

**MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE**

CENTRE UNIVERSITAIRE BELHADJ BOUCHAIB

AIN-TEMOUCHENT

INSTITUT DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE

**DEPARTEMENT DES SCIENCES FONDAMENTALES APPLIQUEES
ET DE LA TECHNOLOGIE**

**FONDAMENTAUX DE LA CHIMIE DES
SOLUTIONS**

1^{ère} et 2^{ème} année L.M.D

ST et SM



Dr Hamida Sahnounia

Un peu de science éloigne de dieu mais beaucoup en ramène

Louis Pasteur

AVANT PROPOS

Le présent ouvrage est destiné aux étudiants de première et deuxième année LMD, ainsi qu'aux étudiants qui projettent s'engager dans les différents spécialités de la chimie. Toutes ces spécialités nécessitent l'étude du milieu aqueux. Ainsi les cours de chimie sont un outil indispensable pour ceux qui veulent se spécialiser dans ce domaine.

Le polycopié est divisé en quatre chapitres. Le premier consiste en des généralités concernant les calculs de quantités de matière et de concentrations. Le deuxième chapitre traite les équilibres de dissociations de composés peu solubles, la précipitation et les complexes. L'acido-basicité a été largement détaillée dans le chapitre trois. Par contre l'électrolyse, l'oxydoréduction et la corrosion ont été étudié dans le dernier chapitre.

Toutes ces notions fondamentales de chimie ont été expliquées en s'appuyant sur des exemples et illustrations pour mieux comprendre les phénomènes chimiques. Une liste de références est proposée à la fin de l'ouvrage pour les lecteurs qui désirent approfondir leurs connaissances des différents aspects de la chimie des solutions.

Ce polycopié de cours représente une synthèse des cours que j'ai assurés depuis mon recrutement au centre universitaire de Bouchaib Belhadj Ain TAEMOUCHENT en 2013 à ce jour au sein du département de ST et SM du même établissement.

SOMMAIRE

INTRODUCTION	6
CHAPITRE 1 : GENERALITES	
1.1 Les méthodes d'analyse quantitative	8
1.2 Présentation des résultats et incertitudes	8
1.3 Les paramètres de quantification des solutions	11
1.4 Unités de concentrations	13
1.5 La dilution	14
CHAPITRE 2 : LES EQUILIBRES DE DISSOCIATION DES COMPOSES PEU SOLUBLES	
2.1 LES EQUILIBRES EN SOLUTIONS	
2.1.1 Equilibre homogène et équilibre hétérogène	16
2.1.2 La constante d'équilibre	16
2.1.3 Les facteurs d'équilibre	18
2.1.4 Principe de Le Chatelier	18
2.1.5 Coefficient de dissociation	20
2.1.6 Quotient de réaction	21
2.2 LES SELS EN SOLUTIONS ET PRECIPITATION	
2.2.1 Définitions	22
2.2.2 Solubilité de sels et Produits de solubilité	22
2.2.3 Déplacement de l'équilibre de solubilité	23
2.2.4 Séparation par précipitation	23
2.3 LA PRECIPITATION	
2.3.1 Réaction de précipitation	24
2.3.2 Ecriture des réactions de précipitations	25
2.3.3 Règles de solubilité	25
2.3.4 La détermination quantitative de la précipitation	26
2.3.5 Types de Précipitation	26
2.3.6 Propriétés des précipités et réactifs précipitant	27
Dr. S.Hamida	

2.3.7 Taille des particules des précipitants	28
2.3.8 Contrôle expérimentale de la taille des particules	28
2.3.9 Processus de formation du précipité	28
2.3.10 Coprécipitation	29
2.3.11 Application de la Coprécipitation	30
2.3.12 Précipités et acidité	30
2.3.13 La complexation et précipitation	32
2.3.14 Précipitation et réaction d'oxydo réduction	33
2.3.15 Applications	34
2.4 REACTIONS DE COMPLEXATION	
2.4.1 Définition des complexes-réglé des 18 électrons	35
2.4.2 Nomenclature des complexes	36
2.4.3 Types de ligands	36
2.4.4 Equilibre de complexation	37
2.4.5 Complexes successifs	38
2.4.6 Facteurs influant la stabilité des complexes	38
2.4.7 Applications des complexes	39

CHAPITRE 3 : EQUILIBRES HOMOGENES ET REACTIONS ACIDO-BASIQUES

3.1 Généralités : Acides et Bases de Bronsted-Lowry	42
3.2 Réaction acide-base	42
3.3 Acido- basicité de l'eau	42
3.4 Constante d'acidité K_a , Constante de basicité K_b	44
3.5 pH des solutions d'acides et de bases	44
3.6 pH des mélanges	45
3.7 Mesure du pH	46
3.8 Neutralisation des acides et des bases	48
3.9 Force relative des acides et des bases	52
3.10 Effet structurale sur l'acidité et basicité	53

CHAPITRE 4 OXYDO-REDUCTION

4.1 LES ELECTROLYTES

4.1.1 Définition des électrolytes	56
4.1.2 Classifications des électrolytes	56
4.1.3 Effet des électrolytes sur les équilibres chimiques	57
4.1.4 Coefficient d'activité	59
4.1.5 Expression pour les constantes d'équilibres	60
4.1.6 Mesure de la conductivité d'une solution	60
4.1.7 Applications de la conductimétrie	62

4.2 LES NOTIONS D'OXYDO-REDUCTION

4.2.1 Définitions	62
4.2.2 Nombre d'oxydation d'un élément	63
4.2.3 Détermination des coefficients des réactions d'oxydoréduction	64
4.2.4 Prévision du sens de la réaction d'oxydoréduction	65
4.2.5 Les applications de l'oxydoréduction	66

4.3 Oxydoréduction et électrochimie

4.3.1 Définition de l'électrochimie	67
4.3.2 Définition de la réaction électrochimique	67
4.3.3 Système électrochimique	67
4.3.4 Piles électrochimiques	68
4.3.5 Potentiel d'électrode : équation de Nernst	69
4.3.6 Définition et mesure du potentiel d'électrode	70
4.3.7 La f.e.m d'une cellule galvanique	71
4.3.8 Applications à la mesure du potentiel	72
4.3.9 Electrolyse	78
4.3.10 Applications de l'électrolyse	79

4.4 LA CORROSION

4.4.1 Mécanisme de la corrosion	82
4.4.2 Types de corrosion	83
4.4.3 Etude cinétique	85
4.4.4 Protection contre la corrosion	86

INTRODUCTION :

La chimie analytique étant la science des mesures, consiste en un outil important d'idées et de méthodes qui sont largement utilisés dans tous les domaines de sciences et de médecine. La détermination de la composition élémentaire des roches de la planète Mars a permis aux géologues leur identification et comparaison à la composition des roches terrestres. Cette réalisation est un exemple spectaculaire d'application de la chimie analytique dans les problèmes pratiques, prouvant ainsi la nécessité de l'information qualitative et quantitative dans l'analyse.

L'analyse qualitative révèle l'identité des éléments et composants dans l'échantillon. L'analyse quantitative indique la quantité de chaque substance dans l'échantillon. L'analyse qualitative étant une étape séparatrice nécessaire pour l'analyse quantitative.

La chimie analytique est appliquée dans le domaine industriel, la médecine, la chimie, la biochimie, la biologie et toutes les sciences. Les concentrations de l'oxygène et le dioxyde de carbone est déterminé dans des millions d'échantillons de sang pour la diagnostique et traitement des maladies. la détermination des quantités d'hydrocarbure, Oxyde de Nitrogène et Monoxyde de Carbone présents dans les gaz d'échappement est utile pour le contrôle technique. L'analyse quantitative du Nitrogène dans les aliments établit le contenu en protéine et sa valeur nutritive. L'analyse de l'acier durant sa production permet l'ajustement des concentrations de Carbone, Nickel et Chrome pour obtenir la force, la dureté et la résistance à la corrosion désirées. Les chimistes identifient les mécanismes des réactions chimiques à travers l'étude de la vitesse de la réaction chimique. La vitesse de consommation des réactifs ou formation des produits peuvent être calculés.

CHAPITRE 1

GENERALITES

1.1 Les méthodes d'analyse quantitative :

Les résultats d'une analyse quantitative typiques peuvent être déterminés à partir de la masse ou le volume de l'échantillon analysé. D'autres mesures obtenues sont la charge électrique ou l'intensité de lumière.

- ❑ **Les méthodes gravimétriques** : déterminent la masse de l'analyte (élément ou composant à déterminer).
- ❑ **Les méthodes volumétriques** : déterminent le volume de solution contenant le réactif réagissant avec l'analyte.
- ❑ **Les méthodes électroanalytiques** : mesurent le potentiel, courant, résistance et la quantité de la charge électrique.
- ❑ **Les méthodes spectroscopiques** : mesurent l'interaction entre la radiation électromagnétique et les atomes ou les molécules de l'analyte.

1.2 Présentation des résultats et incertitudes :

L'erreur est la différence entre la valeur mesurée et la valeur vraie ou connue. Une mesure est nécessairement soumise à l'erreur, qu'elle soit aléatoire liée à l'observation ou systématique provenant de l'appareil de mesure. La valeur numérique associée à la mesure n'a donc de sens que si elle est suivie de l'incertitude sur cette valeur.

1.2.1 Présentation d'un résultat :

Supposons que nous voulons mesurer une grandeur physique ou chimique notée A.

Le résultat de la mesure A de la grandeur A ne doit pas être une valeur numérique brute mais doit être présenté sous la forme suivante :

$$A = (a \pm \Delta A) \text{ unité de A}$$

Avec :

A : le résultat de la mesure ;

a : la valeur numérique de la mesure ;

ΔA : l'incertitude de la mesure, c'est à dire l'estimation de la plage de valeurs qui contient vraisemblablement la valeur vraie (la valeur de la mesure que l'on obtiendrait si l'opération de mesure était parfaite).

Exemple : Une mesure conductimétrique est réalisée à l'aide d'un appareil de mesure appelé conductimètre. La valeur numérique obtenue de conductivité G est $7.63 \cdot 10^{-2}$ et on suppose que l'incertitude de la mesure est évaluée à $0.02 \cdot 10^{-2}$. Le résultat de la mesure de conductance doit être donné sous la forme suivante :

$$G = (7.63 \pm 0.02) \cdot 10^{-2}$$

Une autre manière de présenter le résultat consiste à dire que la valeur de la conductance appartient à l'intervalle :

$$[7.61 \cdot 10^{-2}; 7.65 \cdot 10^{-2}]$$

Ainsi pour donner le résultat d'une opération de mesure, il faut savoir déterminer :

- la valeur numérique de la mesure a ;
- l'incertitude de la mesure ΔA .

1.2.2 Propagation des incertitudes :

Dans de très nombreux cas, la grandeur à mesurer A s'exprime comme une fonction f de plusieurs grandeurs $B, C, D...$ mesurables et dont les valeurs numériques $b, c, d...$, et les incertitudes $\Delta B, \Delta C, \Delta D...$ sont connues. On dit alors que les incertitudes sur $b, c, d...$ se propagent sur a . Cette propagation dépend de la forme mathématique de la relation

$$A = f(B, C, D...).$$

- **Cas d'une somme ou d'une différence :**

Supposons que : $A = B + C - D$

L'incertitude sur a s'exprime alors :

$$A = \sqrt{(\Delta B)^2 + (\Delta C)^2 + (\Delta D)^2}$$

Exemple : Dans l'exemple du titrage colorimétrique, il est nécessaire de déterminer l'incertitude sur la valeur du volume équivalent V mesuré par la burette graduée. Ce volume est égal à la différence entre le volume initial de solution présent dans la burette (quand le ménisque est sur la graduation 0 mL; V_{initial}) et le volume restant dans la burette à l'équivalence V_{restant} :

$$V_{\text{eq}} = V_{\text{initial}} - V_{\text{restant}}$$

L'incertitude sur la valeur de V

$$\text{L'incertitude sur } V: V_{eq} = \sqrt{(V_{initial})^2 + (V_{restant})^2}$$

L'incertitude sur $V_{initial}$ provient de l'incertitude de lecture de la graduation correspondant au zéro de la burette. Elle est estimée à une demi-graduation et vaut ici

$$\Delta V_{initial} = \Delta V_{lecture} = 0.05 \text{ mL.}$$

L'incertitude sur $V_{restant}$ provient :

- de l'incertitude de lecture de la graduation correspondant au volume restant équivalent, estimée aussi à une demi-graduation : $\Delta V_{lecture} = 0.05 \text{ mL}$;
- de l'incertitude instrumentale sur le volume de la burette : $\Delta V_{burette} = 0.06 \text{ mL}$;
- du volume minimal d'une goutte délivrée : $\Delta V_{goutte} = 0.05 \text{ mL}$; de la méthode employée. Ici on considère que le changement de couleur de la solution dû à la présence d'indicateur coloré peut être repéré à la goutte près par l'expérimentateur : l'erreur de titrage est nulle: $\Delta V_{titrage} = 0 \text{ mL}$.

On en déduit donc par propagation des incertitudes que :

$$V_{eq} = \sqrt{(\Delta_{lecture})^2 + (\Delta_{burette})^2 + (\Delta_{goutte})^2 + (\Delta_{titrage})^2}$$

$$V_{eq} = \sqrt{(0.05)^2 + (0.06)^2 + (0.05)^2}$$

$$\Delta V_{eq} = 0.17 \text{ mL}$$

Cette valeur ne gardant qu'un seul chiffre significatif et devient 0.2 mL.

Cas d'un produit ou d'un quotient : Supposons que : $A = \frac{BC}{D}$

- l'incertitude sur a s'exprime alors :

$$A = A \sqrt{\left(\frac{B}{B}\right)^2 + \left(\frac{C}{C}\right)^2 + \left(\frac{D}{D}\right)^2}$$

Exemple : Sur l'exemple du titrage colorimétrique précédent, la relation à l'équivalence

donne :
$$C_0 = \frac{C V_{eq}}{V_0}$$

D'où l'incertitude sur c_0 :

$$C_0 = C \sqrt{\left(\frac{C}{C}\right)^2 + \left(\frac{V_{eq}}{V_{eq}}\right)^2 + \left(\frac{V_0}{V_0}\right)^2}$$

Un étudiant a trouvé $V_{eq}=16.4$ mL et $C_0 = 5.42 \cdot 10^{-2}$ mol L⁻¹ $\Delta C=0$

Δc est considérée comme nulle car le réactif titrant est une solution commerciale de titre précis.

