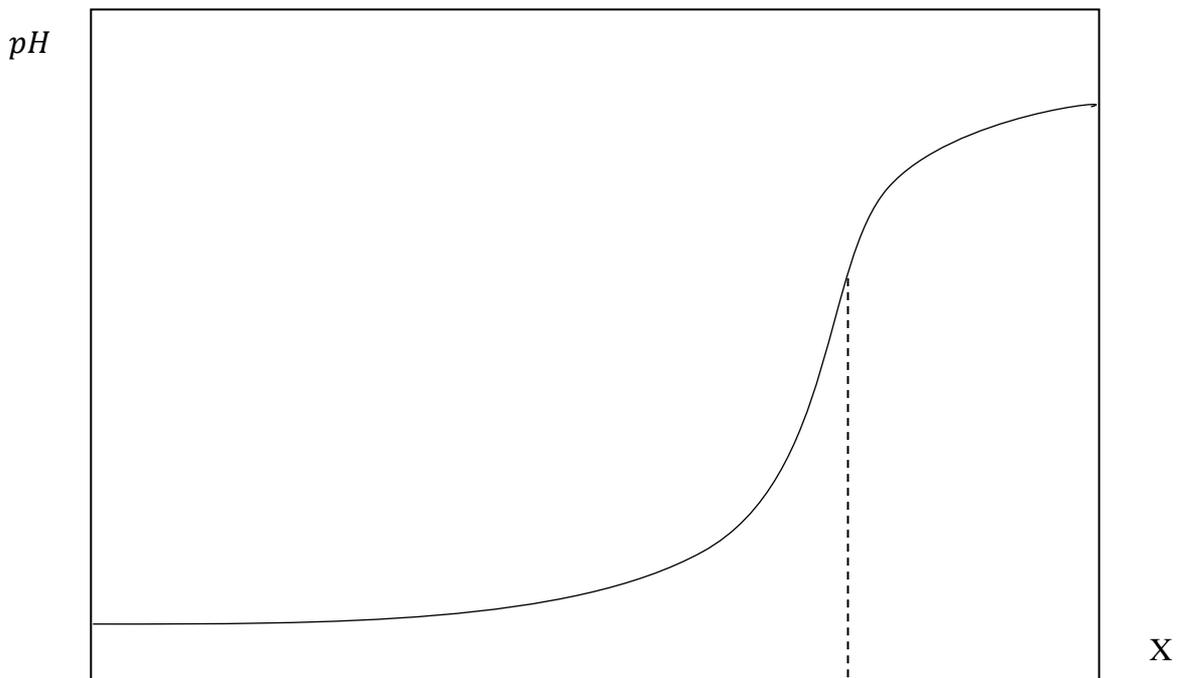


Figure 6 Simulation du titrage d'une solution de mélange d'acide tartique par une base forte

## 14. Les indicateurs colorés

Le point d'équivalence d'un titrage acido-basique correspond au point où le nombre de moles de  $OH^-$  est exactement égal au nombre de moles d'acide.

Il y a une autre méthode que celle de l'analyse d'une courbe de titrage pour déterminer le point d'équivalence d'un titrage. La technique de détection du volume exact de solution titrante déversée de la burette qui correspond au moment précis à partir duquel la réaction de neutralisation peut être considérée comme complète avec la solution de la solution titrée contenue dans l'erlenmeyer. L'une de ces techniques courantes de détection du point d'équivalence consiste à ajouter quelques gouttes d'un indicateur acido-basique à la solution d'acide avant de commencer le titrage.

### 14.1 Définition

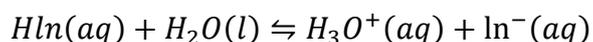
L'indicateur est en général un acide ou une base organique faible dont la couleur varie selon sa forme ionisée ou non ionisée.

### 14.2 Les propriétés des indicateurs acido-basiques

La couleur d'une solution contenant un indicateur dépend des proportions relatives de l'acide faible et de la base conjuguée qui, elles, dépendent du pH.

C'est ce changement de couleur de l'indicateur en fonction du pH qui est mis à profit pour pouvoir suivre le déroulement d'un titrage.

Les indicateurs ne changent pas tous de couleur au même pH ; il faut donc choisir l'indicateur approprié à un titrage particulier selon la nature de l'acide et de la base (s'ils sont forts ou faibles). Soit comme exemple d'indicateur un monoacide faible de formule générale  $Hln$  (Phénolphaléine) qui s'ionise ainsi en solution :



(Jaune)

(Rouge)

Si cet indicateur est dans un milieu suffisamment acide, selon le principe de Le Chatelier, l'équilibre se déplace vers la gauche ; la couleur prédominante de l'indicateur est donc celle de sa forme non ionisée ( $Hln$ ). Par contre, dans un milieu basique, l'équilibre se déplace vers la droite de sorte que la couleur de la base conjuguée ( $ln^-$ ) prédomine. En gros, on peut utiliser les rapports suivants entre les concentrations pour prédire la couleur de l'indicateur :

$$\frac{[Hln]}{[ln^-]} \geq 10 \text{ La couleur de l'acide } Hln \text{ prédomine}$$

$$\frac{[ln^-]}{[Hln]} \geq 10 \text{ La couleur de l'acide } ln^- \text{ prédomine}$$

Afin de déterminer à quel pH change un indicateur, on peut utiliser l'équation de Henderson-Hasselbalch puisque, au point de virage, les deux formes de l'indicateur (l'acide faible et la base conjuguée) coexistent. Pour que la couleur de la forme  $Hln$  prédomine, il faut, comme nous l'avons mentionné précédemment, que le rapport  $\frac{[Hln]}{[ln^-]}$  soit au moins de 10 : 1

L'équation devient alors

$$pH = pK_{Hln} + \log\left(\frac{[ln^-]}{[Hln]}\right) = pK_{Hln} + \log\left(\frac{1}{10}\right) = pK_{Hln} - 1$$

Si la couleur de la forme  $ln^-$  prédomine, le rapport  $\frac{[Hln]}{[ln^-]}$  est au moins de 1 :10 et on obtient l'équation suivante.

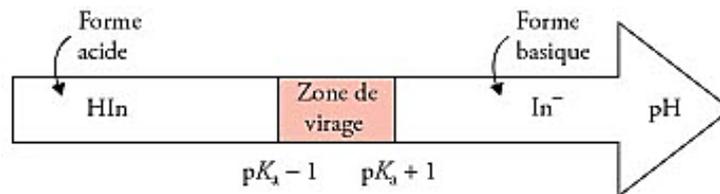
$$pH = pK_{Hln} + \log\left(\frac{[ln^-]}{[Hln]}\right) = pK_{Hln} + \log\left(\frac{10}{1}\right) = pK_{Hln} + 1$$

On en conclut donc que le changement de couleur des indicateurs s'effectue sur un intervalle d'environ 2 unités de pH, déterminé par l'équation suivante.

$$pH = pK_{Hln} \pm 1$$

La zone de pH qui s'étend de  $pK - 1$  à  $pK + 1$  constitue la zone de virage d'un indicateur.

Lorsque l'indicateur change de couleur, même dans un intervalle de pH, étant donné qu'une seule goutte de réactif (environ 0,05 ml) ajoutée en trop suffit pour produire ce changement, on dit qu'on est au point de virage, soit le changement de couleur qui correspond au point d'équivalence.



Zone de virage et couleurs de plusieurs indicateurs courants

Le  $pK_a$  de chaque indicateur correspond à la partie centrale de la zone de virage.

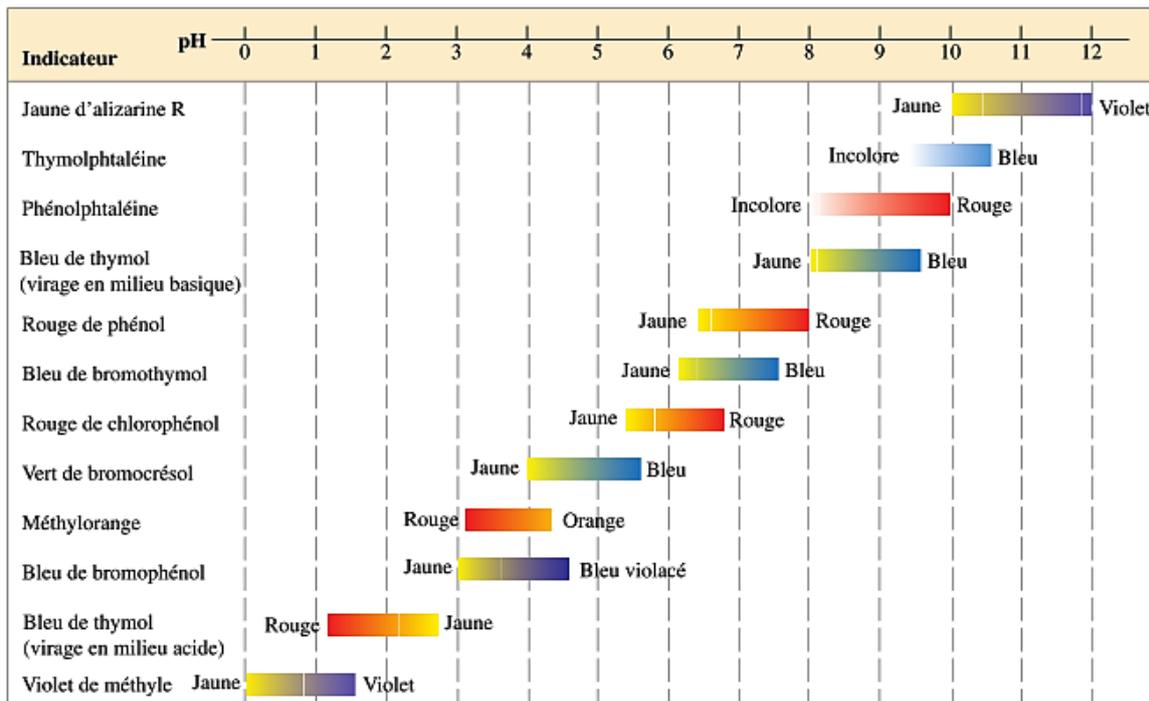


Figure 7 zones de virage des indicateurs acido-basiques courants

# CHAPITRE 03 :

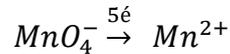
## OXYDO-

## REDUCTION

## 1. Rappel des définitions

### 1.1 Oxydant :

Un oxydant est un atome, une molécule ou un ion qui accepte des électrons



$MnO_4^-$ ,  $CrO_7^{2-}$  et  $Cl_2$  Sont des oxydants

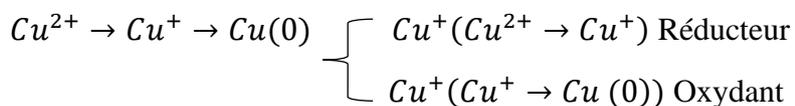
### 1.2 Réducteur :

Un réducteur est un atome, une molécule ou un ion qui donne des électrons



### 1.3 Ampholyte

L'ampholyte a les deux propriétés à la fois, c'est un oxydant et un réducteur en même temps

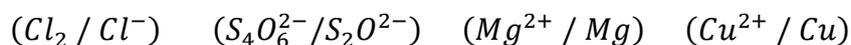


## 2. Notion de couple oxydo-réduction « oxydant-réducteur » (Ox/Red)

A chaque oxydant correspond un réducteur associé forment un couple (oxydant/réducteur)



### Exemples



## 3. Les réactions d'oxydoréduction

Les réactions dites d'oxydoréduction impliquent un transfert d'électrons d'un élément à un autre. Afin de mieux reconnaître les composés qui ont tendance à perdre des électrons et ceux qui ont plutôt tendance à en gagner, nous utiliserons la notion de nombre d'oxydation.