– ΔV_0 et V_{eq} ont été déterminés précédemment : $\Delta V_0 = 0.02$ mL et $\Delta V_{eq} = 0.2$ mL

$$\Delta C_0 = 5.42 \cdot 10^{-2} \sqrt{\left(\frac{0}{0.02}\right)^2 + \left(\frac{0.02}{10}\right)^2 + \left(\frac{0.02}{16.4}\right)^2} \quad \Delta C_0 = 0.04 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$$

Ainsi $C_0 = (5.42 \pm 0.04) \cdot 10^{-2}$ mol L⁻¹

1.3 Les paramètres de quantification des solutions :

Dans une solution, il est important de déterminer la proportion des solutés par rapport à celle du solvant et de connaître les concepts basiques permettant de les quantifier. Pour cela, on dispose de deux types de grandeurs: les concentrations et les titres.

1.3.1 Concept de mol :

Nombre d'Avogadro : est le numéro d'atomes contenu dans 12 g de l'isotope de carbone 12 et a une valeur $N_A = 6.023 \cdot 10^{23}$.

Mol : est la quantité de substance que contient les entités élémentaires (atomes, molécules, ions, etc.). Ainsi un mol d'atomes contient $6.023 \cdot 10^{23}$; un mol de molécules contient $6.023 \cdot 10^{23}$ molécules, etc.

La masse d'une mole d'entité élémentaire $6.023 \cdot 10^{23}$ exprimée en grammes définit **la masse molaire** M_m . La masse molaire coïncide avec la valeur de la masse moléculaire, la première étant exprimée en grammes et la deuxième exprimée en unité de masse atomique uma.

Exemple : la masse molaire de l'acide sulfurique est : $M_m(\text{H}_2\text{SO}_4) = 98$ g

La masse moléculaire de l'acide sulfurique : $M(\text{H}_2\text{SO}_4) = 98$ uma

1.3.2 Volume molaire :

Une mole d'un gaz, dans les conditions normales de pression (1 atm) et de températures ($^{\circ}\text{C} = 273 \text{ }^{\circ}\text{K}$) occupe un volume de 22.4 L. Ce volume est appelé volume molaire, qui selon la définition de mole, contient $6.023 \cdot 10^{23}$ molécules.

L'équation des gaz parfait est :

$$p V = n R T$$

Ou : p est la pression en atmosphère, V est le volume en litres, n est le nombre de moles, T température absolue en kelvins et R constante des gaz parfait 0.082 atm.L/K.mol.

1.3.3 Concentration d'une dissolution :

La concentration d'une dissolution est la quantité de soluté dissoute en une quantité de dissolution, et peut être exprimée en différentes formes:

Pourcentage en poids (%) : indique le numéro de grammes de soluté contenu dans 100 g de dissolution.

Molarité ou concentration molaire : est le numéro de moles de soluté dissous dans un litre de dissolution. Elle est exprimée habituellement en mole par litre (mol.L^{-1}). Dans le système international (MKS), la molarité est exprimée en mole par mètre cube (mol.m^{-3}). Si la solution contient plusieurs solutés, la molarité de la solution est donnée pour chacun des solutés présents dans la solution.

Exemples : Deux litres d'une solution aqueuse contiennent une masse $m=11.7\text{g}$ de NaCl

(la masse molaire de NaCl : $M=58.5\text{g}$)

- le nombre total de moles de NaCl est $n = \frac{m}{M} = \frac{11.7}{58.5} = 0.2 \text{ mole}$

- le volume total de la solution est $V = 2\text{L} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$

La molarité de la solution est :

$$C_M = \frac{n}{V} = \frac{0.2}{2} = 0.1 \text{ mol.L}^{-1} \quad C_M = \frac{n}{V} = \frac{0.2}{2 \cdot 10^{-3}} = 0.1 \cdot 10^3 \text{ mol m}^{-3}$$

La concentration molale ou molalité: est le numéro de moles de soluté dissous dans un kilogramme de dissolvant. La molalité est exprimée dans le système (MKS) en mole par kilogramme (mol.kg^{-1}). Si la solution contient plusieurs solutés, la molalité de la solution est donnée pour chacun des solutés présents dans la solution. Dans le cas des solutions aqueuses suffisamment diluées, la molarité et la molalité sont numériquement égales ($C_M = C_m$). En effet dans ces conditions, la masse d'un litre d'une solution est égale à la masse d'un litre d'eau (1kg).

La fraction molaire X_i : est le rapport entre le numéro de moles n_i du composé i et le numéro totale de moles dans la dissolution en incluant celles du solvant. La somme de la fraction molaire de soluté et du dissolvant égale l'unité. Ainsi pour une solution donnée, il y a autant de fractions molaires que de constituants y inclut le solvant.

$$X_i = \frac{\text{nombre de moles du constituant}}{\sum n_i}$$

$\sum n_i$: Nombre totale de moles de tous les constituants

$$X_i = \frac{n_i}{\sum n} \quad \sum X_i = 1$$

Titre pondéral: Le titre pondéral est la masse d'un soluté divisée par la masse de la solution, exprimée en pourcentage.

$$t = \frac{m_s}{m_{\text{solution}}}$$

Exemple : Dans une solution de glucose à 10% dans 100 g de solution, il y a 10 g de glucose.

La normalité N: Est le numéro d'équivalents de soluté contenus dans un litre de dissolution. Cette forme d'exprimer la concentration, utilisée antérieurement est substituée actuellement par la molarité.

1.4 Unités de concentrations :

Ces unités de concentrations sont valides pour des solutions aqueuses diluées. On fait l'approximation que 1 kg de solution est égal à 1 litre de solution.

Parties par million, milliard, billion

Parties par million = ppm

Parties par milliard = ppb (billion en anglais)

Parties par billion = ppt (trillion, en anglais)

1 ppm = 1 mg/L (milligramme par litre de solution)

1 ppb = 1 µg/L (microgramme par litre de solution)

1 ppt = 1 ng/L (nanogramme par litre de solution)

Le tableau 1 : représente les différentes unités utilisées en chimie analytique.

préfixe	abréviation	Multiplicateur
Giga	G	10^9
Méga	M	10^6
Micro	µ	10^{-6}
Nano	n	10^{-9}
Pico	P	10^{-12}
Femto	f	10^{-15}

1.5 La dilution :

La dilution consiste à préparer, à partir d'une solution mère, une solution dont la concentration est moindre. La méthode consiste à introduire à l'aide d'une pipette, un volume précis d'une solution mère dans une fiole jaugée, et ajouter de l'eau jusqu'au trait de jauge.

Le nombre de moles de soluté présents dans la solution, est le même que dans la solution mère prélevée. Les problèmes de dilution sont résolus par la formule :

$$C_{\text{conc}} \cdot V_{\text{conc}} = C_{\text{dil}} \cdot V_{\text{dil}}$$

CHAPITRE 2

LES EQUILIBRES DE DISSOCIATION

DES COMPOSES PEU SOLUBLES

2.1 LES EQUILIBRES EN SOLUTION

2.1.1 Equilibre homogène et équilibre hétérogène:

Le type d'équilibre est défini par l'aspect que forme l'ensemble des substances en équilibre, et peut être homogène ou hétérogène :

1 Equilibre homogène :

Dans l'équilibre homogène les substances sont toutes à l'état gazeux, ou à l'état liquides totalement miscibles ou dissous dans un même solvant. Dans un équilibre homogène, le nombre de phase égale à $\phi = 1$.

2 Equilibre hétérogène:

Dans un équilibre hétérogène, il y a présence d'au moins deux phases visibles à l'œil même après agitation tels; gaz- liquide, liquides non miscibles, solide- liquide.

Ainsi, les changements d'états sont des équilibres hétérogènes et un mélange de deux gaz, forme une seule phase. Par contre un mélange de solides forme autant de phases que de solides.

Le tableau 2 : exemple de nombre de phase dans les équilibres.

Equilibre	Nombre de phases ϕ
$N_2O_{4g} \longrightarrow 2NO_{2g}$	1
$FeO_s + H_2g \longrightarrow Fe_s + H_2Og$	3

2.1.2 La constante d'équilibre :

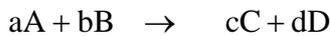
Les réactions en chimie analytique ne donnent jamais une conversion complète des réactifs en produits, mais il en résulte un état d'équilibre chimique dont le rapport des concentrations des réactifs et produits est constant.

Ces expressions de constante d'équilibre sont des formules algébriques qui décrivent la relation des concentrations entre les réactifs et produits, sa valeur dépend de la température. On la désigne par $K_c(T)$, dont l'indice c indique que la loi est relative aux concentrations. Ces expressions permettent au chimiste de prédire la direction de la réaction chimique, mais ne présentent aucune information concernant la vitesse de la réaction en équilibre. Certaines

Dr. S.Hamida

réactions ont des constantes d'équilibres fortement favorisées, mais ont peu d'usage analytique en raison de leurs vitesses de réactions faibles, d'où la nécessité d'ajout de catalyseurs pour atteindre l'équilibre sans changer de position de la réaction.

1 Equilibre homogène : on considère l'équilibre homogène :



La constante d'équilibre est: la loi de GULDBERG ET WAAGE

$$K_c(T) = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

Où [A] : concentration molaire de la substance A

$$[A] = \frac{n_A}{V} = \frac{m_A}{M \cdot V}$$

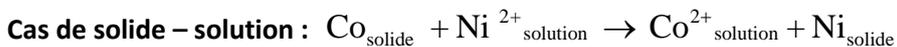
Ces concentrations peuvent être des pressions partielles dans l'atmosphère p quand la substance est un gaz. Si la substance est un liquide pur ou un solide pur, ils n'apparaissent pas dans l'expression de la constante d'équilibre. La loi d'action de masse s'applique à la vapeur seule, dans un équilibre où il y a des gaz, et à la phase liquide seule dans le cas d'un équilibre liquide-solide.

2 Equilibre hétérogène :



$[CO_2]$ constante à T donnée, la loi de Guldberg et Waage s'applique uniquement à la phase gazeuse.

$$K_c(T) = [CO_2]$$



La constante ne fait pas intervenir les solides :

$$K_c(T) = \frac{[Co^{2+}]}{[Ni^{2+}]}$$



La concentration de la vapeur d'eau est fonction de la température seule.

$$K_c(T) = [H_2O_{vapeur}]$$

Cas des systèmes gazeux :

Soit l'équilibre gazeux : $aA + bB \rightarrow cC + dD$

La constante d'équilibre est:

$$K_p(T) = \frac{p_C^c p_D^d}{p_A^a p_B^b}$$

Ainsi la loi d'action de masse s'applique également aux pressions partielles. La constante est désignée par $K_p(T)$.

2.1.3 Les facteurs d'équilibre :

Le sens de réaction directe ou inverse peut être modifié, et l'état d'équilibre sera caractérisé par de nouvelles concentrations. Cette modification est dite *déplacement d'équilibre*. Ce déplacement est possible en provoquant la variation des enthalpies libres G_1 et G_2 ou de l'une d'entre elles. Pour cela on modifie les grandeurs dont dépend l'enthalpie libre :

- Température T
- Pression totale P
- Pression partielle p ou les concentrations

Ces grandeurs sont appelées facteurs d'équilibre.

2.1.4 Principe de Le Chatelier :

Ce principe permet de prévoir le sens de déplacement de l'équilibre, lors de modification d'un facteur. Son énoncé :

Toute modification d'un facteur de l'équilibre entraîne un déplacement de cet équilibre dans le sens qui s'oppose à cette modification.

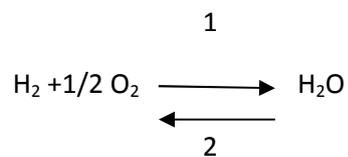
La modification de ces facteurs entraîne :

1 Température :

Les deux réactions directe et inverse ont des enthalpies opposées. L'une est endothermique, elle transforme la chaleur en énergie interne et refroidit. L'autre est exothermique, elle dégage de la chaleur, donc réchauffe.

Pour cela selon le principe de le Chatelier ; si on chauffe, le déplacement se produit dans le sens de la réaction qui refroidit (réaction endothermique). Le refroidissement fait déplacer vers la réaction exothermique.

Exemple : la synthèse de l'eau à T élevée est un équilibre



La réaction directe (1) est exothermique, favorisé par une baisse de température étant complète à T=25 C.

2 Pression totale :

Dans un système en équilibre comprenant des substances gazeuses, l'une des réactions (directe ou inverse) s'accompagne d'une diminution de nombres de moles donc d'augmentation de pression totale et l'autre d'une augmentation de nombres de moles donc d'une diminution de pression totale. Ainsi selon le Chatelier l'augmentation de pression entraine un déplacement de l'équilibre dans le sens qui diminue le nombre de moles gazeuses.

$$K_p(T) = \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b}$$

$$\text{On a } \frac{P_A}{n_A} = \frac{P_B}{n_B} = \frac{P_C}{n_C} = \frac{P_D}{n_D} = \frac{P}{n}$$

$$\text{Ceci implique : } p_A = \frac{n_A P}{n} \quad p_B = \frac{n_B P}{n}$$

La quantité $\frac{n_A}{n} = N_A$ titre molaire de A etc.

La loi de GULDBERG ET WAAGE devient :

$$\frac{N_C^c \cdot N_D^d}{N_A^a \cdot N_B^b} = K_p(T) \cdot P^{(a+b+c-d)}$$

- Si $a+b > c+d$: le système évolue dans le sens qui augmente le numérateur et diminue le dénominateur (sens 1), sens de diminution de nombres de moles de gaz. Inversement, une diminution de pression entraîne la réaction 2.
- Si $a+b = c+d$: la pression totale n'a pas d'influence sur le déplacement. Les titres molaires ne varient pas.
- Si $a+b < c+d$: Le raisonnement est le même que dans le cas Si $a+b > c+d$, les résultats sont opposés concernant le sens de déplacement.

3 Concentrations (ou pressions partielles) :

L'augmentation de la concentration d'un constituant de l'équilibre entraîne le déplacement dans le sens qui diminue cette concentration. Ainsi, l'équilibre se déplace dans le sens de disparition d'un constituant dont on augmente la concentration.

- Lorsque la constante $K > 10^4$ la réaction est déplacé dans le sens direct.
- Lorsque $0 < K < 10^{-4}$ la réaction directe n'est pas favorisée.

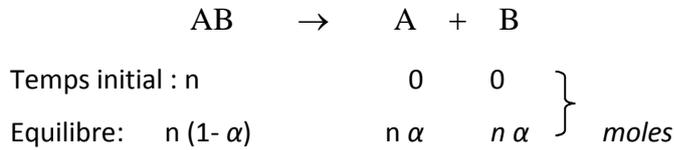
L'introduction d'un constituant inerte, solide ou liquide: pas de déplacement de l'équilibre si T reste constante.

- L'introduction d'un Constituant gazeux inerte :
 - pas de déplacement de l'équilibre si T et V restent constants.
 - déplacement de l'équilibre dans le sens qui augmente le nombre de moles de gaz si T et P restent constants.
- L'introduction d'un Constituant solide ou liquide dans la réaction : pas de déplacement de l'équilibre si T et V restent constants.

2.1.5 Coefficient de dissociation :

Dans un équilibre chimique, une espèce chimique se dissocie en autres plus simples d'où l'usage du terme de coefficient de dissociation α . Le degré de dissociation est la fraction de mol dissocié ou ayant réagi quand l'équilibre est atteint.

$$\alpha = \frac{n_f - m_i}{n_f - m_i} \quad 0 < \alpha < 1$$



2.1.6 Le quotient de réaction:

L'expression mathématique du quotient de réaction est similaire à l'expression de la constante d'équilibre, mais dans laquelle les concentrations des espèces chimiques interviennent à n'importe quel moment

$$Q = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}$$

Dans les réactions réversibles le quotient de réaction indique si la réaction est en équilibre, sinon le sens d'évolution pour atteindre cet équilibre sera :

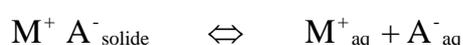
- Si $Q=K_c$ le système est en équilibre
- Si $Q < K_c$ le système évolue vers la droite ; augmentant ainsi les concentrations des produits et diminuant les réactifs jusqu'à atteindre l'équilibre.
- Si $Q > K_c$ le système évolue vers la gauche ; augmentant ainsi les concentrations des réactifs et diminuant celles des produits jusqu'à atteindre l'équilibre.

2.2 LES SELS EN SOLUTIONS ETUDES DES SELS PEU SOLUBLES

2.2.1 Définitions :

Le sel en solution passe à l'état d'ions libres par destruction de l'édifice cristallin. La concentration en ions dans les sels solubles peut être importante, en continuant à dissoudre du sel solide, un moment donné la solution devient saturée et tout ajout supplémentaire reste à l'état solide et précipite. Cette propriété caractérise les sels peu solubles, dont seule une faible concentration passe à l'état ions, et précipitent par suite dans l'eau.

Soit l'équilibre de la dissolution hétérogène :



L'application de la loi d'action de masse donne:

$$k_s = [M^+] \cdot [A^-]$$

Cette constante d'équilibre ne dépend que de la température, appelée produit de solubilité.

Soit l'équilibre hétérogène :



Le produit de solubilité :

$$k_s = [A^{p+}] \cdot [B^{n-}]^s$$

On définit le : $pk_s = -\log k_s$

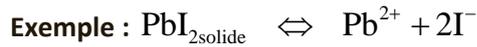
2.2.2 Solubilité de sels et Produits de solubilité :

La solubilité, notée s du solide ionique est la quantité de matière (en mol ou en kg) que l'on peut dissoudre par litre d'eau pure. Le produit de solubilité est caractéristique de la solubilité du sel. Ainsi, plus le sel est soluble plus son k_s est grand. Les hydroxydes peu solubles ont des produits de solubilité très faibles par contre les sulfures insolubles ont de très faibles produits de solubilité.

La relation entre k_s et s : $[A^{p+}] = \dots s$ $[B^{n-}] = \dots s$

Donc :

$$k_s = (\dots s) \cdot (\dots s)$$



A l'équilibre : $k_s = [\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{I}^-]^2$

Et $[\text{Pb}^{2+}] = s$ $[\text{I}^-] = 2s$ donc : $k_s = (2s)^2 \times s = 4s^3$

En général pour un sel A_xB_y de masse moléculaire M la relation entre la solubilité et le produit de solubilité est établit selon la relation :

$$s = \frac{\text{Mk}_s^{1/(x+y)}}{(\text{x}^x \text{y}^y)^{1/(x+y)}} \quad \text{et} \quad \text{k}_s = \frac{\text{x}^x \text{y}^y}{\text{M}^{x+y}} s^{x+y}$$

2.2.3 Déplacement de l'équilibre de solubilité:

1 Influence de la température :

Une dissolution étant le plus souvent endothermique ($\Delta H_{\text{dissolution}}^0 > 0$), K_s augmente avec la température : l'équilibre est déplacé dans le sens direct. *En général, la solubilité augmente avec la température.*

$$\frac{d \ln k_s}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{dissolutin}}}{R \times T^2}$$

2 Influence de la présence d'un ion commun :

Si on ajoute des ions A^{p+} ou B^{n-} (donc communs avec ceux déjà en solution), le système Réagit (loi de Le Châtelier) en déplaçant l'équilibre dans le sens inverse. La solubilité du solide ionique diminue donc par introduction d'un ion commun.

Inversement si on élimine des ions A^{p+} ou B^{n-} le déplacement s'effectue dans le sens directe.

3 Influence du pH :

Si A^{p+} ou B^{n-} a des propriétés acido-basiques, un changement de pH modifie sa concentration : l'équilibre est déplacé et la solubilité modifiée. Ainsi, les sels peu solubles, d'acides faibles deviennent solubles dans les acides forts. L'anion est basique et s'élimine de la solution par action sur H_3O^+ . Donc, la solubilité des sels d'acides faibles augmente quand le pH diminue. Il en est de même pour la solubilité des hydroxydes.

2.2.4 Séparation par précipitation :

La séparation par précipitation est une application importante du produit de solubilité. Ainsi, on peut séparer un ion dans une solution contenant plusieurs ions sous forme de précipité, en introduisant un ion avec lequel il donne un sel peu soluble. Ce précipité formé peut être déterminé qualitativement et quantitativement.

Les ions de chlorure sont séparés sous forme de chlorure d'argent, et les ions baryum sous forme de sulfate de baryum. Si plusieurs sels peuvent être précipités, la précipitation est dite sélective.

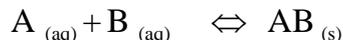
Exemple : dans un mélange d'ions Fe^{3+} , Al^{3+} et Ni^{2+} , le $\text{Fe}(\text{OH})_3$ précipite à $\text{pH}=4$, $\text{Al}(\text{OH})_3$ à $\text{pH}=6$, et les trois types d'ions seront donc séparés.

2.3 LA PRECIPITATION

2.3.1 Réaction de précipitation:

Plusieurs méthodes d'analyse se basent sur la mesure de la masse (gravimétrie). Ainsi, dans la précipitation gravimétrique l'analyte est séparé de la solution d'échantillon par précipitation et convertit en un composé de masse connue. Le précipité apparaît lorsque la limite de solubilité est atteinte. Pour obtenir une meilleure cristallisation il est nécessaire de laisser reposer le précipité.

La réaction de précipitation est une réaction de complexation dont le produit, *peu soluble*, précipite.

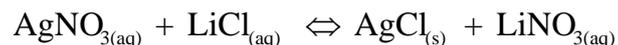


La constante de complexation ou ici de précipitation est appelée *produit de solubilité*. On la note K_{ps} définie par :

$$K_{\text{ps}} = [\text{A}] \cdot [\text{B}]$$

Les réactions de précipitation figurent parmi les types de réaction les plus importantes. Elles impliquent la formation de composés peu solubles à partir d'ions en solution.

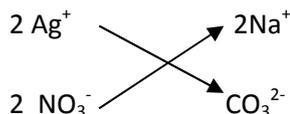
Exemple : la formation de chlorure d'argent à partir de chlorure de lithium et de nitrate d'argent :



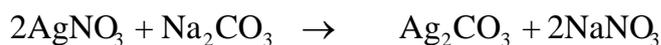
2.3.2 Ecriture des réactions de précipitations:



Transfert des ions afin d'obtenir des charges neutres



Kps permet de savoir si l'espèce est soluble ou non. A partir de la table des kps, on peut savoir si les substances formées sont solubles ou peu solubles. Ainsi Ag_2CO_3 se trouve dans la table des kps et donc peu soluble, les autres ions se trouvent dans la solution sans réagir ils sont spectateurs.



2.3.3 Règles de solubilité:

Pour savoir si le mélange de deux solutions formera un précipité, il faut combiner le *cation* de l'un des réactifs avec l'*anion* de l'autre (double déplacement); ensuite, on vérifie la solubilité du (des) produit(s) obtenu(s) à l'aide du tableau. La solubilité obéit aux règles suivantes :

- Tous les composés de métaux alcalins et d'ammonium sont solubles.
- Tous les nitrates, les chlorates et les perchlorates sont solubles.
- La plupart des hydroxydes sont peu solubles ; exceptions notables : les hydroxydes de métaux alcalins et de baryum sont solubles.
- La plupart des chlorures, des bromures et des iodures sont solubles, sauf : composés avec Ag^+ , Cu^+ , Hg_2^{2+} et Pb^{2+} .
- La plupart des carbonates, des phosphates et des sulfures sont peu solubles, sauf : les composés que forment ces ions avec les ions de métaux alcalins et l'ion ammonium.
- La plupart des sulfates sont solubles, sauf : composés avec les ions Ag^+ , Ba^{2+} , Ca^{2+} , Hg_2^{2+} et Pb^{2+} .

2.3.4 La détermination quantitative de la précipitation:

À l'aide du K_{ps} , on peut déterminer quantitativement si une précipitation aura lieu, ou non.

Exemple: écrire l'équation de *dissociation* du sel :



On utilise donc le produit réactionnel, symbolisé par Q l'expression de la constante d'équilibre, mais en considérant les concentrations initiales.

- Si $Q > K_{ps}$, l'équilibre est déplacé vers la gauche, et la précipitation aura lieu.
- Si $Q < K_{ps}$, l'équilibre est déplacé vers la droite, et il n'y a pas de précipité formé.
- Déterminer les concentrations initiales des ions ;
- Évaluer le produit ionique Q ;
- Comparer Q et K_{ps} pour déterminer s'il y a précipitation ou non.

Quand le K_{ps} diminue, le composé est peu soluble, La comparaison du quotient de réaction avec la constante de solubilité permet de prévoir l'existence ou non du précipité.

2.3.5 Types de Précipitation:

Les principaux types de précipitation sont :

1 Précipitation complète:

La précipitation est complète si l'ion cible est précipité à environ 99.9% et qu'il en reste donc moins de 1% en solution. Les conditions qui favorisent une précipitation complète sont :

- Une très petite valeur de K_{ps} ;
- Une concentration initiale élevée de l'ion à précipiter ;
- Une concentration de l'ion commun qui excède de beaucoup celle de l'ion à précipiter.

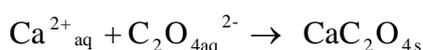
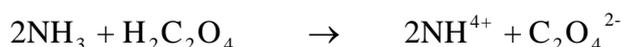
2 Précipitation sélective:

Le but est de précipiter un seul ion dans un mélange. L'utilisation des règles de solubilité pour faire précipiter les ions sélectivement, sert entre autres à se débarrasser des ions indésirables, et à garder les ions souhaitables.

3 Précipitation gravimétrique:

L'analyte est converti en un précipité soluble. Ce précipité est filtré, lavé des impuretés et converti en un produit de masse connue.

Exemple: la détermination du calcium dans l'eau se base sur la précipitation par ajout d'un excès d'acide oxalique à la solution d'échantillon. Ensuite l'ammonium est ajouté pour neutraliser l'acide et faire précipiter le calcium sous forme d'oxalate de calcium:



Le précipité est filtré utilisant un filtre crucible pesé, séché et incinéré. Ce processus convertit tout le précipité en oxyde de calcium:



Après refroidissement le précipité et crucible sont pesés et la masse du calcium est déduite par soustraction de la masse du crucible.

2.3.6 Propriétés des précipités et réactifs précipitant:

Un agent précipitant doit réagir spécifiquement ou sélectivement avec l'analyte. Les réactifs spécifiques (Dymethylglyoxime précipite uniquement Ni^{2+} dans les solutions alcalines) ne sont pas nombreux, par contre les réactifs sélectifs (tels AgNO_3 précipite à partir des solutions acides Cl^- Br^- SCN^-) sont les plus communs et réagissent avec un nombre limité d'espèces.

Aussi un précipitant idéal doit réagir avec l'analyte donnant un produit:

- ✓ Facilement filtré et lavé des contaminants.
- ✓ Ayant une solubilité faible évitant la perte d'analyte par lavage et filtration.
- ✓ Non réagissant avec les constituants de l'atmosphère.

2.3.7 Taille des particules des précipitants:

La taille des particules du solide précipité varie énormément. On trouve :

- **Les suspensions colloïdales** qui sont invisible à l'œil (diamètre entre 1 et 100 nm) et difficilement filtrés. Mais peuvent être coagulé par chauffage, agitation et addition d'un électrolyte.
- **Suspension cristalline:** de dimensions de particules d'une dizaine de millimètre ou plus. La taille des particules dépend des variables expérimentales (solubilité du précipité, et température). La réaction de précipitation est lente, quand l'agent précipitant est ajouté goutte par goutte a la solution d'analyte.