## 4. Les nombres d'oxydation

Les définitions des termes « oxydation » et « réduction » qui précèdent, c'est-à-dire respectivement une perte et un gain d'électrons, s'appliquent fort bien à la formation des composés ioniques tel  $MgO$ , mais moins bien à la formation du chlorure d'hydrogène  $HCl$  et du dioxyde de soufre  $SO_2$ :



Puisque  $HCl$  et  $SO_2$  ne sont pas des composés ioniques, mais des composés covalents, il n'y a pas de transfert réel d'électrons durant leur formation.

Néanmoins, les chimistes trouvent pratique de considérer leur formation comme des réactions d'oxydoréduction, car il a été montré expérimentalement qu'il y a transfert partiel d'électrons (de  $H$  à  $Cl$  dans  $HCl$  et de  $S$  à  $O$  dans  $SO_2$ ).



7. Dans leurs composés binaires (deux éléments) avec des métaux, les éléments du groupe VIIB ont un nombre d'oxydation de  $-1$ , ceux du groupe VIB, un nombre d'oxydation de  $-2$ , et ceux du groupe VB, un nombre d'oxydation de  $-3$ .

Exemples : Le nombre d'oxydation de  $Br$  est  $-1$  dans  $CaBr_2$ , celui de  $S$  est  $-2$  dans  $Na_2S$  et celui de  $N$  est  $-3$  dans  $Mg_3N_2$ .

### 5. L'équilibrage des équations d'oxydoréduction :

Il existe des techniques spéciales, dans le cas des réactions d'oxydoréduction, qui permettent de suivre le transfert d'électrons. La méthode des demi-réactions, aussi appelée « ions-électrons »

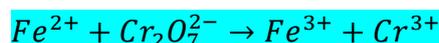
Dans cette méthode, on divise la réaction globale en deux demi-réactions : une d'oxydation et une de réduction.

On équilibre séparément les deux demi-réactions qu'on additionne ensuite pour obtenir l'équation globale équilibrée, mais généralement nous ne pouvons pas simplement additionner les deux. Nous devons nous assurer au préalable que le même nombre d'électrons est en jeu dans la demi-réaction d'oxydation et dans celle de réduction.

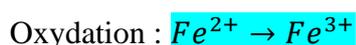
Soit le cas où l'on doit équilibrer l'équation de l'oxydation de  $Fe^{2+}$  en  $Fe^{3+}$  par l'ion dichromate  $Cr_2O_7^{2-}$  en milieu acide. L'ion  $Cr_2O_7^{2-}$  est réduit en ion  $Cr^{3+}$ . Voici les étapes qui permettent de résoudre ce problème.

La méthode utilisée pour équilibrer l'équation de la réaction entre  $Fe^{2+}$  et  $Cr^{3+}$  est résumée ci-dessous :

**Étape 1 :** écrire l'équation non équilibrée de la réaction sous forme ionique.

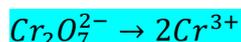


**Étape 2 :** séparer l'équation en deux demi-réactions.



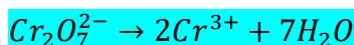
**Étape 3 :** équilibrer le nombre d'atomes autres que O et H dans chacune des demi-réactions.

La demi-réaction d'oxydation est déjà équilibrée dans le cas des atomes de  $Fe$ . Pour ce qui est de la demi-réaction de réduction, il faut multiplier par 2 l'ion  $Cr^{3+}$

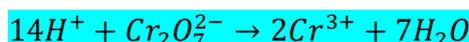


**Étape 4 :** dans le cas des réactions en milieu acide, ajouter  $H_2O$  pour équilibrer le nombre d'atomes de O et ajouter  $H^+$  pour équilibrer le nombre d'atomes de H.

Puisque la réaction a lieu en milieu acide, il faut ajouter sept molécules de  $H_2O$  du côté droit de la demi-réaction de réduction pour équilibrer le nombre d'atomes de O :



Pour équilibrer le nombre d'atomes de H, il faut 14 ions  $H^+$  du côté gauche :



**Étape 5 :** ajouter des électrons d'un côté de chaque demi-réaction pour équilibrer les charges.

Au besoin, égaliser le nombre d'électrons dans les deux demi-réactions en multipliant une des demi-réactions ou les deux par des coefficients appropriés.

Pour la demi-réaction d'oxydation, il faut écrire :



Un électron doit être ajouté du côté droit pour que la charge soit de 2+ de chaque côté.

Dans la demi-réaction de réduction, il y a 12 charges positives nettes du côté gauche et seulement 6 du côté droit. Il faut donc ajouter six électrons à gauche :

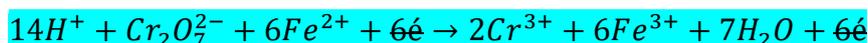


Pour égaliser le nombre d'électrons dans les deux demi-réactions, on multiplie par 6 la demi-réaction d'oxydation :

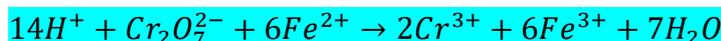


**Étape 6 :** additionner les deux demi-réactions et équilibrer l'équation finale par simplification. Les électrons des deux côtés doivent s'éliminer.

L'addition des deux demi-réactions donne :



Les électrons éliminés, il reste l'équation ionique nette équilibrée :



**Étape 7 :** vérifier que, de chaque côté de l'équation, il y a le même type et le même nombre d'atomes, ainsi que la même charge nette.

Cette dernière vérification indique que l'équation finale est équilibrée des points de vue atomique et électrique. Dans le cas d'une réaction en milieu basique, il faut d'abord équilibrer le nombre d'atomes « comme on le fait dans le cas d'un milieu acide (étape 4) » puis, pour chaque ion  $H$ , ajouter un ion  $OH^{-}$  des deux côtés de l'équation. Ensuite, si d'un côté de l'équation il y a des  $H^{+}$  et des  $OH^{-}$  qui apparaissent ensemble, on les combine pour obtenir des  $H_2O$ . L'exemple suivant illustre cette méthode.

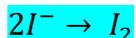
**Exemple :** l'oxydation de l'ion iodure ( $I^{-}$ ) par l'ion permanganate ( $MnO_4^{-}$ ) en milieu basique, pour donner de l'iode moléculaire ( $I_2$ ) et de l'oxyde de manganèse (IV) ( $MnO_2$ ).

**Étape 1 :** l'équation non équilibrée est :  $MnO_4^{-} + I^{-} \rightarrow MnO_2 + I_2$

**Étape 2 :** les deux demi-réactions sont :



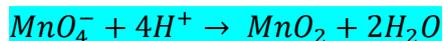
**Étape 3 :** pour équilibrer le nombre d'atomes de I dans la demi-réaction d'oxydation, nous écrivons :



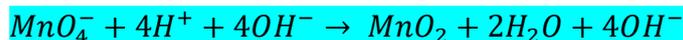
**Étape 4 :** dans la demi-réaction de réduction, pour équilibrer le nombre d'atomes de O, il faut ajouter deux molécules de  $H_2O$  à droite :



Pour équilibrer le nombre d'atomes de  $H$ , il faut ajouter quatre ions  $H^+$  à gauche :



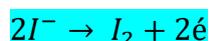
Puisque la réaction se produit en milieu basique et qu'il y a quatre ions  $H^+$ , il faut ajouter quatre ions  $OH^-$  des deux côtés de l'équation :



En combinant les ions  $H^+$  et  $OH^-$  pour former des molécules de  $H_2O$  et en soustrayant  $2H_2O$  de chaque côté, nous obtenons :



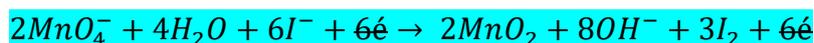
**Étape 5 :** il faut équilibrer les charges des deux demi-réactions :



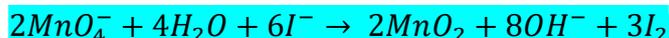
Pour égaliser le nombre d'électrons, il faut multiplier par 3 la demi-réaction d'oxydation et par 2 la demi-réaction de réduction :



**Étape 6 :** on additionne les deux demi-réactions pour obtenir :



Après élimination des électrons, nous obtenons :



**Étape 7 :** une vérification finale révèle que l'équation est équilibrée autant du point de vue atomique qu'électrique. La charge nette est égale à -8 de chaque côté de la flèche

## 6. Les piles électrochimiques

Une pile électrochimique est un dispositif qui permet d'obtenir du courant électrique grâce à une réaction chimique spontanée (Rédox).

Une pile est constituée de deux demi-piles reliée par une jonction électrochimique ou pont salin.

Une demi-pile est constituée d'un métal plongé dans une solution formée de ses ions.

La figure 8 représente deux demi-piles : l'une avec  $Zn(s)$  dans  $ZnSO_4(aq)$ , et l'autre,  $Cu(s)$  dans  $CuSO_4(aq)$ . Les solutions présentes dans les deux demi-piles sont reliées par un pont salin, un tube en U renversé contenant une solution saline, par exemple  $Na_2SO_4(aq)$ .

Des bouchons poreux placés aux extrémités du tube empêchent l'écoulement de la solution tout en permettant la migration des ions. Des fils métalliques relient les électrodes aux bornes d'un voltmètre. Ce dernier indique que les électrons circulent de façon continue de l'électrode de zinc à celle de cuivre. On peut expliquer le courant électrique observé comme suit.