2.3.8 Contrôle expérimentale de la taille des particules:

Les variables expérimentales favorisant le précipité cristallin sont: température élevée qui augmente la solubilité du précipité (S), solutions diluées, l'addition lente du réactif précipitant et la bonne agitation.

Le contrôle du pH peut donner lieu a des particules grandes tels l'oxalate de calcium précipité dans un milieu acide . Les précipités ayant très faible solubilité tels les sulfites et les oxydes de fer, aluminium et chromes forment des colloïdes.

2.3.9 Processus de formation du précipité:

Les étapes de formation du précipité sont les suivantes:

- **Nucléation:** il se forme des petits nucléons de précipité constitués de quelques particules de l'espèce précipité.
- **Croissance:** ajout de nouvelles particules aux nucléons formés.

Vitesse de nucléation $V_n = K(Q-S)^x$ $x > 1$ Vitesse de croissance

$V_c = K \cdot A$ A: superficie

Pour favoriser l'étape de croissance il faudrait:

- ✓ L'ajout lent et agité du précipitant.

- ✓ Usage de grands volumes de dissolution avec faible concentration de l'analyte et précipitant.

2.3.10 Coprécipitation:

La coprécipitation est un problème important dans l'analyse chimique, il consiste à coprécipiter des impuretés indésirables avec la substance à analyser, résultant en une masse en excès. Ce problème peut souvent être atténués par la redissolution de l'échantillon et le précipiter à nouveau. D'autre part, dans l'analyse des éléments traces, comme dans la radiochimie, la coprécipitation est souvent le seul moyen de séparer un élément.

1 Mécanismes de coprécipitation:

Il existe trois principaux mécanismes de coprécipitation: occlusion, l'adsorption et formation du mélange cristal.

- ❑ **L'adsorption de surface:** Le contaminant s'adsorbe sur la surface du réseau coagulé, ce contaminant est faiblement lié (adsorbé) à la surface du précipité.
- ❑ **Formation des cristaux mixtes:** Un des ions du réseau cristallin d'un solide est remplacé par un ion d'une autre espèce à condition que les deux ions aient la même charge et taille semblable. Ce problème est surtout rencontré dans les suspensions colloïdales et précipités cristallins.
- ❑ **Occlusion et piégeage mécanique:** Lorsqu'un cristal croit rapidement pendant sa formation, des ions étrangers peuvent être piégés à l'intérieur du cristal, la matière est retenue par occlusion. Une occlusion se produit quand une impureté adsorbée devient physiquement piégé à l'intérieur du cristal à mesure qu'il grandit.

2 Solution pour minimiser la Coprécipitation:

Pour atténuer ce genre de problème il suffit d'utiliser :

- ✓ faible vitesse de formation du précipité.
- ✓ lavage du précipité avec un électrolyte volatile qui remplace le non volatile.
- ✓ éliminer les interférences.

2.3.11 Application de la Coprécipitation:

La coprécipitation a son importance dans de nombreux problèmes environnementaux liés aux ressources en eau (les concentrations de métaux), les technologies de traitement des eaux usées et à la migration des radionucléides dans les dépôts de déchets. La coprécipitation est également utilisée comme une méthode de synthèse de nanoparticule magnétique.

La coprécipitation et adsorption peuvent être considérées comme des méthodes de séparation des éléments contaminants des effluents liquides; un matériel adsorbant est sélectionné, ayant grande superficie et haute adsorption avec le contaminant, permettant la formation d'agrégats des ions contaminants en colloïdes à faible toxicité et bonne flottation.

2.3.12 Précipités et acidité:

1 Cas des hydroxydes:

Les hydroxydes métalliques sont précipités à partir d'un cation métallique M^{n+} et d'ions hydroxydes selon l'équilibre:



$$\text{La solubilité } S = [Mn^{+}] \quad K_s = [Mn^{+}][OH^{-}]^n$$

$$K_s = S \cdot [OH^{-}]^n \quad \text{et } [H^{+}][OH^{-}] = K_e \quad S = K_s \cdot \left(\frac{[H^{+}]}{K_e} \right)^n$$

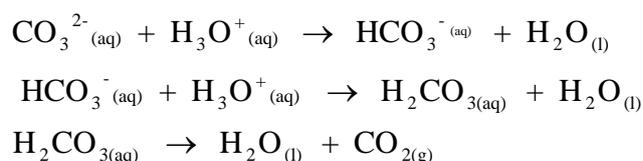
$$pS = \left(pK_s - \left[\frac{1}{n} \cdot pK_e \right] \right) + \frac{1}{n} \cdot pH$$

Le tableau 11 : précipitation de certains métaux en fonction du pks.

Hydroxyde métallique	Fe(OH) ₃	Cu(OH) ₂	Fe(OH) ₂	Ca(OH) ₂
pKs	38	18.6	15	5.3

Selon la formule, La solubilité diminue, pKs (pS augmente) quand pH augmente. Ainsi la précipitation augmente quand le pH augmente. Il est possible de séparer les ions par précipitations sélectives en fonction du pH : le premier à précipiter Fe³⁺ puis Cu²⁺, Fe²⁺ et Ca²⁺, selon le tableau 11.

Exemple: Les calcaires (produits qui contiennent l'ion CO₃²⁻) sont généralement insolubles. Le calcaire ne peut pas être dissout des tuyaux avec de l'eau, toutefois en milieu acide HCl il est relativement dilué, ils sont plus solubles car l'ion carbonate forme l'ion hydrogencarbonate (HCO₃⁻) et éventuellement l'acide carbonique qui se décompose en eau et en gaz carbonique :



Autre exemple: Un mélange contenant une amine RNH₂, un acide RCO₂H, et un phénol ArOH.

Une Amine en présence d'un acide forme un sel d'ammonium soluble dans l'eau et insoluble dans le solvant organique. Un acide carboxylique en présence d'une base donne lieu au carboxylate de sodium soluble dans l'eau, insoluble dans le solvant organique. Un phénol en présence d'une base plus forte que celle utilisée pour l'acide carboxylique donne lieu à phénolate de sodium soluble en eau.

Les produits organiques chargés sont plus solubles dans l'eau que dans un solvant organique. En faisant varier le pH de la solution aqueuse, il est possible de les séparer des molécules organiques neutres.

Exemple: le carboxylate (base conjuguée de l'acide carboxylique) est soluble dans une solution basique, ainsi il est séparé de l'acide benzoïque qui est précipité après acidification du milieu et extrait à l'aide d'un solvant organique.

2 Extraction acido -basique:

Consiste à faire varier le pH de la phase aqueuse afin de solubiliser le produit à extraire dans la phase aqueuse (sous forme ionisé) ou dans la phase organique (non ionisé). Pour vérifier la présence d'ions *chlorure* dans une solution de nitrate d'argent; on obtient un précipité blanc.

Les ions hydroxydes OH⁻ du NaOH, permettent d'identifier:

- ✓ Les ions Cuivre Cu²⁺, le précipité est bleu.

- ✓ Les ions Fer Fe^{2+} , le précipité est vert.
- ✓ Les ions Fe^{3+} , le précipité est rouille.

2.3.13 La complexation et précipitation:

Une molécule complexe dont la charge globale est nulle aura tendance à ne plus être soluble en milieu aqueux. Le complexe est neutre et il précipite. Si l'édifice formé est globalement chargé, l'espèce est soluble et l'on parle d'ion complexe. Donc un complexe chargé est soluble, et un précipité est un complexe neutre. La figure 13 est celle du Complexe cuivre (II)- tartrate chargé, donc soluble dans le milieu. En l'absence de ce complexe il se formerait un précipité d'hydroxyde de cuivre (II).

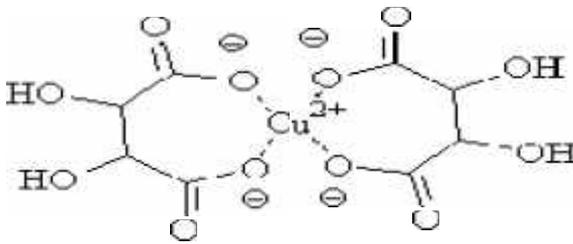
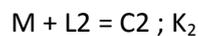
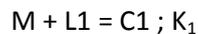


Figure 13 : Complexe cuivre (II)- tartrate

Si deux réactions, de complexation (Ou de précipitation) sont en compétition, celles qui se produira sera celle qui consomme le plus facilement les produits. En effet, la constante de complexation est le reflet de la stabilité. Plus elle est importante, plus le produit formé est stable.

Soit donc deux réactions de constantes K_1 et K_2 :

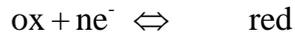


M: ion central sur lequel se complexe L1 L2

C2 est le complexe formé le plus stable, donc formé le plus facilement. En rajoutant L2 au C1, les complexes C1 disparaîtront pour libérer M qui se complexera avec L2.

2.3.14 Précipitation et réaction d'oxydoréduction:

Principe général : On considère un couple Ox/Red dans lequel l'Oxydant peut précipiter. Selon la formule de Nernst:



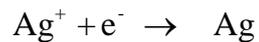
$$E_{\text{OX/RED}} = E_{\text{OX/RED}}^0 + \frac{0.059}{n} \text{Log} \frac{[\text{ox}]}{[\text{red}]}$$

$E_{\text{OX/RED}}^0$: potentiel redox standard

[[Ox]] diminue. Donc $E_{\text{OX/RED}}$ diminue. La précipitation diminue le pouvoir oxydant.

La situation est similaire si le réducteur précipite : le *pouvoir réducteur diminue*, donc le pouvoir oxydant augmente.

Exemple: couple redox Ag^+/Ag , son potentiel standard $E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 = 0.8 \text{ v}$



Selon la loi de Nernst:

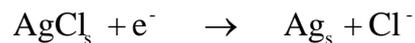
$$E = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + 0.06 \log [\text{Ag}^+]$$

En présence d'ions chlorure, les ions argent forment un précipité peu soluble :



$$K_s = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 10^{-10}$$

En présence d'excès d'ions chlorure, les ions argent deviennent minoritaire et le couple Ag^+/Ag est remplacé par le couple AgCl/Ag de demi réaction électronique:



$$K_s = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-] \quad [\text{Ag}^+] = \frac{K_s}{[\text{Cl}^-]}$$



$$E = E_{0\text{Ag}^+/\text{Ag}} + 0.059 \log [\text{Ag}^+]$$

$$E = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} + 0.059 \text{Log} \left[\frac{K_s}{[\text{Cl}^-]} \right]$$

$$E = E_{0\text{Ag}^+/\text{Ag}} + 0.059 \log k_s - 0.059 \log [\text{Cl}^-] \quad (3)$$



$$E = E_{\text{AgCl}/\text{Ag}} + 0.059 \text{Log} \left[\frac{1}{[\text{Cl}^-]} \right] \quad (4)$$

Des relations 3 et 4:

$$\begin{aligned} E_{0\text{AgCl}/\text{Ag}} &= E_{0\text{Ag}^+/\text{Ag}} + 0.059 \log k_s \\ &= 0.8 + (0.059 \times 10^{-10}) = 0.2 \text{ V} \end{aligned}$$

Donc le couple Ag^+/Ag de potentiel 0.8 V est remplacé par le couple AgCl/Ag de potentiel standard 0.2 V. La diminution du potentiel standard traduit la diminution du pouvoir oxydant de l'argent quand on remplace Ag^+ par AgCl .

Ainsi la précipitation de l'oxydant du couple diminue le potentiel standard, alors que la précipitation du réducteur augmente le potentiel standard, selon la règle alpha indiquée dans la figure 10 (voir chapitre 4).

2.3.15 Applications:

Les réactions de précipitations interviennent dans de différents domaines de la chimie:

- Séparation sélective des différents cations métalliques présents dans un minerai en hydrométallurgie.
- Dépôt de calcaire dans les canalisations et entartrage des appareils électroménager.
- Purification des solides par recristallisation en chimie organique.

Les installations de traitement physico-chimique utilisent :

- ❑ Des réactifs neutralisants (la chaux, le lait de chaux, la soude, la potasse, le carbonate de soude) pour neutraliser des déchets acides.
- ❑ des réactifs réducteurs (les sulfites, bisulfites, dithionites, fer ferreux) pour réduire des déchets contenant du chrome.
- ❑ des réactifs oxydants (l'eau oxygénée, les hypochlorites,...) pour oxyder des déchets contenant des cyanures, nitrites...
- ❑ des acides minéraux forts (acide sulfurique) pour solubiliser des métaux en vue de leur recyclage.
- ❑ des absorbants comme le charbon actif pour fixer certains polluants organiques.
- ❑ des réactifs de précipitation des métaux comme le sulfure de sodium.

2.4 REACTIONS DE COMPLEXATION

2.4.1 Définition des complexes – règle des 18 électrons :

Le complexe est un 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. L'eau, l'ammonium, et les ions halogénures sont les ligands inorganiques les plus communs. Le ligand est un ion ou molécule qui forme une liaison covalente avec le cation ou métal neutre par donation d'une paire d'électron. Le nombre de liaisons covalentes dont tend à former un cation avec l'électron donneur est appelé nombre de coordinat. Les valeurs typiques de ce nombre sont 2, 4 et 6. Les espèces formées peuvent être électriquement positifs, négatifs ou neutres.

Exemple : le complexe $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ est composé de :

L'atome central est $\text{Co}^{3+} : (1s)^2 (2s)^2 (2p)^6 (3s)^2 (3p)^6 (3d)^6 (4s)^0 (4p)^0$

Manque 12 électrons

Le ligand est : 6 NH_3 fournissent 12 électrons manquants

La règle des 18 électrons est l'équivalent pour les complexes des éléments de transition de ce qu'est la règle de l'octet pour les éléments principaux. Elle régit la chimie des complexes organométalliques, principalement utilisée dans la chimie des métaux de transition pour caractériser et prévoir la stabilité des complexes métalliques. La couche de valence d'un métal de transition peut accueillir 18 électrons : 2 dans chacune des cinq orbitales d , 2 dans les trois orbitales p et 2 dans l'orbitale s . En réalité, ces orbitales ne peuvent accepter de nouveaux électrons car cela donnerait naissance à des ions du type Pt^{8-} ou Fe^{10-} . Cependant, la combinaison de ces orbitales atomiques avec celles de ligands produit neuf orbitales moléculaires qui seront liantes ou non-liantes. Le remplissage de ces neuf orbitales moléculaires par des électrons du métal

ou du ligand est la base de la règle des 18 électrons. Lorsqu'un métal possède 18 électrons, il parvient à une configuration électronique équivalente à celle des gaz rares.

Elle est particulièrement utile dans l'étude des complexes organométalliques des périodes du chrome (Cr), du fer (Fe), du manganèse (Mn) et du cobalt (Co) et s'applique à des composés tels que le ferrocène, l'hexacarbonyle de chrome et le tétracarbonyle de nickel.

2.4.2 Nomenclature des complexes:

La nomenclature des complexes obéit aux règles suivantes :

- Nommer d'abord les coordinats négatifs (par ordre alphabétique). Ils ont la terminaison **o**.

Exemple: Cl^- : chloro OH^- : hydroxo CO_3^{2-} : carbonato

- On nomme ensuite les coordinats neutres puis les positifs. Ils conservent leurs nom sauf H_2O et NH_3 seront aqua et ammine.
- Les noms des ions complexes positifs se terminent en **ate**.

Exemple: $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ ion hexacyanoferrate(II)

- Le nom de l'atome central vient ensuite, il est suivi d'un chiffre romain indiquant son état d'oxydation.

Exemple: $\text{KFe}(\text{CN})_6^{3-}$ est l'ion hexacyano potassium ferrate(II)

$\text{Ni}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2^{++}$ ion tetrammine diaqua nickel(II)

Les *cations* formant des complexes sont souvent des *métaux de transition*; éléments possédant des électrons décrits par des orbitales de type « d », comme : Cu, Ag, Fe, Cr, etc. ou des éléments situés juste après les éléments de transition dans la classification périodique comme Al, Pb etc.

2.4.3 Types de ligands:

Les ligands sont de différents types ; parmi les plus courants des molécules comme l'eau ou l'ammoniac ou des anions comme les chlorures, les cyanures, les hydroxydes. Certains ligands peuvent fournir plusieurs doublets électroniques comme EDTA éthylènediamminetetraacétate selon la figure 12. Un ligand de ce type est appelé polydentate ou chélate (substance qui forme complexe avec les ions des métaux lourds), ils ont l'avantage

de réagir mieux avec les cations en réagissant en une seule étape. Ce type de chélates est utilisé pour éviter la toxicité aux métaux lourds chez l'être vivant.

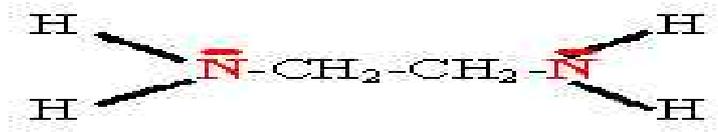


Figure 12 : EDTA

Exemple: $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ $\text{Cu}(\text{NH})_2(\text{CH}_2\text{COO})$ CuCl_4^{2-}

➤ **Monodentate** : Un ligand qui a un groupe donneur disponible comme l'ammoniac.

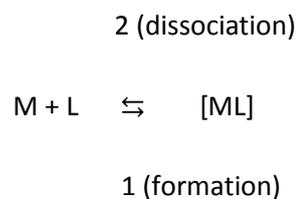
➤ **Bidentate** : est un ligand qui a deux groupes comme la glycine.

Tri, tetra, penta y hexa dentate : tels les agents chélates.

➤ **Macrocycle** : type de complexe formé à partir des ions métal et le composé organique cyclique. Ces molécules ont neuf ou plus d'atomes dans le cycle y inclut l'oxygène, nitrogène et soufre let le cryptant 2.2.2

2.4.4 Equilibre de complexation:

La formation d'un complexe à partir d'un métal M et de n ligand L s'écrira :



À cette réaction est associée une constante d'équilibre K:

$$K_f \text{ constante de formation : } K_f = \frac{[\text{ML}]}{[\text{M}] \cdot [\text{L}]}$$

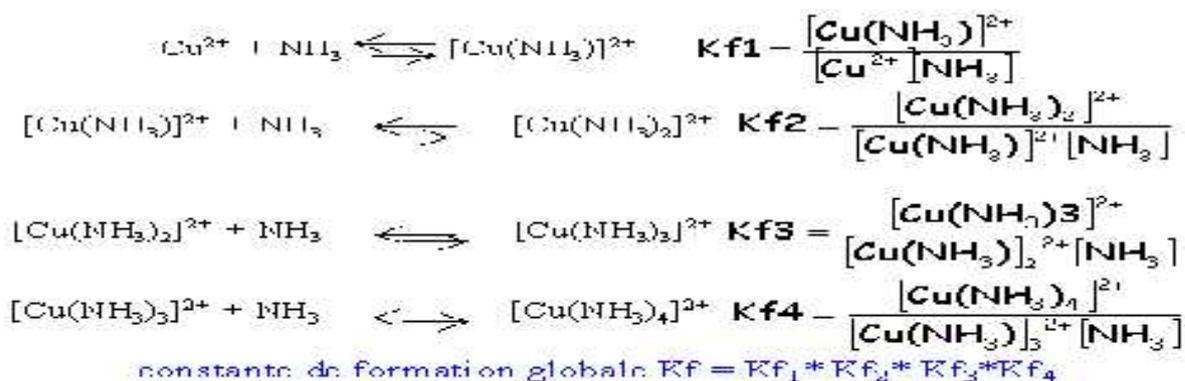
$$K_d \text{ constante de dissociation : } K_d = \frac{1}{K_f}$$

Au k_d on associe un pk_d : $\text{pk}_d = -\text{Log}k_d$

Plus un complexe est stable plus son K_f est grand.

2.4.5 Complexes successifs:

L'addition d'ammoniac à une solution aqueuse d'ion Cu^{2+} , est un exemple de complexes successifs, qui se traduit par le remplacement progressif des molécules d'eau par celle d'ammoniac.



2.4.6 Facteurs influant la stabilité des complexes:

La cause qui affecte plus à la stabilité d'un complexe, est la force de l'union ligand métal. Ainsi **un complexe est plus stable quand la charge du cation est plus grande, sa taille est petite et a plus d'orbitaux vides**. Aussi quand le même ligand présente plus d'unions avec le cation central, il serait difficile le rompre et le complexe sera plus stable vu l'augmentation de désordre et diminution de l'enthalpie.

1 La taille de l'anneau:

En formant un complexe avec un ligand polydenté, on obtient un cycle. La stabilité du complexe est maximale avec 5 coordinaat, et moins stable avec 6 et 4 coordinaat vu qu'ils présentent plus de répulsion entre le nuage des électrons. Le reste des anneaux présente grande instabilité.

2 Empêchement stérique:

Quand les ligands ont un grand volume, certains empêchements stérique peuvent éviter la coordination du nombre approprié de ligand.

Exemple: le 1-10 phenantroline ligand qui forme un complexe stable avec le fer(II), son dérivé 2-9 diméthyl 1-10 phenantroline ne forme pas de complexe avec le fer. Le calci-chrome forme complexe avec Ca^{2+} mais pas avec Ba^{2+} ni Mg^{2+} à cause du vide laisser à l'intérieur du calci-chrome détermine le cation qui peut l'occuper. L'ion calcium a une taille plus petite que les autres ions baryum et Magnésium.

2.4.7 Applications des complexes:

Les principaux usages des complexes sont :

- L'élimination des ions par complexation. Exemple: les Ca^{2+} des eaux dures sont transformés par chélation en ions complexes qui ne précipitent pas.
- Caractérisation des métaux de transition colorés en solution et leurs couleurs indique l'état d'oxydation. Les réactions colorées permettent la mesure quantitative par spectroscopie d'absorption UV.
- Titration des cations.
- Dissoudre les précipités insolubles
- Les complexes métalliques sont extrêmement utiles, étant des catalyseurs de réactions de polymérisation, hydrogénation, isomérisation, dismutation et oxydation des oléfines.

- Dans la nature, il y a des complexes métalliques qui interviennent dans les métalloprotéines (fer dans l'hémoglobine, magnésium dans la chlorophylle,..).

Les complexes en chimie des solutions ont des utilités multiples :

- Solubiliser un métal contenu dans un minerai (exemple : l'or solubilisé comme un complexe cyanuré).
- Caractériser la présence d'une espèce chimique par formation d'un complexe coloré.
- La capacité complexante de l'EDTA est mise à profit dans le traitement d'intoxication par des métaux comme le plomb.
- Des complexes de gadolinium sont utilisés comme agent de contraste en IRM.
- Le complexe $\text{Fe}(\text{CO})_5$ liquide à température ambiante permet d'obtenir par distillation du fer très pur.
- Extraction d'un cation d'un solvant à l'autre et dissolution d'un précipité insoluble.
- En médecine: des complexes de platine sont utilisés dans le traitement de certains cancers (cisplatine, carboplatine...).
- En ophtalmologie dans la protection oculaire.
- En tinte et pigments: les complexes des métaux de transition sont la majorité tintés, tels les composés de chrome.
- En construction, dans le control du surchauffage des bâtiments, fenêtres intelligents.
- Comme indicateurs de température pour système de sécurité et comme les filtres optiques.

- ❑ Dans la structure polymérique: conducteur synthétique métallique, ferromagnétique et ferroélectrique.
- ❑ Acetylacetonate de vanadium utilisé dans la durabilité des polystyrènes insaturés.
- ❑ Les complexes carboxylates de Chrome, utilisés dans l'industrie du papier en tant qu'agent résistant à l'eau.

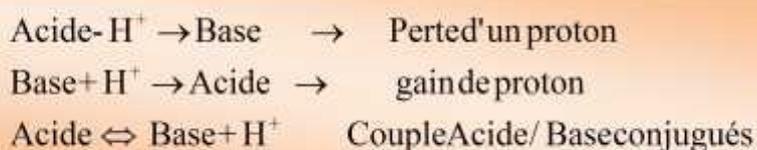
CHAPITRE 3

EQUILIBRES HOMOGENES

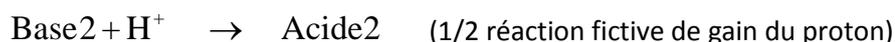
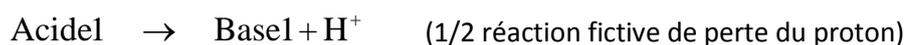
REACTIONS ACIDO-BASIQUES

3.1 Généralités : Acides et Bases de Bronsted-Lowry

Un **acide** est un **donneur de proton** et une **base** est un **accepteur de proton**. Un acide en perdant un proton va se transformer en une base capable d'accepter à son tour un proton pour redonner l'acide de départ. Deux substances pouvant ainsi se transformer l'une dans l'autre par gain ou perte d'un proton constituent un couple Acide / Base conjugués de Bronsted.

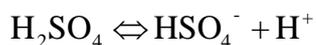
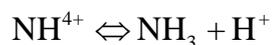
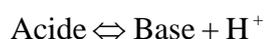


3.2 Réaction acide-base:



Le proton échangé n'apparaît pas dans l'équation bilan. Il n'est ni créé, ni détruit. Une réaction acide-base selon Bronsted est donc un simple transfert de proton de l'acide 1 à la base 2.

Exemples: de couples acide / base conjugués

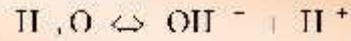


3.3 Acido- basicité de l'eau:

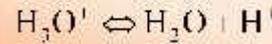
Dans la très grande majorité des cas, les réactions acidobasiques se déroulent en solution aqueuse, l'eau va donc intervenir. L'eau peut être considérée à la fois comme un acide

ou comme une base. De telles substances, à la fois acide et basique, sont appelées des ampholytes ou substances amphotères.

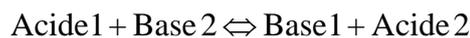
L'eau est un acide capable de libérer un proton.



L'eau est une base capable de fixer un proton.

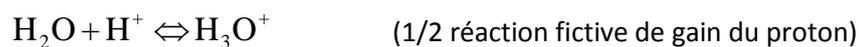


L'eau pourra donc réagir sur elle-même au cours d'une réaction acido-basique.



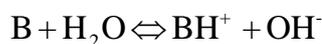
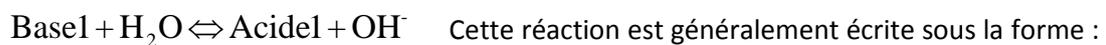
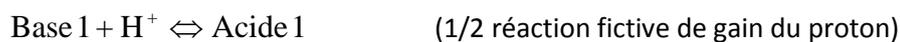
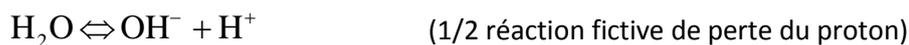
1 Réaction des acides sur l'eau :

La base conjuguée de l'eau est l'ion hydroxyde OH^- . L'acide conjugué de l'eau est l'ion hydronium H_3O^+ . L'acide 1 réagit avec l'eau qui joue donc le rôle de la base 2. L'acide est transformé en sa base conjuguée et l'eau en son acide conjugué H_3O^+ .



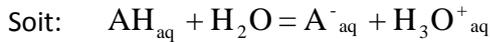
2 Réaction des bases sur l'eau:

La base 1 réagit avec l'eau qui joue donc le rôle de l'acide 2. La base est transformée en son acide conjugué et l'eau en sa base conjuguée OH^- .



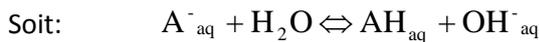
Les réactions acide-base seront donc toujours des réactions rapides.

3.4 Constante d'acidité K_a , Constante de basicité K_b :



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

K_a est appelée constante d'acidité de l'acide AH.