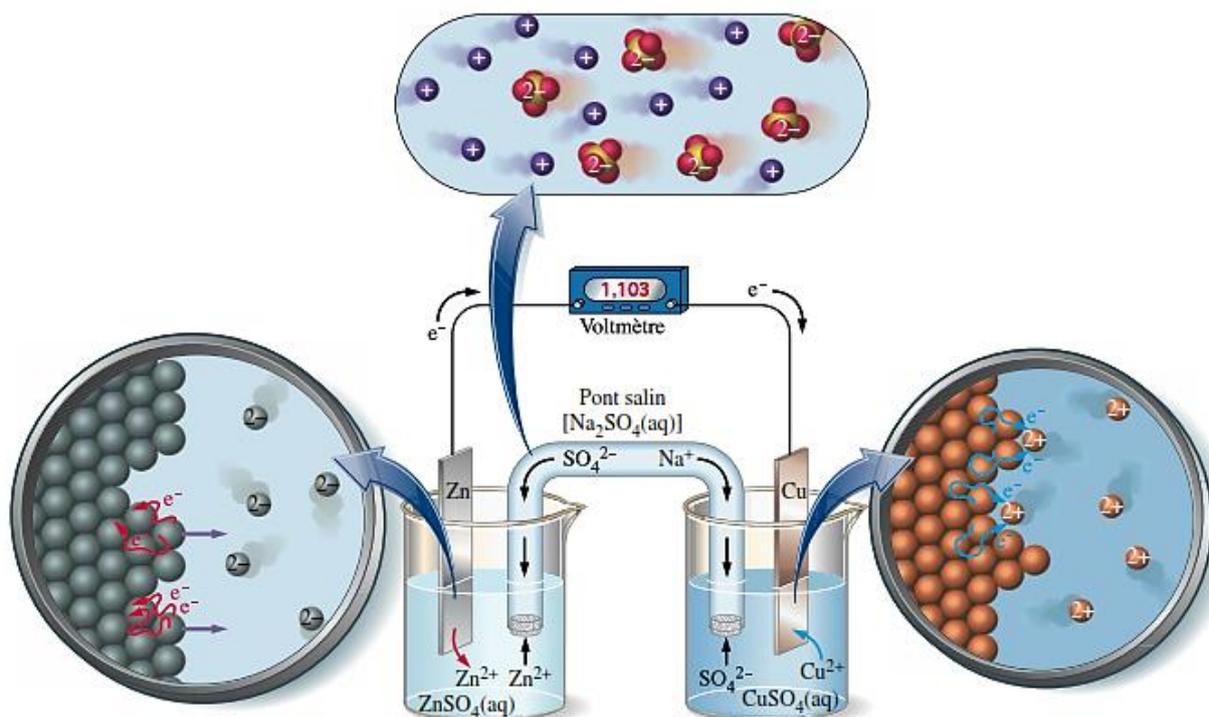
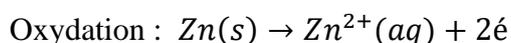
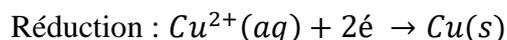


Figure 8 Pile électrochimique zinc-cuivre

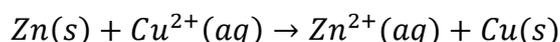
L'oxydation se produit à l'électrode de zinc. Les atomes de ce dernier perdent des électrons et passent en solution sous forme d'ions  $Zn^{2+}$



Les électrons cédés par les ions  $Zn^{2+}$  ne s'accumulent pas sur l'électrode ; ils circulent par l'intermédiaire de fils et du voltmètre vers l'électrode de cuivre. À l'électrode de cuivre, le flux d'électrons qui arrivent empêche toute tendance du cuivre à s'oxyder. Les ions  $Cu^{2+}$  provenant de  $CuSO_4(aq)$  gagnent plutôt des électrons à l'électrode de cuivre et sont ainsi réduits en atomes de cuivre.



Les demi-réactions aux électrodes donnent lieu à la réaction d'oxydoréduction ci-dessous.



Les ions se déplacent dans le pont salin pour assurer l'électroneutralité des deux compartiments de la pile.

#### Dans la demi-pile $Cu^{2+}/Cu$ :

Réduction des ions cuivre (II) en cuivre donc la concentration des ions  $Cu^{2+}$  diminue donc les ions  $Na^+$  se déplacent dans le pont salin vers le compartiment contenant le couple  $Cu^{2+}/Cu$  pour assurer l'électroneutralité de la solution.

**Dans la demi-pile  $Zn^{2+}/Zn$  :**

Oxydation du Zinc en ion  $Zn^{2+}$  donc la concentration des ions  $Zn^{2+}$  augmente donc les ions  $SO_4^-$  se déplacent dans le pont salin vers le compartiment contenant le couple  $Zn^{2+}/Zn$  pour assurer l'électroneutralité de la solution

**7. Grandeurs thermodynamique associés**

**7.1 Formule de NERNST et notion de potentiel normale**

Si dans une solution on met le couple (Ox/Red), si on plonge une électrode inattaquable dans la solution

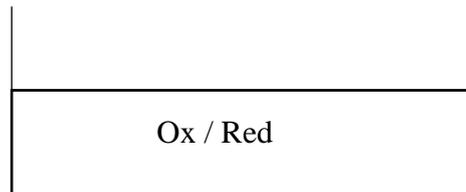
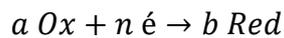
Cette électrode va avoir un potentiel qui NERNST à déterminé par la formule suivante

$$E = E_0 + \frac{0.06}{n} \log \frac{[Ox]^a}{[Red]^b}$$

Où :  $E$  = potentiel en volt (v)

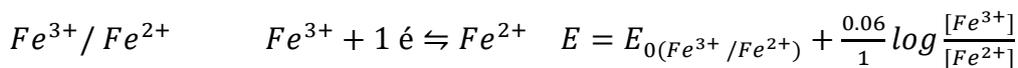
$E_0$  = Potentiel standard en volt (v) du couple ;  $c$ 'est une constante caractéristique du couple

[Ox] et [Red] : concentration de l'oxydant et de réducteur en mol/L

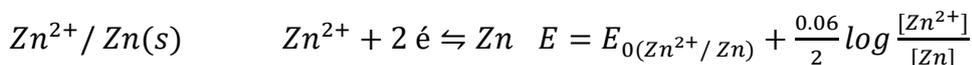


**En présence d'espèces dissoutes :**

Application directement



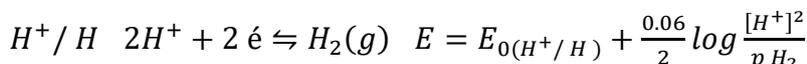
**En présence de solide :**



Dans le cas où l'une des espèces est sous forme solide l'activité de cette dernière est égale à l'unité

**En présence de gaz :**

Dans le cas d'une espèce à l'état gazeuse avec la solution on prend la pression partielle du gaz



**7.2 Détermination pratique du potentiel**

On utilise toujours la même référence

$$\Delta E = E_{\text{Ox/Red}} - E_{\text{H}^+/\text{H}} = E_{\text{Ox/Red}} \quad / (\text{H}^+ / \text{H}) \quad / p H_2 = 1 \text{ atm} \quad [\text{H}^+] = 1 \text{ mol.l}^{-1}$$

Si on prend les  $[\text{Ox}] = [\text{Red}] = 1 \text{ mol/l}$

$$\Delta E = E_{\text{Ox/Red}} = E_{\text{Ox/Red}}^0$$

Potentiels normaux de quelques couples

$$\text{F}_2/\text{F}^- \quad E^0 = 2,87 \text{ v} \quad \text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+} \quad E^0 = 1,51 \text{ v} \quad \ll \text{à } pH = 0 \gg$$

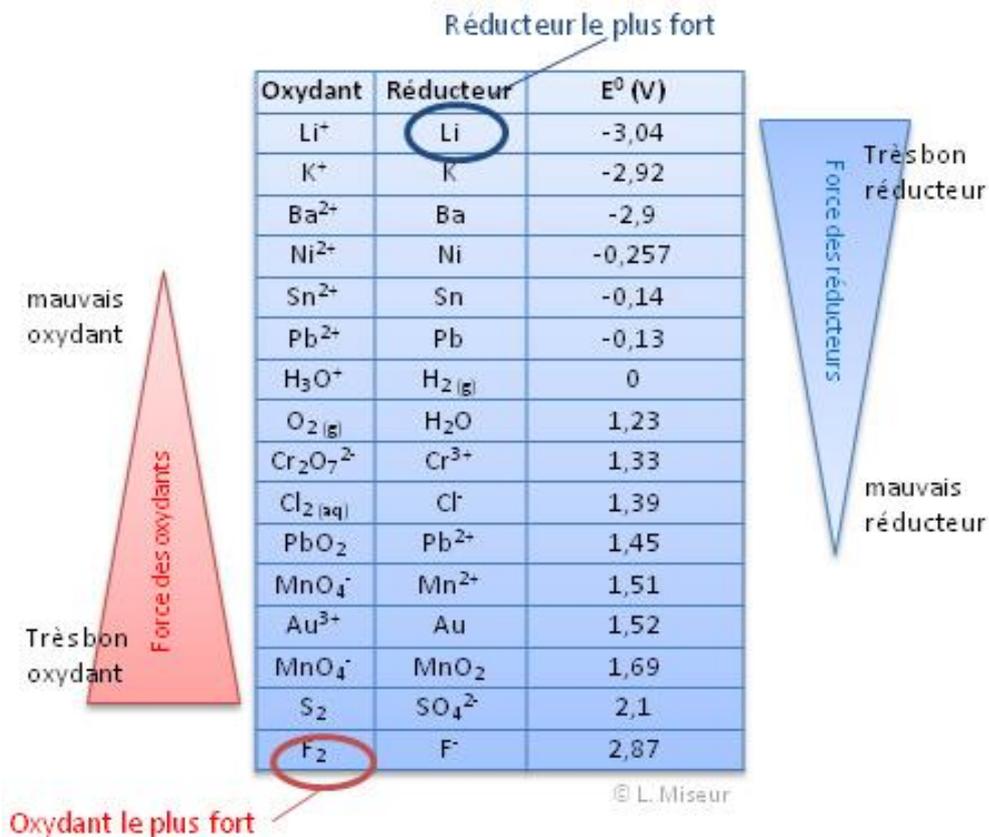
$$\text{O}_2/\text{H}_2\text{O} \quad E^0 = 1,23 \text{ v} \quad \text{Al}^{3+}/\text{Al} \quad E^0 = -1,68 \text{ v} \quad \ll \text{les } E^0 \text{ dépende du } pH \gg$$

**8. Force des oxydants et des réducteurs**

Plus le potentiel normal du couple élevé et plus l'oxydant est fort plus le potentiel est faible est plus le réducteur est fort.