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

K_b est appelée la constante de basicité de la base A^- .

Un couple acide base conjugués est caractérisé à la fois par le K_a de son acide ou par le K_b de sa base. Couple AH / A^- . Le produit $K_a \cdot K_b$ est tout simplement égal à K_e .

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

On peut utiliser indifféremment le K_a ou le K_b pour caractériser un couple acide-base de Bronsted. Dans la pratique, la grandeur K_a est la plus utilisée. On utilise fréquemment une échelle logarithmique en raison des valeurs numérique généralement très faibles des constantes K_a et K_b dite pK_a et pK_b .

$$\begin{array}{lll} pK_a = -\text{Log } K_a & K_a = 10^{-pK_a} & pK_b = -\text{Log } K_b \\ pK_e = -\text{Log } K_e = 14 & & pK_a + pK_b = 14 \end{array}$$

3.5 pH des solutions d'acides et de bases:

On définit le pH (potentiel Hydrogène) d'une solution comme le cologarithme décimal de l'activité des ions hydronium.

- Pour une solution acide : - $[H_3O^+] > [OH^-]$

Le milieu est acide : $[H_3O^+] > 10^{-7} \text{ mol.l}^{-1}$ et $[OH^-] < 10^{-7} \text{ mol.l}^{-1}$

$$pH = -\log [H_3O^+]$$

$$pH < 7 \quad \text{et} \quad pOH > 7$$

Le pOH d'une solution est le cologarithme décimal de la molarité des ions hydroxyde.

Pour une solution basique : $[\text{OH}^-] > [\text{H}_3\text{O}^+]$

Le milieu est basique: $[\text{OH}^-] > 10^{-7}$ et $[\text{H}_3\text{O}^+] < 10^{-7} \text{ mol.l}^{-1}$

$$\text{pH} > 7 \quad \text{et} \quad \text{pOH} < 7$$
$$\text{pOH} = -\log[\text{OH}^-]$$

Et pour une constante $\text{pK} = -\log K$

Le milieu est neutre : $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-7} \text{ mol.l}^{-1}$

Relation entre pH et pOH:

$$[\text{H}_3\text{O}^+].[\text{OH}^-] = K_e = 10^{-14}$$
$$-\log[\text{H}_3\text{O}^+] - \log[\text{OH}^-] = -\log K_e = 14$$
$$\text{pH} + \text{pOH} = 14$$

3.6 pH des mélanges:

Mélange d'acides forts : Se comporte comme un seul acide fort.

Mélange de bases fortes : Se comporte comme une seule base forte.

Mélange d'acides : L'acide le plus fort impose le pH.

Mélange de bases : La base la plus forte impose le pH.

Acide fort ou base forte : la dissociation est totale.

Pour un acide fort : $\text{pH} = -\log c$ pour une base forte: $\text{pOH} = -\log c$

Mélange d'acide et base faible : Les réactions de dissociation sont des équilibres;



Loi d'action de masse:

$$K_a = \frac{[H_3O^+] \cdot [A^-]}{[HA]} \quad K_b = \frac{[OH^-] \cdot [BH^+]}{[B]} \quad (1)$$

La neutralité électrique de la solution : indique que la dissociation forme autant de charges positives que de charges négatives, en négligeant l'auto ionisation de l'eau :

L'acide et la base étant très peu dissociés, $[A^-]$ est négligée devant $[HA]$ et $[BH^+]$ devant $[B]$; l'équation (3) se simplifie :

$$[H_3O^+] = [A^-] \quad [BH^+] = [OH^-] \quad (2)$$

$$c = [HA] + [A^-] \quad c = [B] + [BH^+] \quad (3)$$

$c = [HA]$ $c = [B]$ (3') On porte dans l'équation (1) les résultats (2) et (3') :

$$K_a = \frac{[H_3O^+]^2}{c} \quad K_b = \frac{[OH^-]^2}{c}$$

$$[H_3O^+] = \sqrt{K_a \cdot c} \quad [OH^-] = \sqrt{K_b \cdot c}$$

$$pH = \frac{1}{2}(pK_a - \log c) \quad pOH = 14 - \frac{1}{2}(pK_b - \log c)$$

3.7 Mesure du pH :

La mesure du pH peut être faite par les méthodes suivantes :

1 Méthodes électrochimiques :

Le potentiel d'électrode dans un système d'oxydo-réduction a pour expression :

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \text{Log} \frac{\text{forme oxydée}}{\text{forme réduite}}$$

Cas de : $H^+ / \frac{1}{2} H_2$ a p atmosphérique

$$E = \frac{RT}{F} \text{Log}[H^+]$$

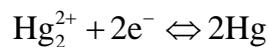
On utilise $[H^+]$ ou plus exactement $[H_3O^+]$ en solution aqueuse, à 25°C :

$$E = 0.059 \log [H_3O^+] \qquad E = -0.059 \text{pH}$$

Le pH est proportionnel au potentiel de l'électrode à hydrogène. Ainsi pour connaître le pH, on mesure E. Le principe consiste en la mesure de la différence de potentiel V entre l'électrode d'hydrogène et une électrode de potentiel connu E1 :

$$V = E_1 - E_{H^+/1/2H_2} = E_1 + 0.059 \text{pH}$$

D'où l'usage d'un pH-mètre : l'électrode de référence la plus commune est l'électrode au calomel (Hg_2Cl_2), ayant l'équilibre d'oxydo-réduction :



A température ambiante, son potentiel est : $E=0.250$ volt

Avant chaque mesure, on étalonne l'appareil à l'aide d'une solution tampon de pH connu.

2 Indicateurs colorés :

Un indicateur coloré est un couple acide-base, ayant une couleur différente des formes acide et basique.

Exemple : L'hélianthine rouge est l'acide paradiméthylaminodiabenzène sulfonique. L'hélianthine jaune est l'ion sulfonate correspondant à cet acide. L'indicateur s'écrit :

HA : forme acide première couleur

A⁻ : forme basique deuxième couleur

Quand on introduit un indicateur coloré dans une solution aqueuse, l'équilibre entre les deux formes est :

1



2

- A pH faible, $[H_3O^+]$ élevé, l'équilibre est déplacé dans le sens 2, la première couleur est observée.

- A pH fort, $[H_3O^+]$ faible, l'équilibre est déplacé dans le sens 1, la deuxième couleur est observée.
- Ainsi la couleur de la forme acide est observée en milieu acide, et la couleur de la forme base est observée en milieu basique.

Les deux formes HA et A^- coexistent dans la solution, la couleur observée est celle de la forme prédominante. Il y a un domaine de pH dans lequel les concentrations des deux formes sont voisines, qui explique l'apparition d'une teinte intermédiaire entre celle de l'acide et la base dite teinte sensible. Ce domaine est appelé domaine de virage, sa largeur dépend de la sensibilité de l'œil au changement de couleur. La largeur de cette zone est considérée de deux unités de pH.

Le choix de l'indicateur dépend du domaine de pH étudié, leurs pK couvrent toute l'échelle du pH. Cet indicateur doit être utilisé en faible quantité, pour ne pas causer des perturbations sensibles du pH de la solution. Dans la pratique on utilise un papier imprégné d'indicateur universel (mélange de plusieurs indicateurs, la couleur prise par le papier en contact avec la solution indique son pH).

3.8 Neutralisation des acides et des bases :

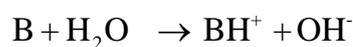
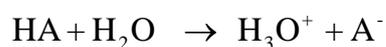
Lorsqu'on mélange un acide HA avec une base B, les ions H_3O^+ de l'un réagissent avec les OH^- de l'autre pour donner de l'eau. C'est une réaction de neutralisation. Cette neutralisation est totale, lorsque $[H_3O^+]=[OH^-]$, il s'agit de l'équivalence.

1 Neutralisation d'un acide et base forts:

Le mélange d'un acide fort avec une base forte donne lieu à une dissociation totale :

Acide

base



Avant mélange:

c_1 V_1

c_2 V_2

Après mélange:

Dans V_1+V_2 on met

$c_1 V_1$ moles H_3O^+

$c_2 V_2$ moles OH^-

- Si $c_1 V_1 < c_2 V_2$: les $c_1 V_1$ moles H_3O^+ sont neutralisées par $c_2 V_2$ moles OH^- il reste en excès $c_2 V_2 - c_1 V_1$ moles OH^- :

$$[OH^-] = \frac{(c_2 V_2 - c_1 V_1)}{V_1 + V_2}$$

$$pOH = -\log \frac{(c_2 V_2 - c_1 V_1)}{V_1 + V_2}$$

$$pH = 14 + \log \frac{(c_2 V_2 - c_1 V_1)}{V_1 + V_2}$$

- Si $c_1 V_1 = c_2 V_2$: neutralisation totale, les ions BH^+ et A^- conjugués de la base et de l'acide sont neutres, le pH est celui de l'eau pure. $pH=7$

Si $c_1 V_1 > c_2 V_2$: Les ions H_3O^+ sont en excès, les $c_1 V_1$ moles H_3O^+ neutralisent $c_2 V_2$ moles OH^- il reste $c_1 V_1 - c_2 V_2$ moles H_3O^+

$$[H_3O^+] = \frac{(c_1 V_1 - c_2 V_2)}{V_1 + V_2}$$

$$pH = -\log \frac{(c_1 V_1 - c_2 V_2)}{V_1 + V_2}$$

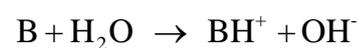
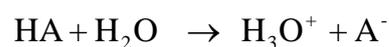
Les graphes de neutralisation d'un acide par une base et d'une base forte par un acide fort sont identiques, par une symétrie d'axe $pH=7$: $\frac{pH + pOH}{2} = 7$

La relation d'équivalence : $c_1 V_1 = c_2 V_2$ permet par mesure des volumes, de déduire l'une des concentrations connaissant l'autre. Il s'agit d'un dosage acido-basique. L'usage d'un indicateur coloré comme l'hélianthine et la phénolphtaléine, permet de mettre en évidence la fin de la neutralisation.

2 Neutralisation d'un acide faible et base forte:

Acide : dissociation faible

base dissociation totale



Avant mélange:

$c_1 V_1$

$c_2 V_2$

Les c_1V_1 moles d'acide sont

Les c_2V_2 moles de base sont

En partie à l'état HA et partie ions a l'état ions OH⁻

Après mélange: Les ions OH⁻ neutralisent les H₃O⁺ et l'équilibre se déplace dans le sens 1. La neutralisation consiste en l'ajout progressif de la base forte à la solution d'acide faible.

- si $c_2V_2 < c_1V_1$: seule une partie de l'acide c_1V_1 moles H₃O⁺ est neutralisée conservation des éléments dans l'acide.

Loi d'action de masse appliquée à l'équilibre de dissociation ka:

$$K_a = \frac{[H_3O^+] \cdot [A^-]}{[HA]} \quad (1)$$

Conservation des éléments dans l'acide:

$$[HA] + [A^-] = \frac{c_1 \cdot V_1}{V_1 + V_2} \quad (2)$$

Et dans la base: $[BH^+] = \frac{c_2 \cdot V_2}{V_1 + V_2} \quad (3)$

La neutralité électrique: $[BH^+] = [A^-] \quad (4)$

A partir de (1): $[H_3O^+] = \frac{K_a \cdot [HA]}{[A^-]}$

Donc: $pH = pK_a + \log \frac{[A^-]}{[HA]}$

Remplaçons [HA] et [A⁻] par leurs valeurs tirés de 2, 3, 4 on déduit:

$$pH = pK_a + \log \frac{c_2 V_2}{c_1 V_1 - c_2 V_2}$$

- Si $c_2V_2 = c_1V_1$: neutralisation complète tout l'acide est dissocié, et la loi d'action de masse n'est plus applicable. On a BH^+ conjugué de base forte donc neutre et A^- conjugué d'acide faible donc base faible. Le milieu est basique.

$$K_b = \frac{K_e}{K_a} = \frac{10^{-14}}{K_a} \quad \text{et} \quad c = \frac{c_2V_2}{V_1 + V_2}$$

$$pH = 14 - \frac{1}{2}(pk_b - \log c)$$

Au point d'équivalence le milieu est basique, son pH est celui d'une base faible.

- Si $c_2V_2 > c_1V_1$: On a mélange de deux bases; B forte et base conjugué A- faible, le milieu est fortement basique.

Pour ce type de neutralisation, l'équivalence a lieu à pH basique. L'indicateur adéquat est la phénolphtaléine $pK=9$. A la demi-neutralisation $pH=pK_a$, cette propriété est utilisée pour déterminer expérimentalement les pK_a des acides faibles à partir des courbes de neutralisation.

Le dosage d'une base forte par un acide faible n'a pas d'intérêt pratique. Le dosage de base forte se fait en général par un acide fort, car la neutralisation serait plus nette et facile à mettre en évidence.

3 Neutralisation d'un acide fort et base faible:

La neutralisation d'une base faible par un acide fort est symétrique à la précédente, il suffit de remplacer base par acide et acide par base.

- si $c_1V_1 < c_2V_2$: $pOH = pK_b + \log \left[\frac{c_1V_1}{c_2V_2 - c_1V_1} \right]$

A la neutralisation $c_1V_1=c_2V_2$:le pH est celui d'un acide faible BH^+ $K_a = \frac{K_e}{K_b}$

Au-delà de l'équivalence on a un mélange de deux acides HA et BH^+

$$pOH = pk_b \quad pOH + pH = 14$$

A la demi-neutralisation: $pH = 14 - pk_b$

Ainsi la mesure du pH permet la détermination de la constante de basicité K_b . A l'équivalence le pH est inférieur à 7, on a présence de l'acide faible BH^+ . L'indicateur coloré adéquate est l'hélianthine $pK= 3.8$.