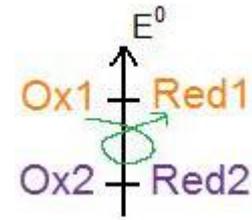
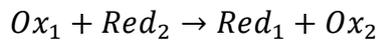
On peut classer les différents couples sur une même échelle de  $E^0$

Plus l'oxydant est fort plus le réducteur est faible



### 9. Prévion des réactions :

Un oxydant réagit avec un réducteur si le  $E^0$  de l'oxydant est plus grand que celui de réducteur, on peut appliquer la règle de gamma «  $\gamma$  »



#### a. Réactions particulières :

Dans certains cas d'un ampholyte peut réagit avec lui-même il est instable c'est une réaction de « *Dismutation* » c'est le cas de  $Cl_2$  dans les couples  $Cl(+V)/Cl_2/Cl(-I)$

#### Remarques sur les réactions « Rédox »

En générale ce sont des réactions lentes

Les réactions peuvent être accélérée par :

- L'élévation de température
- Le déplacement de l'équilibre (selon le principe de CHATELLIER)
- Utilisation des catalyseurs

### 10. Etude quantitative des réactions

Plus la différence de potentiel entre l'oxydant et le réducteur est grande et plus la réaction est quantitative

$$\uparrow \Delta E \rightarrow K \uparrow \quad K = \frac{\text{produit des produits}}{\text{produit des réactifs}} \quad \Delta E = \frac{0.06}{n_1 n_2} \log (K)$$

### 11. Détermination des potentiels

Suivant la nature de milieu, on applique la formule correspondante

#### 11.1 Cas d'un oxydant

Le potentiel est indéfini

#### 11.2 Cas d'un oxydant ou d'un réducteur du même couple

On applique directement la formule de NERNST

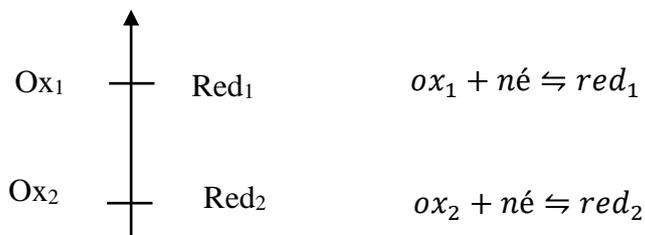
$$a Ox + n e \rightarrow b Red \quad E = E_0 + \frac{0.06}{n} \log \frac{[Ox]^a}{[Red]^b}$$

Si  $[Ox]$  ou  $[Red]$  solide  $a_{solide} = 1$

Cas de gaz : on utilise la pression partielle  $[Bar, atm]$

#### 11.3 Cas d'un oxydant et un réducteur de couple différents

Pour que le milieu soit stable c'est-à-dire  $Ox_2$  en présence de  $Red_1$  deux équilibres sont établis.



Le potentiel E est un potentiel commun qui peut être écrit soit à partir du couple 1 ou couple 2

$$\text{Couple 1 } E = E_1^0 + \frac{0.06}{n_1} \log \frac{[\text{Ox}_1]}{[\text{Red}_1]} \quad n_1 E = n_1 E_1^0 + 0,06 \log \frac{[\text{Ox}_1]}{[\text{Red}_1]}$$

$$\text{Couple 2 } E = E_2^0 + \frac{0.06}{n_2} \log \frac{[\text{Ox}_2]}{[\text{Red}_2]} \quad n_2 E = n_2 E_2^0 + 0,06 \log \frac{[\text{Ox}_2]}{[\text{Red}_2]}$$

En additionnant on a :

$$(n_1 + n_2)E = n_1 E_1^0 + n_2 E_2^0 + 0,06 \log \frac{[\text{Ox}_1][\text{Ox}_2]}{[\text{Red}_1][\text{Red}_2]}$$

$$E = \frac{n_1 E_1^0 + n_2 E_2^0}{(n_1 + n_2)} + \frac{0,06}{(n_1 + n_2)} \log \frac{[\text{Ox}_1][\text{Ox}_2]}{[\text{Red}_1][\text{Red}_2]}$$

#### 11.4 Cas ou les quantités sont équivalent

On détermine le rapport  $\frac{[\text{Ox}_1][\text{Ox}_2]}{[\text{Red}_1][\text{Red}_2]}$

La réaction est  $\text{Ox}_1 + n_1 \text{Red}_2 \rightarrow \text{Ox}_2 + n_2 \text{Red}_1$

$$\begin{array}{cccc}
 0 & 0 & n_1 C_0 & n_2 C_0 \\
 n_2 \varepsilon & n_1 \varepsilon & \approx & n_1 C_0 \quad n_2 C_0
 \end{array}$$

$$\frac{[\text{Ox}_1][\text{Ox}_2]}{[\text{Red}_1][\text{Red}_2]} = \frac{n_2 \varepsilon \cdot n_1 \varepsilon}{n_2 C_0 \cdot n_1 C_0} = 1$$

Si les concentrations de Ox et Red sont équivalents on aura

$$E = \frac{n_1 E_1^0 + n_2 E_2^0}{(n_1 + n_2)}$$

Si non il faut calculer le rapport  $\frac{[\text{Ox}_1][\text{Ox}_2]}{[\text{Red}_1][\text{Red}_2]}$

#### 11.5 Cas d'un ampholyte

On considère l'ampholyte B

- (1)  $A + \text{né} \rightleftharpoons B$  (B) est un réducteur
- (2)  $B + \text{né} \rightleftharpoons C$  (B) est un oxydant

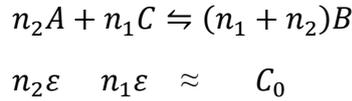
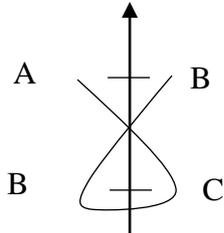
(B) va intervenir dans les deux équilibres par conséquent on peut écrire le potentiel par les deux équilibres

$$\begin{aligned}
 E &= E_1^0 + \frac{0.06}{n_1} \log \frac{[A]}{[B]} & n_1 E &= n_1 E_1^0 + 0,06 \log \frac{[A]}{[B]} \\
 &= E_2^0 + \frac{0.06}{n_2} \log \frac{[B]}{[C]} & n_2 E &= n_2 E_2^0 + 0,06 \log \frac{[B]}{[C]}
 \end{aligned}$$

En additionnant on a :

$$(n_1 + n_2)E = n_1E_1^0 + n_2E_1^0 + 0,06 \log \frac{[A]}{[C]}$$

Détermination du rapport  $\frac{[A]}{[C]}$



$$\frac{[A]}{[C]} = \frac{n_2\varepsilon}{n_1\varepsilon} = \frac{n_2}{n_1} = \frac{\text{nombre d'électrons acceptés}}{\text{nombre d'électrons cédés}}$$

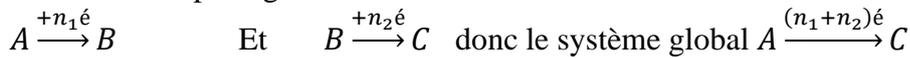
$$E = \frac{n_1E_1^0 + n_2E_1^0}{(n_1 + n_2)} + \frac{0,06}{(n_1 + n_2)} \log \frac{\text{nombre d'électrons acceptés}}{\text{nombre d'électrons cédés}}$$

Si  $n_1 = n_2$

$$E = \frac{n_1E_1^0 + n_2E_1^0}{(n_1 + n_2)}$$

### 11.6 Cas d'un système global

Le système global est le passage du degré d'oxydation le plus inférieur au degré maximal directement « passage de A à C directement »



Connaissant les potentiels normaux A/B et B/C on peut déterminer  $E_{A/C}^0$

$$A/B \quad E = E_{A/B}^0 + \frac{0,06}{n_1} \log \frac{[A]}{[B]}$$

$$B/C \quad E = E_{B/C}^0 + \frac{0,06}{n_2} \log \frac{[B]}{[C]}$$

$$A/C \quad E = E_{A/C}^0 + \frac{0,06}{n_1+n_2} \log \frac{[A]}{[C]} = \frac{n_1E_1^0+n_2E_1^0}{(n_1+n_2)} + \frac{0,06}{(n_1+n_2)} \log \frac{[A]}{[C]}$$

$$E_{A/C}^0 = \frac{n_1E_1^0+n_2E_1^0}{(n_1+n_2)} \quad \text{Donc} \quad E_G^0 = \frac{n_1E_1^0+n_2E_1^0}{(n_1+n_2)}$$

### 11.7 Mélange d'oxydants et des réducteurs

Il faut voir s'il y a une réaction on revient à l'un des cas précédents

- ✓ Pour plusieurs oxydants le plus fort fixe le potentiel
- ✓ Pour plusieurs réducteurs le plus fort fixe le potentiel

## 12. Utilisation des réactions oxydo-réductions dans le titrage

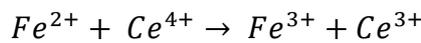
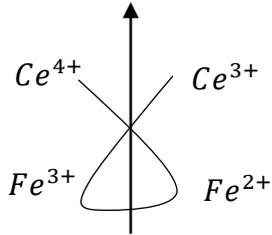
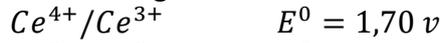
A un réducteur  $Red_2$  on ajoute l'oxydant  $Ox_1$  ( $E_{Ox_1/Red_1}^0 > E_{Ox_2/Red_2}^0$ )

On ajoute une concentration  $C_0x$  ou  $C_0$  est la concentration initiale de  $Red_2$  et  $x$  c'est le rapport entre le titrant et  $Red_2$

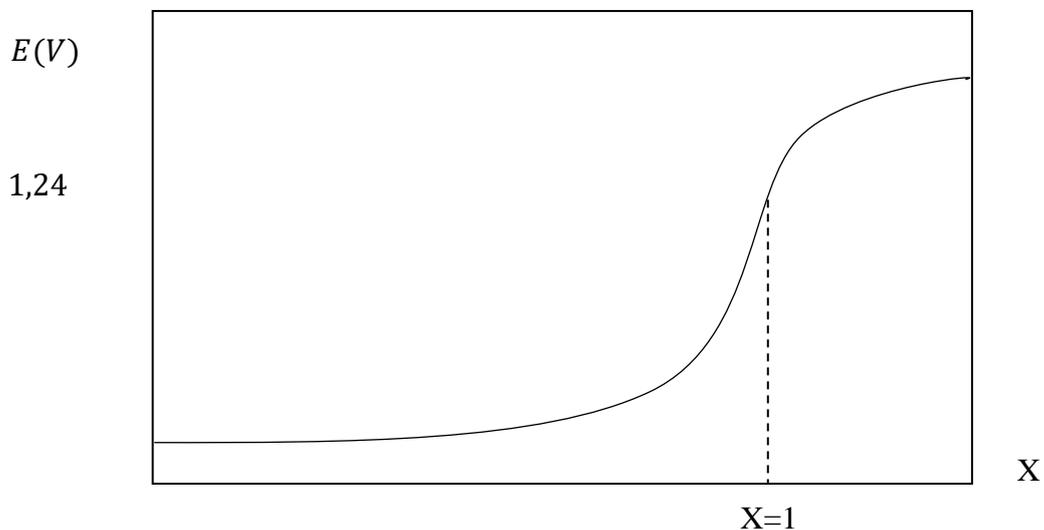
$$x = \frac{\text{quantité de titrant}}{\text{concentration initial } C_0}$$

Exemple

Soit le titrage d'une solution de  $Fe^{2+}$  0.01 M par  $Ce^{4+}$



$x$	$Fe^{2+}$	$+$	$Ce^{4+}$	$\rightarrow$	$Fe^{3+}$	$+$	$Ce^{3+}$	Nature de milieu	$E(V)$
0	1		-		-		-	Réducteur seul	<i>indifini</i>
<1	$0,1(1-x)$		-		$0,1x$		$0,1x$	<i>Ox/Red</i> De même couple	$E = E^0 + \frac{0,06}{n} \log \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]}$ $E = 0,78 + \frac{0,06}{n} \log \frac{x}{1-x}$
=1	-		-		0,1		0,1	<i>Ox/Red</i> Pas du même couple	$E = \frac{0,78 + 1,70}{2} = 1,24$
>1	-		$0,1(x-1)$		0,1		0,1	<i>Ox/Red</i> De même couple	$E = E^0 + \frac{0,06}{n} \log \frac{[Ce^{4+}]}{[Ce^{3+}]}$ $E = 1,70 + \frac{0,06}{n} \log \frac{x-1}{1}$