3.9 Force relative des acides et des bases:

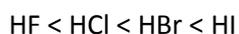
1 Forces des acides :

La force d'un acide dépend de la force de la liaison avec le proton. La constante d'acidité permet un classement des acides en fonction de leur force. En effet, plus la constante est petite et plus un acide est faible. **Plus un acide est fort, plus sa base conjuguée est faible.** L'acide conjugué d'une base forte est un acide faible ($pK_b < 0$ c-à-d $pK_a > 14$). **Plus le pK est grand, plus l'acide (base) est faible.**

Exemple: HSO_4^- $pK_a=2$ dissociation moyenne

HCN $pK_a=9.4$ dissociation faible K_a élevé donc pK_a faible.

A mesure que l'on descend dans une colonne du tableau périodique, l'acidité augmente. L'acidité augmente de gauche à droite dans une période.

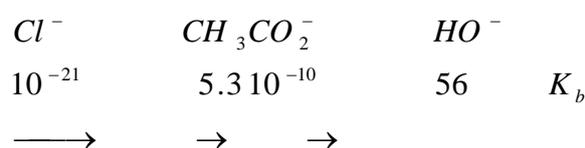


pK_a diminue 3,2 -7 -9 -10

La liaison HF est la plus solide et la liaison HI est la plus faible.

2 Force des bases:

La constante de basicité permet un classement des bases en fonction de leur force. En effet, plus la constante est grande et plus une base est forte. L'acide conjugué d'une base faible est un acide fort.



Augmentation de la force de base

3.10 Effet structurale sur l'acidité et basicité:

Les acides étant accepteurs d'électrons sont des électrophiles. Les bases étant des donneurs d'électrons sont des nucléophiles.

1 Electronégativité:

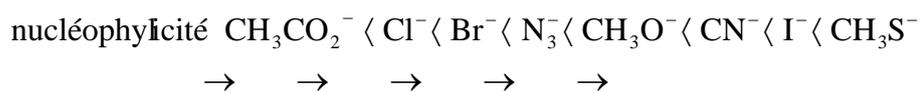
L'électronégativité quantifie la faculté d'un élément à gagner un ou plusieurs électrons au sein d'une liaison ou encore la faculté à devenir négatif. Plus l'élément est électronégative, plus il est capable d'acquérir une charge négative plus facilement, et donnera lieu à une base conjuguée plus stable et un acide plus fort.

Electronégativité	$C < N < O < F$
Acidité	$H-CH_3 < H-NH_2 < H-OH < H-F$
Basicité	$-CH_3 > -NH_2 > -OH > -F$

2 La nucléophilicité:

La nucléophilicité est la capacité de substituer un halogène uni à un carbone, dans les attaques au carbone électrophile.

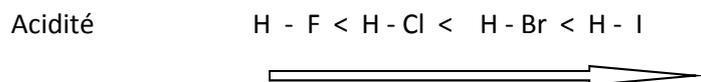
Exemple : cet exemple montre l'influence de l'augmentation de nucléophilicité sur l'acidité de certains composés.



Augmentation de la force nucléophile

3 La taille:

Quand la taille de l'atome augmente, le H est plus libre et le lien est plus facile à rompre. La charge négative de l'anion est plus stable quand elle se distribue dans une zone large.



Taille et stabilité augmente

4 Stabilité par résonance:

La délocalisation de la charge négative dans la base conjuguée stabilise l'anion et la substance sera un acide plus fort, tel comme le montre le tableau 9.

Base	I ⁽⁻⁾	Cl ⁽⁻⁾	H ² O	CH ₃ CO ₂ ⁽⁻⁾	RS ⁽⁻⁾	CN ⁽⁻⁾	RO ⁽⁻⁾	NH ₂ ⁽⁻⁾	CH ₃ ⁽⁻⁾
Conj. acid.	HI	HCl	H ₃ O ⁽⁺⁾	CH ₃ CO ₂ H	RSH	HCN	ROH	NH ₃	CH ₄
pK _a	-9	-7	-1.7	4.8	8	9.1	16	33	48

Augmentation de la force de la base

CHAPITRE 4

OXYDO-REDUCTION

4.1 LES ELECTROLYTES

4.1.1 Définition des électrolytes:

Svante Arrhenius a émis l'hypothèse que certaines substances, comme NaCl et HCl, se dissocient en cations et en anions lorsqu'elles sont dissoutes dans l'eau. Les ions ainsi produits permettent à l'électricité de circuler dans la solution. C'est la théorie de la dissociation électrolytique.

Un électrolyte est une substance conductrice, qui contient des ions mobiles. Le soluté dissout dans le solvant, il produit une solution conductrice d'électricité. Les particules chargées qui circulent sont des ions. Les ions transportent une charge électrique à travers la solution; les anions (-) sont attirés vers l'anode, et les cations (+) sont attirés vers la cathode. Les solutions aqueuses des composés ioniques sont de bons conducteurs; il existe des électrolytes liquides et solides.

Les électrolytes liquides : sont des électrolytes aqueux dans lesquels les ions proviennent d'un sel soluble et les sels fondus qui ne sont constitués que d'ions.

Les électrolytes solides : sont des cristaux dans lesquels certains ions sont mobiles ou des polymères comme ceux utilisés dans les membranes échangeuses d'ions. Ce sont des solutés qui produisent suffisamment d'ions pour rendre une solution conductrice.

Certains électrolytes sont dits naturels étant présents dans le réseau sanguin, ce sont des électrolytes sanguins. D'autres sont présents dans la sueur, car elle contient des éléments électrolytiques, comme le potassium.

4.1.2 Classification des électrolytes:

1 Électrolyte fort :

C'est un soluté qui se dissocie complètement ou presque sous forme d'ions en solution, tel NaCl, HCl, KMnO_4 sont considérés comme bons conducteurs. Quelques acides sont des électrolytes forts, tels que l'acide perchlorique (HClO_4), l'acide nitrique (HNO_3), l'acide sulfurique (H_2SO_4), et l'acide chlorhydrique (HCl).

Les électrolytes les plus connus: les solutions d'acide sulfurique des batteries au plomb ; les solutions de potasse 5 à 8 M des batteries alcalines de types Ni-Cd ou Ni-MH ; les solutions de LiPF_6 dans des mélanges de solvants organiques de types « carbonates » des batteries

lithium ion ; les solutions de sulfate de Cuivre, ou de Zinc ou de Nickel en milieu acide sulfurique utilisés pour les revêtements électrolytiques à anodes solubles ; les sels fondus à base d'alumine et de cryolithe pour l'électrosynthèse de l' Aluminium.

2 Électrolyte faible :

Un électrolyte faible est une substance qui *se dissocie partiellement* dans l'eau. Les acides faibles, comme l'acide acétique dont seulement environ 1 % des molécules se dissocient dans l'eau pour former des ions, sont des électrolytes faibles puisqu'ils ne sont pas totalement ionisés.

Il y a aussi quelques sels qui forment des électrolytes faibles, comme le chlorure de mercure (II), puisqu'il ne s'ionise que partiellement en solution aqueuse, le courant peut circuler, mais cet électrolyte est un mauvais conducteur. Le sel est un mélange d'acide et de base (NaCl;Na₂SO₄;acétate de sodium NaOOCCH₃).

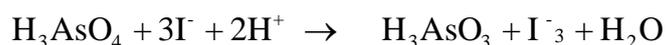
Le tableau 3 regroupe des exemples d'électrolytes forts et faibles.

Electrolyte fort	Electrolyte faible
Acide inorganique : HNO ₃ , HClO ₄ , HCl, HBr, H ₂ SO ₄ . Les hydroxydes alcalins et alcalino terreux. La majorité des sels.	La majorité des acides organiques, Ammonium et la plupart des bases organiques. Thyocyanate de Hg Zn et Cd.

4.1.3 Effet des électrolytes sur les équilibres chimiques:

La position des équilibres des solutions dépend de la concentration de l'électrolyte additionné à la solution. Quand l'électrolyte contient un ion non commun à la solution, il déplace l'équilibre.

Exemple: oxydation de l'ion iode par l'acide arsenic



Si on ajoute un électrolyte comme: le nitrate de baryum, sulfate de potassium ou le perchlorate de sodium, la couleur de l'ion triiodide devient moins intense. Ceci indique que la concentration du I₃⁻ a diminué ; l'équilibre chimique de la solution est déplacé vers la *gauche* après addition.

1 Effet de la charge ionique sur l'équilibre:

L'effet de l'électrolyte augmente avec l'augmentation de la charge. Dans une solution de nitrate de potassium 0.02 M la solubilité du nitrate de baryum ayant double charge ionique est deux fois plus grande que dans de l'eau pure.

2 L'effet de la force ionique :

La force ionique est exprimée par l'expression suivante:

$$\mu = \frac{1}{2} ([A] \cdot Z_A^2 + [B] \cdot Z_B^2 + [C] \cdot Z_C^2 + \dots)$$

[A], [B], [C] : concentrations molaires des ions A, B, C. Z_A, Z_B, Z_C : leurs charges.

Le tableau 4: effet de la charge sur la force ionique.

Type d'électrolyte	exemple	Force ionique
1 :1	NaCl	c
1 :2	Na ₂ SO ₄ , Ba(NO ₃) ₂	3 c
1 :3	Na ₃ PO ₄ , Al(NO ₃) ₃	6 c
2 :2	MgSO ₄	4 c

3 Effet de sel :

Résulte des forces attractives et répulsives qui existent entre les ions de l'électrolyte et les ions présents dans la solution.

Exemple: quand le précipité de sulfate de baryum est en équilibre avec la solution de chlorure de sodium; chaque ion de baryum dissous est entouré d'une atmosphère ionique négatif qui repousse les ions de sodium et attire les ions chlorite. De même chaque ion sulfate est entouré d'une atmosphère ionique positif. Cet effet cause la diminution d'attraction entre les ions sulfate et baryum et augmente ainsi la solubilité. Ainsi la concentration effective des ions baryum et sulfate diminue avec l'augmentation de la force ionique.

4.1.4 Coefficient d'activité:

Le coefficient d'activité mesure l'effet des électrolytes sur l'équilibre chimique; l'activité ou la concentration effective de l'espèce X dépend de la force ionique du milieu selon la formule suivante:

$$a_x = [X] \cdot \gamma_x$$

a_x : activité de X

[X]: concentration molaire

γ_x : coefficient d'activité

Le coefficient d'activité varie avec la variation de la force ionique.

Dans les solutions très dilués, la force ionique est minimale et le coefficient d'activité

$a_x = 1$. Le coefficient d'activité diminue avec l'augmentation de la force ionique.

$\gamma_x < 1$: $\sim \rightarrow 0$ $a_x \rightarrow [X]$ et $K_{sp} \rightarrow K'_{sp}$

Quand la force ionique $\mu > 0.1M$, le coefficient d'activité augmente et peut être supérieur à 1.

Le coefficient d'activité des ions ayant la même charge est presque le même.

$X_m Y_n$ est un précipité, sa constante thermodynamique d'équilibre est :

$$K_{sp} = a_x^m \cdot a_y^n$$

$$a_x = [X] \gamma_x \text{ donc : } K_{sp} = [x]^m \cdot \gamma_x^m \cdot [y]^n \cdot \gamma_y^n = K'_{sp} \gamma_x^m \gamma_y^n$$

K_{sp} est le produit de solubilité. Ainsi, les coefficients d'activité varient avec la variation de la force ionique.

4.1.5 Expression pour les constantes d'équilibres :

Un équilibre chimique homogène s'écrit en général: $aA + bB + \Lambda \Leftrightarrow pP + qQ + \Lambda$

A partir des lois de la thermodynamique on déduit que dans les réactions de dissolution ou en phase gazeuse, quand l'équilibre chimique est atteint (lorsque les concentrations des espèces participantes deviennent constantes), le rapport des produits des concentrations, habituellement représenté par K_c et appelé la constante d'équilibre, s'écrit avec les réactifs au dénominateur et produits au numérateur selon la loi de GULDBERG et WAAGE:

$$K = \frac{[P]^p [Q]^q}{[A]^a [B]^b}$$

Il exprime la position de l'équilibre, plus ou moins favorable ($K > 1$) ou défavorable ($K < 1$), que l'on peut quantifier si l'on peut mesurer la concentration de l'une des espèces en équilibre, avec l'aide des quantités analytiques (concentrations, masses ou volumes) des réactifs mis en œuvre. L'indice c rappelle que la loi est relative aux concentrations des substances. Cette constante d'équilibre n'a pas d'unité.

4.1.6 Mesure de la conductivité d'une solution:

La conductivité d'une solution est la mesure de la capacité des ions à transporter le courant électrique. A l'intérieur d'une solution électrolytique, chaque ion apporte sa contribution au passage du courant électrique.

Plus l'électrolyte est dilué, plus la conductivité diminue, car il y a moins d'ions par volume de solution pour assurer le transport du courant.

Sa mesure s'effectue par l'utilisation d'une cellule de conductivité couplée à un conductimètre, et la conductivité s'exprime en $\mu\text{S}/\text{cm}$. Un conductimètre, préalablement étalonné, permet d'afficher directement la valeur de la conductivité σ de la solution. La conductivité de la solution ionique σ (sigma) est la somme des conductivités ioniques des ions qu'elle contient donc on a : $\sigma = \sum \lambda_i$

On caractérise la contribution de chaque ion par une conductivité molaire ionique λ_i .

Avec $[X_i]$ en mol m^{-3} λ_i en $\text{S m}^2 \text{mol}^{-1}$ et σ en S m^{-1} S: siemens (conductance)

1 Conductivité des ions monochargés:

La conductivité ionique d'un ion *monochargés* est égale au produit de sa conductivité molaire ionique par sa concentration soit: $\kappa = \sum_i z_i [X_i]$

Tableau 5: Les différentes conductivités molaires ioniques à 25° C.

Ion	λ (S m ² mol ⁻¹)
H ₃ O ⁺	35.02 10 ⁻³
OH ⁻	24.01 10 ⁻³
I ⁻	7.70 10 ⁻³
Cl ⁻	7.63 10 ⁻³
K ⁺	7.35 10 ⁻³
NH ₄ ⁺	7.34 10 ⁻³
NO ₃ ⁻	7.14 10 ⁻³
MnO ₄ ⁻	6.10 10 ⁻³
Na ⁺	5.01 10 ⁻³

En solution aqueuse, les ions H₃O⁺ et OH⁻ ont une conductivité molaire ionique plus importante que celle des autres ions, vu que ce sont des dérivés de l'eau. Leur mobilité dans l'eau est en effet très importante. Cependant, dans le cas de l'eau pure, leur concentration est très faible (10⁻⁷ mol. L⁻¹) et leur contribution est donc négligeable : une solution d'eau pure ne conduit que très peu l'électricité.