## Formules de détermination des potentiels

Solution aqueuse	Formule du potentiel	Observations
Oxydants ou réducteurs seuls	Potentiel indéfini	
Oxydant et réducteur du même couple	$a Ox + n e \rightarrow b Red$ $E = E_0 + \frac{0,06}{n} \log \frac{[Ox]^a}{[Red]^b}$	L'activité de la phase solide est égale à l'unité  Pour les gaz peu solubles, on prend la pression partielle exprimée en bars
Oxydant et réducteur de couples différents	$E = \frac{n_1 E_1^0 + n_2 E_2^0}{(n_1 + n_2)} + \frac{0,06}{(n_1 + n_2)} \log \frac{[Ox_1][Ox_2]}{[Red_1][Red_2]}$ A quantités équivalentes $E = \frac{n_1 E_1^0 + n_2 E_2^0}{(n_1 + n_2)}$	
Ampholyte	$E = \frac{n_1 E_1^0 + n_2 E_2^0}{(n_1 + n_2)} + \frac{0,06}{(n_1 + n_2)} \log \frac{\text{nombre d'électrons acceptés}}{\text{nombre d'électrons cédés}}$ Si $n_1 = n_2$ $E = \frac{n_1 E_1^0 + n_2 E_2^0}{(n_1 + n_2)}$	
Système global	$E = \frac{n_1 E_1^0 + n_2 E_2^0}{(n_1 + n_2)} + \frac{0,06}{(n_1 + n_2)} \log \frac{[A]}{[C]}$ Si $[A] = [C]$ $E = \frac{n_1 E_1^0 + n_2 E_2^0}{(n_1 + n_2)}$	
Mélange d'oxydants et de réducteurs	Après d'éventuelles réactions, on revient à un des cas précédents.  Les plus forts fixent le potentiel	Voir s'il y a réactions

Les potentiels sont exprimés en volts.

# CHAPITRE 04 :

# SOLUBILITE

### 1. Définition de solubilité

La solubilité du soluté, est la quantité maximale du soluté qui se dissout dans une certaine quantité de solvant à une température donnée. La plupart des composés ioniques sont des électrolytes forts, mais ils ne sont pas solubles au même degré : certains sont totalement solubles tandis que d'autres ne le sont que légèrement.

Une fois que l'équilibre dynamique entre le soluté non dissous et la solution est atteint, cette dernière devient saturée. La concentration de la solution saturée représente la solubilité du soluté. La solubilité de  $NaCl$  dans l'eau à  $20\text{ }^{\circ}C$  est de 36 g de  $NaCl/100\text{ g}$  de  $H_2O$ . Par contre, une solution contenant moins de soluté et qui peut être maintenue en équilibre est insaturée. À  $20\text{ }^{\circ}C$ , une solution de 24 g de  $NaCl/100\text{ g}$  de  $H_2O$  est insaturée, tout comme celle qui ne contient que 32 g de  $NaCl/100\text{ g}$  de  $H_2O$ .

### 2. La solubilité des composés ioniques usuels dans l'eau à $25\text{ }^{\circ}C$

D'une façon générale en milieu aqueux, on peut distinguer comment un composé donné se comportera dans un milieu aqueux sont résumés dans le tableau suivant

Tableau 1 solubilité des composés ioniques usuels

Composés solubles	Exceptions
Les composés des métaux alcalins ( $Li^+$ , $Na^+$ , $K^+$ , $Rb^+$ , $Cs^+$ ) et de l'ion d'ammonium $NH_4^+$	
Les nitrates ( $NO_3^-$ ) les acétates ( $CH_3COO^-$ ) les hydrogénocarbonates ( $HCO_3^-$ ) et les chlorates ( $ClO_3^-$ )	
Les halogénures ( $Cl^-$ , $Br^-$ , $I^-$ )	Les halogénures de ( $Ag^+$ , $Hg_2^{2+}$ , $Pb^{2+}$ )
Composés insolubles	Exceptions
Les carbonates ( $CO_3^{2-}$ ) les phosphates ( $PO_4^{3-}$ ) les chromates ( $Cr_2O_7^{2-}$ ) et les sulfures ( $S^{2-}$ )	Les composés contenant des ions de métaux alcalins et l'ion ammonium. Les sulfures de métaux alcalins et alcalino-terreux sont solubles.
Les hydroxydes ( $OH^-$ )	Les composés contenant des ions de métaux alcalins et l'ion $Ba^{2+}$

### 3. Influence de température et représentation graphique

Un graphique de la solubilité en fonction de la température est appelé une courbe de solubilité. La figure suivante montre les courbes de solubilité de plusieurs composés ioniques dans l'eau ; l'unité utilisée est grammes de soluté/100 grammes d'eau.

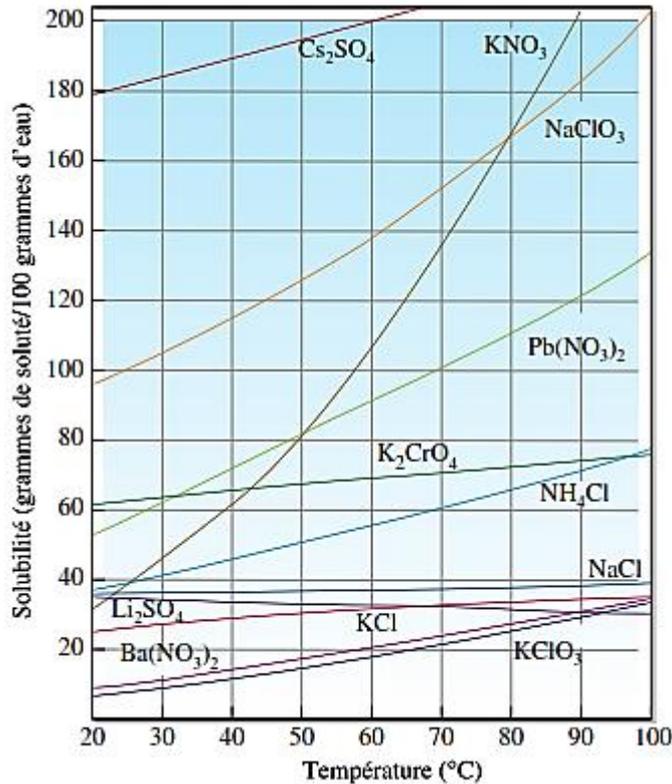


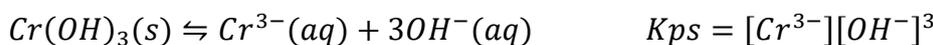
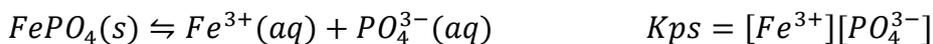
Figure 9 L'influence de la température sur la solubilité "présentation graphique"

#### 4. Le produit de solubilité $K_{ps}$

La constante du produit de solubilité, ou plus simplement le produit de solubilité ( $K_{ps}$ ), est le produit des concentrations en moles par litre ( $mol/L$ ) des ions qui participent à un équilibre de solubilité, chacune étant élevée à une puissance égale au coefficient stœchiométrique de cet ion dans l'équation chimique de l'équilibre. Comme les autres constantes d'équilibre,  $K_{ps}$  dépend de la température.

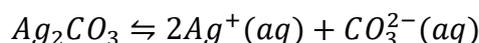


Exemple :



Exemple de calcul :

À 20 °C, une solution aqueuse saturée de carbonate d'argent contient 32 mg de  $Ag_2CO_3$  par litre de solution. Calculez la valeur de  $K_{ps}$  de  $Ag_2CO_3$  à 20 °C.



Nous voyons qu'il y a 2 mol de  $Ag^{+}$  et 1 mol de  $CO_3^{2-}$  en solution pour 1 mol de  $Ag_2CO_3$  dissous, ce qui donne les facteurs de conversion dans les relations suivantes.

$$[Ag^{+}] = \frac{32 \text{ mg de } Ag_2CO_3}{L} \times \frac{1 \text{ g de } Ag_2CO_3}{1000 \text{ mg de } Ag_2CO_3} \times \frac{1 \text{ mol de } Ag_2CO_3}{275,8 \text{ g de } Ag_2CO_3} \times \frac{2 \text{ mol de } Ag^{+}}{1 \text{ mol de } Ag_2CO_3}$$

$$[Ag^+] = 2,32 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

$$[CO_3^{2-}] = \frac{32 \text{ mg de } Ag_2CO_3}{L} \times \frac{1 \text{ g de } Ag_2CO_3}{1000 \text{ mg de } Ag_2CO_3} \times \frac{1 \text{ mol de } Ag_2CO_3}{275,8 \text{ g de } Ag_2CO_3} \times \frac{1 \text{ mol de } CO_3^{2-}}{1 \text{ mol de } Ag_2CO_3}$$

$$[CO_3^{2-}] = 1,16 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

Nous pouvons alors écrire l'expression de  $K_{ps}$  de  $Ag_2CO_3$  et substituer les valeurs des concentrations des ions à l'équilibre.

$$K_{ps} = [Ag^+]^2[CO_3^{2-}] = (2,32 \times 10^{-4})^2(1,16 \times 10^{-4}) = 6,24 \times 10^{-12}$$

### 5. La relation entre $K_{ps}$ et solubilité

Le terme « produit de solubilité » indique qu'il existe une relation entre  $K_{ps}$  et la solubilité d'un soluté ionique.

À l'instar des autres calculs d'équilibre, ceux qui ont trait à l'équilibre de solubilité ont deux applications principales : soit la détermination d'une valeur de  $K_{ps}$  à partir de données expérimentales, soit le calcul des concentrations à l'équilibre quand une valeur de  $K_{ps}$  est connue.

Exemple :

À partir de la valeur de  $K_{ps}$  du sulfate d'argent, calculez sa solubilité.



L'équation montre que, si 1 mol de  $Ag_2SO_4(s)$  se dissout, il se forme 1 mol de  $SO_4^{2-}$  et 2 mol de  $Ag^+$  dans la solution. Soit  $s$  le nombre de moles de  $Ag_2SO_4$  dissous par litre de solution ; les concentrations des ions s'expriment alors comme suit.

$$[SO_4^{2-}] = s \quad [Ag^+] = 2s$$

Ces concentrations doivent satisfaire à l'expression de  $K_{ps}$ .

$$K_{ps} = [SO_4^{2-}][Ag^+]^2 \Rightarrow 1,4 \times 10^{-5} = (2s)^2(s) = 4s^3$$

$$s^3 = \frac{1,4 \times 10^{-5}}{4} = 3,5 \times 10^{-6} \Rightarrow s = \sqrt[3]{3,5 \times 10^{-6}} = 1,5 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$

### 6. Conditions de précipitation et non précipitation

On utilise «  $Q$  », le produit ionique, pour représenter le produit des concentrations molaires des ions, chacune de ces concentrations étant élevée à la puissance équivalant à son coefficient stœchiométrique. Alors, dans le cas d'une solution aqueuse contenant des ions  $Ag^+$  et  $Cl^-$ , à  $25^\circ C$  :

$$Q = [Ag^+]_0[Cl^-]_0$$

L'indice 0 indique qu'il s'agit de concentrations initiales qui ne sont pas nécessairement égales aux concentrations à l'équilibre. Les relations possibles entre  $Q$  et  $K_{ps}$  sont :

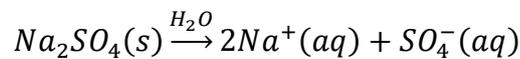
Si  $Q < Kps \Rightarrow [Ag^+]_0[Cl^-]_0 < 1,6 \times 10^{-10}$  Solution insaturée : il n'y aura pas de précipitation

Si  $Q = Kps \Rightarrow [Ag^+]_0[Cl^-]_0 = 1,6 \times 10^{-10}$  Solution saturée : il n'y aura pas de précipitation (on est à la limite de la solubilité)

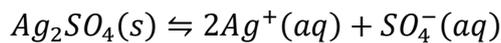
Si  $Q > Kps \Rightarrow [Ag^+]_0[Cl^-]_0 > 1,6 \times 10^{-10}$  Solution sursaturée : il y aura précipitation de  $AgCl$  jusqu'à ce que le produit ionique soit égal à  $1,6 \times 10^{-10}$

### 7. L'effet d'ion commun sur les équilibres de solubilité

La solubilité d'un composé peut être modifiée par la présence d'un ion commun. Par exemple, on peut ajouter du sulfate de sodium,  $Na_2SO_4$  (sel soluble), à une solution saturée de sulfate d'argent,  $Ag_2SO_4$  (sel peu soluble). L'ion sulfate provenant du sulfate de sodium



L'augmentation de  $[SO_4^{2-}]$  perturbe l'équilibre de solubilité du sulfate d'argent.



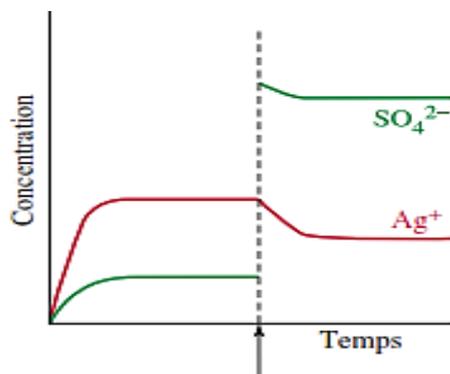
La perturbation est réduite au minimum par le déplacement de l'équilibre vers la gauche. Pour établir un nouvel équilibre, plusieurs phénomènes se produisent :

- $Ag_2SO_4(s)$  précipite.
- est inférieure à sa valeur dans l'équilibre initial.
- $[SO_4^{2-}]$  est supérieure à sa valeur dans l'équilibre initial.

L'accroissement de  $[SO_4^{2-}]$  va rendre le produit ionique supérieur au produit de solubilité :

$$Q = [Ag^+]^2[SO_4^{2-}] > Kps$$

. L'ajout d'un ion déjà présent dans la solution (ion commun) se solde donc par une diminution de la solubilité du composé ionique  $Ag_2SO_4$  en solution.



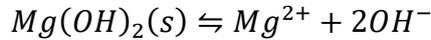
Et on peut résumer l'effet d'ion commun sur un équilibre de solubilité par l'énoncé suivant.

La solubilité d'un composé ionique peu soluble est abaissée quand on ajoute à la solution un second soluté qui fournit un ion commun.

Figure 10 Addition de sulfate de sodium à un mélange à l'équilibre

### 8. Influence du $pH$ de la solution sur la solubilité

Le  $pH$  peut faire varier la solubilité d'un grand nombre de composés. Par exemple, voici le cas de l'hydroxyde de magnésium :



Quand on ajoute des ions  $OH^{-}$  le  $pH$  augmente, et l'équilibre se déplace vers la gauche (c'est encore un effet d'ion commun, en accord avec le principe de Le Chatelier), ce qui rend le  $Mg(OH)_2$  moins soluble. Par contre, quand on ajoute des ions  $H_3O^{+}$  le  $pH$  diminue, et l'équilibre se déplace cette fois vers la droite, ce qui correspond à une augmentation de la solubilité du  $Mg(OH)_2$ . On peut donc parvenir ainsi à dissoudre des bases ou des acides normalement insolubles en ajustant correctement le  $pH$ . Les bases insolubles ont tendance à se dissoudre en milieu acide, et les acides insolubles ont tendance à se dissoudre en milieu basique.

Voici, de manière quantitative, comment le  $pH$  influe sur la solubilité du  $Mg(OH)_2$ . On calcule d'abord le  $pH$  d'une solution saturée de  $Mg(OH)_2$  :

$$K_{ps} = [Mg^{2+}][OH^{-}]^2 = 1,2 \times 10^{-11} \text{ mol/L}$$

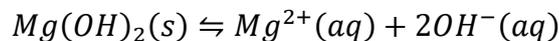
$$K_{ps} = (s)(2s)^2 \Rightarrow K_{ps} = 4(s)^3 \Rightarrow 1,2 \times 10^{-11} = 4s^3$$

$$s^3 = 3 \times 10^{-12} \Rightarrow s = 1,4 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

On a donc, à l'équilibre :

$$[OH^{-}] = 2 \times 1,4 \times 10^{-4} \text{ mol/L} \Rightarrow pOH = -\log(2,8 \times 10^{-4}) = 3,55 \Rightarrow pH = 14 - 3,55 \quad \text{Donc} \quad pH = 10,45$$

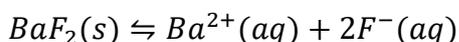
Dans un milieu où le  $pH$  est inférieur à 10,45, la solubilité de  $Mg(OH)_2$  augmente. Un  $pH$  plus bas veut dire que  $[H_3O^{+}]$  augmente, donc que  $[OH^{-}]$  diminue, comme on peut le prédire d'après  $K_{eau} = [H_3O^{+}][OH^{-}]$ . En conséquence  $[Mg^{2+}]$  augmente pour établir un nouvel état d'équilibre, ce qui correspond à une augmentation de solubilité. On peut résumer ainsi le phénomène de la dissolution en présence d'une augmentation d'ions  $[H_3O^{+}]$



Équation globale :  $Mg(OH)_2(s) + 2H_3O^{+}(aq) \rightleftharpoons Mg^{2+}(aq) + 4H_2O(l)$

Si le  $pH$  du milieu était supérieur à 10,45,  $[OH^{-}]$  serait plus grande, et la solubilité de  $Mg(OH)_2$  diminuerait par l'effet de l'ion commun  $[OH^{-}]$ .

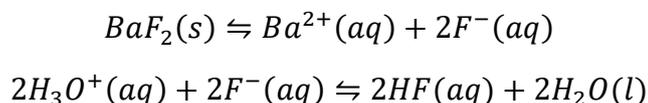
Le  $pH$  influe aussi sur la solubilité de sels constitués d'un anion basique. Par exemple, l'équilibre de solubilité pour  $BaF_2$  est :



$$K_{ps} = [Ba^{2+}][F^{-}]^2$$

En milieu acide, la forte concentration de  $[H_3O^+]$  va faire en sorte de déplacer l'équilibre suivant de la gauche vers la droite :  $H_3O^+(aq) + F^-(aq) \rightleftharpoons HF(aq) + H_2O(l)$

Quand  $[F^-]$  diminue,  $[Ba^{2+}]$  doit augmenter pour établir un nouvel état d'équilibre, ce qui fait augmenter la quantité de  $BaF_2$  dissoute. On peut résumer ainsi le phénomène de la dissolution et de l'influence du  $pH$  sur la solubilité du  $BaF_2$  :



Équation globale :  $BaF_2(s) + 2H_3O^+(aq) \rightleftharpoons 2HF(aq) + Ba^{2+}(aq) + 4H_2O(l)$

Le  $pH$  n'a pas d'effet sur la solubilité des sels dont les anions ne s'hydrolysent pas.

### 9. Influence de la complexation

On peut définir un ion complexe comme un ion contenant un cation métallique central lié à un ou à plusieurs ions ou molécules. Appelés ligands « Espèce (atome, molécule, anion) liée au cation central métallique d'un ion complexe ».

En résumé, dans la formation d'ions complexes, l'atome métallique central, un acide de Lewis, accepte des doublets d'électrons provenant des ligands, qui sont des bases de Lewis. Les ligands et l'atome métallique central sont unis par des liaisons covalentes de coordinence.

Les métaux de transition ont particulièrement tendance à former des ions complexes.

Le sulfate de cuivre (II) ( $CuSO_4$ ) se dissout dans l'eau pour former une solution bleue.

Ce sont les ions cuivre (II) hydratés qui sont responsables de cette couleur ; beaucoup d'autres sulfates ( $Na_2SO_4$ , par exemple) sont incolores. L'ajout de quelques gouttes d'une solution d'ammoniac concentrée à une solution de  $CuSO_4$  provoque la formation d'un précipité bleu clair d'hydroxyde de cuivre (II) :  $Cu^{2+} + 2H_2O \rightleftharpoons Cu(OH)_2$

Où les ions  $OH^-$  sont fournis par la solution d'ammoniac. S'il y a ajout d'un excès de  $NH_3$ , le précipité bleu se dissout à nouveau pour former une solution bleu foncé : la couleur est due, cette fois, à la formation de l'ion complexe  $Cu(NH_3)_4$

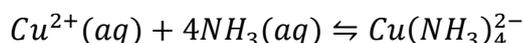


La formation de l'ion complexe  $Cu(NH_3)_4^{2+}$  augmente donc la solubilité de  $Cu(OH)_2$

La constante de formation  $K_f$  (aussi appelée constante de stabilité ou constante de complexation) exprime la tendance d'un ion métallique à former un ion complexe particulier ; cette constante est la constante d'équilibre pour la formation d'un ion complexe.

Plus la valeur de  $K_f$  est grande, plus l'ion complexe est stable.

On peut exprimer la formation de l'ion  $Cu(NH_3)_4^{2+}$



Pour laquelle la constante de formation est :

$$Kf = \frac{[Cu(NH_3)_4^{2+}]}{[Cu^{2+}][NH_3]^4}$$

$$Kf = 5 \times 10^{13}$$

Dans ce cas, la très grande valeur de  $Kf$  traduit la grande stabilité de l'ion complexe en solution et explique la très faible concentration d'ions cuivre (II).

Exemple

Par addition d'une base forte dans une solution d'ions  $Al^{3+}$  il se forme tout d'abord un précipité de  $Al(OH)_3$  qui se redissout dans un excès d'ions hydroxydes ( $OH^-$ ) en formant le complexe  $Al(OH)_4^-$

1. Calculer les constantes des réactions suivantes :

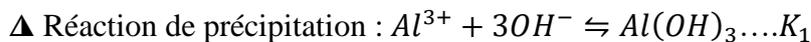


On donne :  $Kps(Al(OH)_3) = 10^{-32}$      $Kf = 10^{35}$

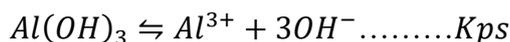
2. Quelles sont les valeurs de  $pH$  de début et de fin de précipitation lorsque le  $pH$  d'une solution contenant initialement  $10^{-3} \text{ mol/L}$
3. En déduire le domaine de prédominance des ions  $Al^{3+}$  et  $Al(OH)_4^-$  ainsi que le domaine d'existence du précipité  $Al(OH)_3$

Réponse

Calcul des constantes des réactions :



$$K_1 = \frac{1}{Kps} = 10^{-32}$$



Équation globale :  $Al(OH)_3 + OH^- \rightleftharpoons Al(OH)_4^-$   
 Réaction quasi-totale dans le sens direct c'est à dire formation du complexe.

$$K_2 = Kps \times Kf = 10^3$$

$pH_{dissociation}$  du début de précipitation :

Le début du précipité si  $Q \leq Kps$

$$K_{ps} \leq [Al^{3+}][OH^-]^3 \Rightarrow [OH^-] \geq \sqrt[3]{\frac{K_{ps}}{[Al^{3+}]}}$$

$$[OH^-] \geq 2,15 \times 10^{-10} \text{ mol/L} \Rightarrow pH_{dissociation} \leq 4,33$$

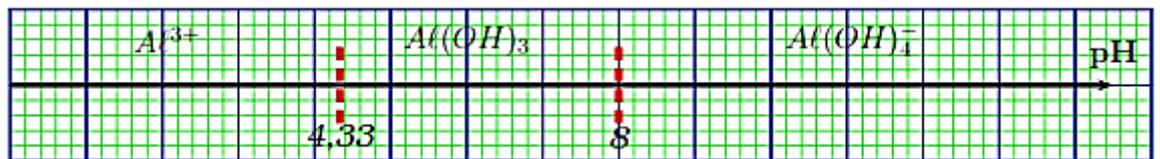
$pH_{formation}$  du fin de précipitation :

La disparition du précipité si  $Q = K_2$

$$K_2 = \frac{[Al(OH)_4^-]}{[OH^-]} \Rightarrow [OH^-] = \frac{[Al(OH)_4^-]}{K_2} = 10^{-6} \text{ mol/L}$$

Il en résulte que  $pH_{formation} = 8$

Domaines de prédominance et d'existence :



Donc la solubilité augmente avec la complexation

# CHAPITRE 05 : LES COMPLEXES

## 1. Définitions

On appelle “complexe” le composé formé par l'association d'un cation métallique avec des molécules ou des ions susceptibles de fournir un doublet électronique au cation ; ces donneurs de doublet sont appelés ligands.

Les cations formant des complexes sont souvent des métaux de transition, c'est à dire des éléments possédant des électrons décrits par des orbitales de type « d »,

Par exemple *Cu*, *Ag*, *Fe*, *Cr*, *Pt*, etc..., ou des éléments situés juste après les éléments de transition dans la classification périodique des éléments comme *Al*, *Sn*, *Pb*, etc...

### Les ligands :

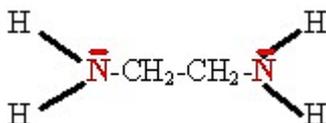
Les ligands sont de différents types ; parmi les plus courants on trouve des molécules comme l'eau  $H_2O$  ou l'ammoniac  $NH_3$  ou des anions comme les chlorures  $Cl^-$ , les cyanures  $CN^-$ , les hydroxydes  $OH^-$  et bien d'autres.

Certains ligands peuvent fournir plusieurs doublets électroniques : il s'agit alors de molécules assez volumineuses qui possèdent bien sûr plusieurs doublets électroniques non liants : il faut que ces doublets soient suffisamment éloignés les uns des autres pour que la molécule donneuse de doublets puisse s'entourer autour du cation métallique un peu comme une pieuvre étendant ses tentacules... un ligand de ce type est appelé *polydentate*.

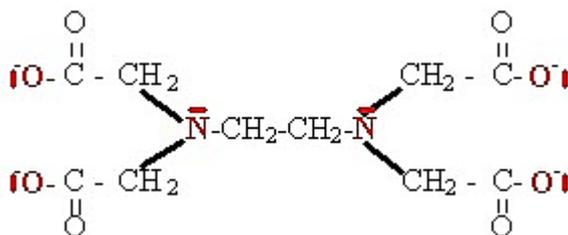
On parle de *bidentate* pour deux doublets, *tétradentate* pour quatre, *hexadentate* pour six.

Parmi les *polydentates* les plus courants citons :

➤ L'éthylène diamine, *bidentate* (les atomes d'azote porteurs d'un doublet sont représentés en rouge)



➤ L'éthylène diamine tétra-acétique (EDTA) qui est un ion portant quatre charges négatives, *hexadentate* : (les six doublets intervenant dans une liaison avec le cation ont été représentés en rouge sur le schéma ci-dessous ; ils proviennent de 4 atomes d'oxygène et de 2 atomes d'azote également représentés en rouge). Cet ion est symbolisé fréquemment par le symbole  $Y^{4-}$ .



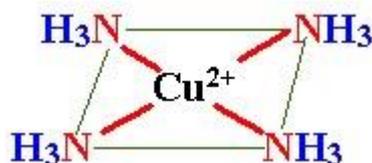
## 2. Structure géométrique des complexes

Elle dépend du nombre de doublets qui vont entourer l'ion métallique. Ce dernier se trouve au centre d'une figure géométrique dépendant de ce nombre. Ainsi le complexe sera linéaire s'il

comprend deux ligands, il sera triangulaire pour trois doublets, tétraédrique ou carré pour quatre, octaédrique pour six.

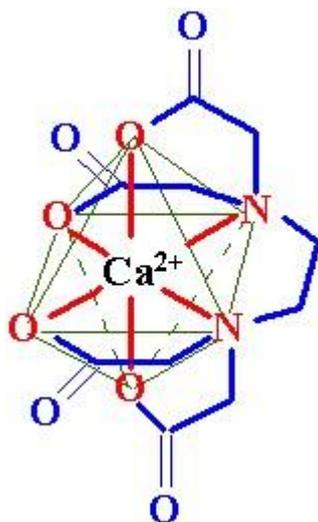
La figure ci-contre représente la structure d'un ion complexe du cuivre II avec le ligand  $NH_3$ . Sa formule chimique est  $Cu(NH_3)_4^{2+}$  et sa structure est carrée.

Les atomes donneurs de doublets sont représentés en rouge et les traits fins verts matérialisent la structure géométrique du complexe (carré) ; ce ne sont pas des liaisons.

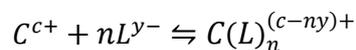


Un exemple plus complexe correspond à une complexation par l'EDTA : la figure ci-contre représente la structure d'un ion complexe du calcium avec l'*hexadentate*  $Y^{4-}$ . Sa formule chimique est  $CaY^{2+}$  et sa structure est octaédrique.

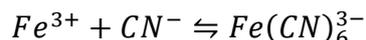
Les atomes donneurs de doublets sont représentés en rouge et les traits fins verts matérialisent la structure géométrique du complexe (octaèdre) ; ce ne sont pas des liaisons.



D'une façon générale, la formation d'un complexe à partir d'un cation  $C^{c+}$  et de  $n$  ligand  $L^{y-}$  s'écrira :



On écrira par exemple :



### 3. Nomenclature des complexes

#### 3.1. Monodentate

Les ligands sont des anions ou des molécules avec un double libre qu'ils fournissent à l'atome central :

Ligands	$Cl^-$	$Br^-$	$F^-$	$I^-$	$CN^-$	$OH^-$	$NH_2^-$	$NH_3$	$CO$
Nom donné	chloro	bromo	fluoro	iodo	cyano	hydroxo	amido	ammino	carbonyl

### 3.2. Bidentate, polydentate

Le ligand se fixe à l'atome centrale par deux positions (ou plus si *polydentate*)  
comme *carbonato et oxalato*

l'ion éthylène diamine tetracétique ( $Y^{4-}$ ) est *hexadentate* mais il peut jouer le rôle de ligand penta ( $HY^{3-}$ ), tetra ( $H_2Y^{2-}$ ).

Les complexes formés avec des ligands *polydentates* sont appelés chélates.

Le nom du complexe sera :

Pour un anion :

Ion + préfixe numérateur + nom des ligands + nom du métal + suffixe « ate » + nombre d'oxydation du métal.

Exemple

$NiF_6^{2-}$  ion *hexafluoronickelate IV*

$Fe(CN)_6^{4-}$  Ion *hexacyanoferrate II*

Pour un cation ou une molécule neutre :

Ion + préfixe numérateur + nom des ligands + nombre d'oxydation du métal

Exemple

$Cu(NH_3)_4^{2+}$  Ion *tetraamminocuvivre II*

S'il y a plusieurs ligands de nature différente :

$[PtCl(NH_3)_5]^{3+}$  Ion *pentaamminochloroplatine IV*

Si le complexe est une molécule neutre on n'utilise pas le mot « ion »

$Fe(CO)_5$  *pentacarbonyl fer*

## 4. Formation des complexes

### 4.1. Constante de formation et de dissociation d'un complexe

Un complexe est défini comme un accepteur de particule ou donneur de ligand(s).

$\text{complexe} \xrightarrow{K} \text{accepteur} + \text{particule}$  Ou  $\text{complexe} \rightleftharpoons \text{cation} + \text{ligand}$

$$K_D = \frac{[\text{cation}] \times [\text{ligand}]}{[\text{complexe}]}$$

$K_D$  Est la constante de dissociation et  $K_f$  est la constante de formation  $K_f = 1/K_D$

$$pK_D = -\log K_D = \log K_f$$

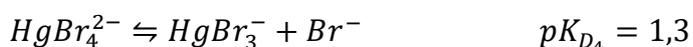
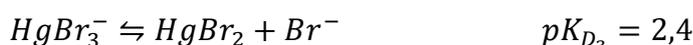
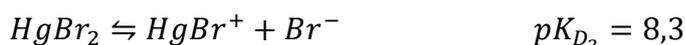
Plus  $pK_D$  est grand plus le complexe est stable

D'autre façon on peut dire lorsque la constante d'équilibre  $K_f$  est élevée, la constante de dissociation  $K_D$  est faible, le complexe est peu dissocié. On dit alors que le complexe est stable.

#### 4.2. Equilibres successifs de complexation

##### Constantes de dissociation successives ou partielles

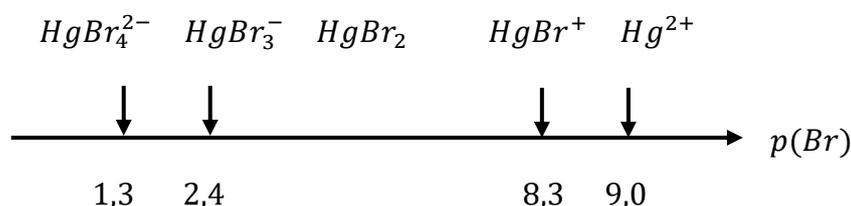
L'addition d'un agent complexant sur un cation provoque la formation d'une série de complexes caractérisés par leur constantes successive :



$K_{f(\text{globale})}$  Est la constante de formation globale associée à l'équilibre

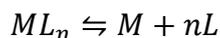
$K_{f_1}, K_{f_2} \dots K_{f_n}$  Sont les constantes de formation ou de stabilité successives ou partielles.

##### Domaine de prépondérance ou de prédominance



D'une façon générale :

L'ion métallique ( $M$ ) se lie successivement à un nombre croissant de ligands ( $L$ ) :



### 5. Déplacement de complexe

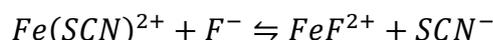
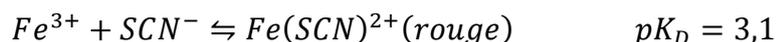
Le complexe de  $pK_D$  le plus élevé déplace les autres complexes.

#### Exemple

Dans une solution  $[\text{Fe}^{3+}] = 10^{-3} M$  on verse  $[\text{SCN}^-] = 0,1 M$ . Le complexe rouge  $(\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}, pK_D = 3,1)$  se forme. Sachant que cette coloration est visible si  $[\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}] \geq 10^{-5,5}$ .

Combien d'ions  $F^-$  doit-on ajouter pour faire disparaître la coloration rouge ?

Sachant que  $(\text{FeF}^{2+}; pK_D = 5,2)$



$$C_{Fe} = [Fe^{3+}] + [Fe(SCN)^{2+}] + [FeF^{2+}] = 10^{-3} \quad \text{et } [Fe(SCN)^{2+}] = 10^{-5,5}$$

$$C_{SCN^{-}} = [SCN^{-}] + [Fe(SCN)^{2+}] = 10^{-1}$$

$$\text{Mais } [Fe(SCN)^{2+}] \approx 10^{-5,5} \text{ d'où } [SCN^{-}] = 10^{-1} - 10^{-3} \approx 10^{-1}$$

$$\text{Et } [Fe^{3+}] = K_D \frac{[Fe(SCN)^{2+}]}{[SCN^{-}]} = \frac{10^{-5,5} \times 10^{-3}}{10^{-1}} = 10^{-7,6}$$

A l'équilibre

$$[Fe^{3+}] + [Fe(SCN)^{2+}] + [FeF^{2+}] = 10^{-3} \quad \text{Comme } [Fe(SCN)^{2+}] = 10^{-5,5}$$

$$\text{Alors } [FeF^{2+}] \approx 10^{-3} \text{ et } [Fe^{3+}] = 10^{-7,6}$$

$$\text{Mais } [SCN^{-}] + [Fe(SCN)^{2+}] = 10^{-1} \quad \text{donc } [SCN^{-}] \approx 10^{-1}$$

$$\text{On reporte dans } K : [F^{-}]_{\text{libre}} = \frac{10^{-3} \times 10^{-5,2}}{10^{-7,6}} = 10^{-0,6} = 0,25$$

$$[F^{-}]_{\text{total}} = [F^{-}]_{\text{libre}} + [FeF^{2+}] = 0,25 - 10^{-3} \approx 0,25$$

Il faut ajouter 0,25 moles d'ion  $F^{-}$  /L pour faire disparaître la couleur rouge.

## 6. Complexations compétitives : prévision de réactions

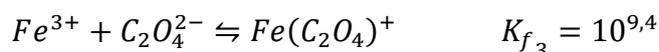
A une solution d'ions  $Fe^{3+}$  et  $Cu^{2+}$  on ajoute des ions thiocyanate  $SCN^{-}$ .

1. Quel est le complexe qui se forme ?

A une solution d'ions  $Fe^{3+}$  (de couleur orange), on ajoute des ions thiocyanate  $SCN^{-}$  t ensuite, des ions oxalate  $C_2O_4^{2-}$ . La solution passe de la couleur orangée au rouge sang, puis au vert pâle.

2. Que s'est-il passé ?

On donne à 25°C:



Les deux réactions de formation des deux complexes ont lieu, mais puisque

$K_{f_2} > K_{f_1}$ , on peut dire que le complexe  $Fe(SCN)^{2+}$  est plus stable que le complexe  $Cu(SCN)^{+}$

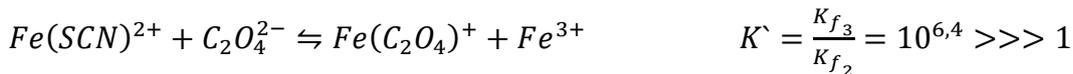
Afin de comparer leur stabilité relative, on calcule la constante de l'équilibre entre les deux complexes :



Donc  $Fe(SCN)^{2+}$  est majoritaire mais la réaction entre les deux complexes n'est pas totale.

A l'ajout d'ions  $SCN^-$  dans la solution de  $Fe^{3+}$  il se forme le complexe de couleur rouge sang  $Fe(SCN)^{2+}$  selon une réaction quasi-totale  $K_{f_2}$

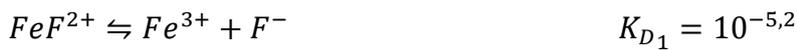
2- A l'ajout d'ions  $C_2O_4^{2-}$  l'équilibre entre les deux complexes s'établit puisque  $K_{f_3} > K_{f_2}$



On a destruction du complexe rouge sang  $Fe(SCN)^{2+}$  et la formation du complexe vert pâle  $Fe(C_2O_4)^+$ , selon une réaction totale ( $K' \gg \gg 1$ )

### 7. Effet du pH sur les complexes

Exemple : complexe  $FeF^{2+}$  en milieu acide



La réaction n'est pas spontanée ( $K < 1$ ) dans le sens gauche  $\rightarrow$  droite. En milieu acide  $HF$  ; les ions  $Fe^{3+}$  sont naturellement complexés en  $FeF^{2+}$

Soit  $C_0 = [FeF^{2+}]$  la concentration initiale

$$C_0 = [FeF^{2+}] + [Fe^{3+}] = [HF] + [F^-] + [FeF^{2+}] \text{ Soit } [Fe^{3+}] = [HF] + [F^-]$$

$$[Fe^{3+}] = [F^-] \left( 1 + \frac{[H^+]}{K_a} \right)$$

Si le complexe est stable ( $pK_D$  élevé)  $[FeF^{2+}] \approx C_0$  d'où  $K_D = \frac{[Fe^{3+}][F^-]}{[FeF^{2+}]} \approx \frac{[Fe^{3+}][F^-]}{C_0}$

Soit  $[F^-] \approx \frac{K_D \times C_0}{[Fe^{3+}]}$  on reporte dans l'équation de  $[Fe^{3+}]$  :  $[Fe^{3+}] = \left\{ K_D \times C_0 \left( 1 + \frac{[H^+]}{K_a} \right) \right\}^{\frac{1}{2}}$

➤  $pH < pK_a$  Le milieu est acide  $\frac{[H^+]}{K_a} \gg \gg 1$

Alors  $[Fe^{3+}] = \sqrt{K_D \times C_0 \left( \frac{[H^+]}{K_a} \right)}$  soit  $\log[Fe^{3+}] = \frac{1}{2}(pK_a - pK_D + \log C_0 - pH)$

➤  $pH > pK_a$  Si le  $pH$  est assez élevé ( $1 \gg \gg \frac{[H^+]}{K_a}$ )  $[Fe^{3+}] = \sqrt{K_D \times C_0}$

Soit  $\log[Fe^{3+}] = \frac{1}{2}(\log C_0 - pK_D) = cts$

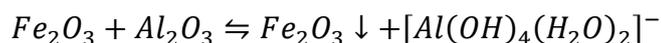
$$\rightarrow pH = pK_a \Rightarrow \frac{[H^+]}{K_a} = 1 \text{ Et } [Fe^{3+}] = \sqrt{2K_D \times C_0}$$

Soit  $\log[Fe^{3+}] = \frac{1}{2}(\log C_0 - pK_D + 0,301) = cts$  décalée de 0,301 de la valeur précédente.

## 8. Quelques domaines d'application des complexes

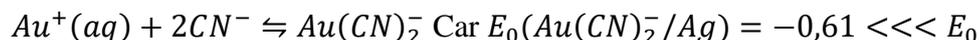
- En métallurgie : précipitation d'une espèce et maintien de l'autre en solution.

Exemple de la séparation Fer/Aluminium dans le traitement des bauxites :



- Récupération des métaux nobles : En présence d'air ( $E_0(O_2/H_2O) = 1,23 V$

$E_0 = 0,81$  À  $pH = 8$  les métaux nobles  $Ag, Au$ , sont oxydés et complexé par les ions cyanures :  $Ag^+(aq) + 2CN^- \rightleftharpoons Ag(CN)_2^-$  car  $E_0(Ag(CN)_2^-/Ag) = -0,44 \lll E_0$



- Pigment de coloration :

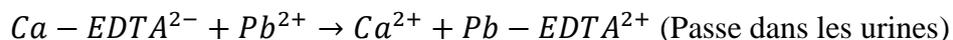
Le ferrocyanure ferrique de potassium ( $KFe^{III}[Fe^{II}(CN)_6]$ ), bleu de Prusse est utilisé comme pigment.

- Chimie antitumorale (cancer) :

Utilisation du complexe *Cis* –  $[Pt^{II}(NH_3)_2Cl_2]$  (le trans est inactif). Son activité est liée à un échange possible des ligands  $Cl^-$  (labiles) avec des atomes d'azote de l'ADN responsable de la reproduction cellulaire.

- Traitement de l'empoisonnement par l'ingestion de plomb -*saturnisme*- (peinture, eau) :

Peut être traité par utilisation du complexe *Ca* – EDTA ( $CaY^{2-}$ )



- 1- John Hill, Ralph Petrucci, Terry McCreary, Scott Perry, Chimie des Solutions, 2ème Ed, Edition ERPI; **2014.**
- 2- Raymond Chang, Kenneth A. Goldsby, -Chimie des Solutions-Chenelière Education, 4ème Ed ;**2014.**
- 3- Raymond Chang, L. Papillon, Chimie des solutions, 3ème Ed, Montréal, Chenelière Education, **2009.**
- 4- M. Hill, W. John, Chimie des solutions, Éditions du Renouveau Pédagogique, **2002.**
- 5- Guernet. Michel ; Chimie analytique : équilibres en solution. Dunod **2004.**
- 6- Thierry Finot (dir.). Physique Chimie PTSI. Prépas Sciences. Ellipses. **2009.**
- 7- E. Flamand, J.-L. Allard, Chimie des solutions, 2 ème Ed, Mont- Royal, Éd. Modulo, **2003.**
- 8- J.C. Kotz, P. M. Treichel, Chimie des solutions, Groupe Beauchemin, **2005.**