2 Conductivité des ions polychargés:

Si les ions portent plusieurs charges; la formule devient:

$$\kappa = \sum_i z_i^2 \lambda_i [X_i]$$

Ou z_i : nombre de charges portées par l'ion.

4.1.7 Applications de la conductimétrie:

La conductimétrie est très utilisée en chimie pour :

- Des dosages: La conductivité ou conductimétrie permet le suivi de l'évolution d'un dosage, en montrant qu'au cours d'un dosage des ions disparaissent, d'autres apparaissent, d'autres enfin restent spectateurs. L'effet global pourra permettre de déceler un point d'équivalence.
- Des déterminations de cinétique chimique.
- Des déterminations de constantes d'équilibres.
- En thermodynamique (produit de solubilité par exemple).
- Les batteries de Lithium étant un métal polymère, utilise comme électrolyte des copolymères à blocs conducteurs uniquement par ions lithium.
- Des électrolytes-gels ont été réalisés par photopolymérisation du tétraéthylène glycol diacrylate (TEG). Le plastifiant est un solvant ternaire, carbonate diéthylène EC, carbonate de propylène PC, 2-méthoxyéthyléther diglyme DG. La conductivité est assurée par l'addition de trifluorométhane sulfonate de lithium (triflate, TL).

4.2 LES NOTIONS D'OXYDOREDUCTION:

4.2.1 Définitions :

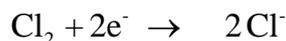
Une réaction d'oxydoréduction ou réaction redox est une réaction chimique au cours de laquelle se produit un échange d'électrons. La réaction d'oxydoréduction résulte de l'échange d'électrons entre deux couples, l'un agissant comme oxydant, l'autre comme réducteur.

L'espèce chimique qui **capte** les électrons est appelée « **oxydant** » ; celle qui les **cède** est appelée « **réducteur** ».

Une **oxydation** est une transformation dans laquelle il y a **perte d'électrons**, la **charge augmente**:



Une **réduction** est une transformation dans laquelle il y a **gain d'électron**, la **charge diminue** :



Un oxydant est un réactif qui provoque l'oxydation. Il sera donc capteur d'électrons et subira la réduction. Un oxydant a le nombre d'oxydation qui peut diminuer (Cl_2). Un réducteur est un réactif qui provoque la réduction. Il sera donc donneur d'électrons et subira l'oxydation. Un réducteur a le nombre d'oxydation qui peut augmenter (Cu).

4.2.2 Nombre d'oxydation d'un élément :

Pour comparer deux éléments liés, il est important de déterminer le signe de transfert qui indiquera l'élément oxydé et l'élément réduit. Ainsi, le nombre d'oxydation est la charge de l'élément à l'état d'ion. L'oxydation et la réduction peuvent être définies en fonction du nombre d'oxydation (n.o) ; quand le n.o augmente il s'agit d'une oxydation, et quand il diminue il s'agit d'une réduction. Le nombre d'oxydation (n.o) d'un élément ou d'une espèce chimique est déterminé selon des règles établies suivantes :

- Le n.o d'un élément simple dans son état fondamental est nul.
Exemple : $n.o(\text{Na}) = 0$
- Le n.o d'un ion est égale à sa charge. Exemple : $n.o(\text{Fe}^{2+}) = +II$ $n.o(\text{Cl}^{-}) = -I$;
 $n.o(\text{Ce}^{4+}) = +IV$
- L'hydrogène combiné aura un nombre d'oxydation +1, excepté dans les hydrures salins il aura un nombre d'oxydation -1.
- L'oxygène combiné aura un nombre d'oxydation -2, excepté dans les peroxydes son n.o est -1 et dans les composés de fluor son n.o est +2.
- Le nombre d'oxydation des métaux est égal à sa valence ionique avec charge positive. Ainsi, les métaux du groupe 1 et 2 ont un nombre d'oxydation +1 et +2 respectives.

- ❑ Dans les composés covalents, on attribue le nombre d'oxydation négative à l'élément le plus électronégatif et le positif à l'élément le moins électronégatif avec leurs valeurs coïncidant à leur valence. Ainsi, dans la molécule de CO_2 , l'élément le plus électronégatif est le O a une valence 2, et le moins électronégatif est le C à une valence 4 ; le n.o (C)=+4 n.o (O) = -2.
- ❑ Les éléments du groupe 17 dans les halures ont un nombre d'oxydation de -1.
- ❑ La somme algébrique des nombres d'oxydation de tous les éléments multiplié par leurs subindices correspondant doit être nulle.
- ❑ Le n.o d'une molécule est nul. n.o (CH_4) = 0; n.o (CH_3COOH) = 0; n.o (NaCl) = 0; n.o (H_2SO_4) = 0. Le tableau 6 montre comment calculer le n.o.

groupement	n.o (x) de	résultat	x
KMnO_4	Mn	$1+x-(4.2)=0$	7
SO_4^{--}	S	$x - 8 = -2$	6
H_2S	S	$2+x=0$	-2

4.2.3 Détermination des coefficients des réactions d'oxydoréduction:

La détermination des coefficients d'une réaction chimique, se fait par conservation des éléments. Si on a des ions, la réaction doit conserver aussi les charges électriques. Ainsi, dans une réaction, l'augmentation et diminution des n.o des éléments oxydé et réduit, doivent se compenser mutuellement.

Une fois identifiés les éléments qui subissent l'oxydoréduction, on écrit :

La réaction de réduction correspondant à la diminution du n.o.

La réaction d'oxydation correspondant à l'augmentation du n.o.

Les coefficients de ces deux demi-réactions doivent être tels que l'augmentation et diminution se compensent. On détermine par suite les coefficients pour les autres substances par principe de conservation des éléments.

L'oxygène s'ajuste en ajoutant H_2O dans la demi-réaction.

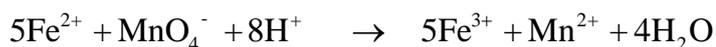
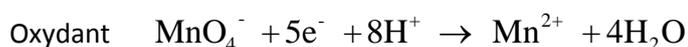
Pour ajuster l'hydrogène, si le milieu est acide on ajoute le nombre adéquat des H^+ ; si le milieu est basique, on ajoute H_2O au lieu de H^+ dans un sens de la demi réaction et dans l'autre côté opposé on ajoute OH^- .

Une fois ajusté les masses, il serait nécessaire ajuster la charge ou elle doit être égale (positive, négative ou neutre dans les deux côtés des demi-réactions).

Le numéro d'électrons dans les deux demi réaction est égalisé ; on cherche le multiple commun minime. On multiplie chaque demi-réaction par un coefficient jusqu'à l'obtention d'égalité de nombre d'électron.

Pour obtenir l'équation ionique, on somme les deux demi réaction, les électrons s'éliminent. Les molécules d'eau et les espèces H^+ et OH^- s'éliminent ou se simplifient.

Pour obtenir l'équation moléculaire, on remplace les espèces ioniques par les espèces moléculaires intervenant dans le processus, tout en maintenant les coefficients stœchiométriques déterminés antérieurement.



4.2.4 Prévision du sens de la réaction d'oxydoréduction:

Les réactions d'oxydoréduction sont des équilibres chimiques, caractérisées par une constante d'équilibre K_R qui permet de savoir quel est le sens privilégié de la réaction. Le sens pour lequel K_R est le plus élevé est le sens spontané de la réaction. Dans bien des cas, la valeur de K_R est très élevée dans un sens ($K_R > 10^5$) et très petite dans l'autre ($K_R < 10^{-5}$). La réaction peut alors être considérée comme totale dans un sens, et négligeable dans l'autre.

Dans la pratique, on utilise une autre grandeur caractéristique des deux couples d'oxydoréduction concernés. Cette grandeur E_0 est appelée le Potentiel Standard ou le Potentiel de Référence du couple oxydo-réducteur exprimé en Volts (V). Chaque couple possède ainsi son propre Potentiel de Référence indiqué dans des tables.

Plus la valeur de ce Potentiel de Référence est élevée, plus le pouvoir oxydant du couple est élevé. Plus la valeur de ce Potentiel de Référence est faible et plus le pouvoir réducteur du couple est élevé. Une substance est d'autant plus oxydante que le potentiel de son couple est élevé.

Les oxydants les plus forts sont ceux qui présentent l'électronégativité les plus élevées. Les réducteurs les plus forts ont une énergie d'ionisation faible selon la figure 1.

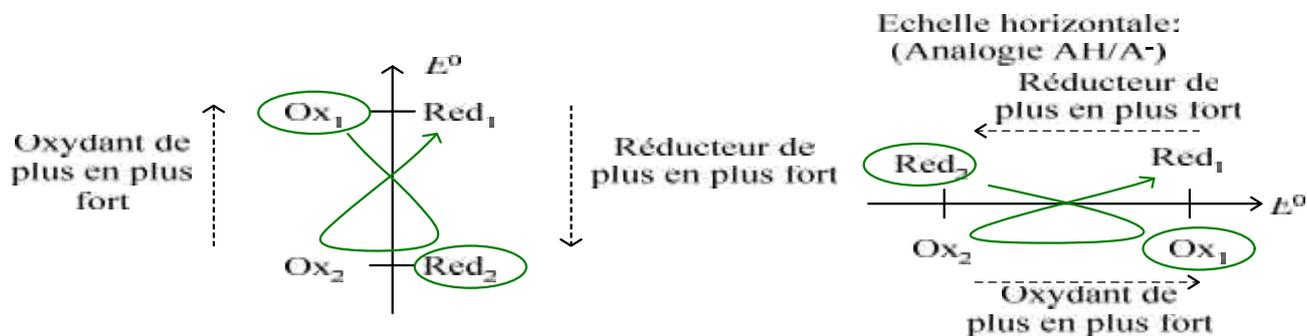


Figure 1 : Règle du gamma.

4.2.5 Les applications de l'oxydoréduction:

L'oxydoréduction trouve son usage dans :

- ❑ De vraies réactions redox ont lieu dans les synthèses organiques électrochimiques. Ces réactions chimiques peuvent avoir lieu dans une cellule électrolytique comme lors de l'électrolyse de Kolbe.
- ❑ Les réactions d'oxydoréduction sont très fréquentes dans l'industrie. Puisqu'elles constituent le principe de fonctionnement des piles électriques telles les piles alcalines utilisées pour raffiner électrochimiquement certains métaux comme le cuivre ou pour la protection des métaux de la corrosion.
- ❑ Dans la nature, ce type de réactions intervient dans la respiration cellulaire et dans la photosynthèse. Ainsi l'oxydation photosynthétique s'applique aux processus dont la manifestation est lente et dont l'énergie chimique se dissipe dans l'environnement.
- ❑ La corrosion des métaux, et la putréfaction du bois, sont des phénomènes d'oxydation lente.
- ❑ Combustion : Oxydant = O_2 .

4.3 Oxydoréduction et électrochimie :

4.3.1 Définition de l'électrochimie :

L'électrochimie s'intéresse aux relations entre la chimie et l'électrochimie, elle décrit les phénomènes chimiques associés à des échanges réciproques d'énergie électrique. L'électrochimie comprend toutes techniques issues de ses travaux scientifiques ; électrolyse, corrosion, piles, batteries, électrodéposition, etc.

De plus, l'électrochimie s'intéresse à des systèmes hétérogènes comportant des matériaux conducteurs électroniques (métal, carbone...), et entre ces deux conducteurs, au moins un matériau conducteur ionique (électrolyte liquide ou gélifié, sel fondu...).

4.3.2 Définition de la réaction électrochimique :

Une réaction électrochimique est une réaction hétérogène de transfert de charge, qui se produit à la surface de contact de deux conducteurs. Cette réaction met en jeu des molécules, des atomes neutres, des ions chargés négativement ou positivement et des électrons. Elle correspond à une modification de l'énergie électrique et chimique d'une espèce qui passe d'un conducteur à l'autre.

4.3.3 Système électrochimique :

Le système électrochimique est un système physique hétérogène formé de conducteurs électroniques et de conducteurs ioniques ou mixtes. Le système électrochimique simple est l'électrode, formé d'un conducteur électronique (métal ou composé métallique conducteur ou semi-conducteur), ayant contact avec un conducteur ionique ou électrolyte (sel dissous dans l'eau ou dans un solvant organique, ou sel fondu à haute température, oxyde métallique à conduction ionique, polymère conducteur ionique,...).

La surface de contact entre les deux conducteurs est dite interface. Le transport du courant est assuré par les électrons. Les espèces du conducteur ionique qui acceptent les électrons sont des oxydants, ils se transforment en réducteurs dans les réactions de transfert électronique (réaction électrochimique). Alors que, les espèces qui cèdent les électrons sont des réducteurs, ils se transforment en oxydants dans les réactions de transfert électronique (réaction électrochimique).

Conducteur électronique → électrode
 Conducteur ionique → électrolyte
 Forme Oxydée + ne⁻ → Forme Réduite

4.3.4 Piles électrochimiques :

La pile électrochimique est composée de deux conducteurs (électrode), chacun est immergé dans une solution électrolyte, séparés pour éviter la réaction entre les réactifs en utilisant une jonction le plus souvent un pont salin conducteur entre les solutions, qui contient un électrolyte dissous dans une matière gélatineuse.

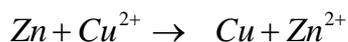
Une pile de Daniell est constituée de deux récipients, celui de gauche comporte une lame de zinc plongeante dans une solution de sulfate de zinc, le récipient de droite contient une lame de cuivre plongeant une solution de sulfate de cuivre. On observe la dissolution progressive de la lame de zinc et un dépôt de cuivre sur la lame de cuivre, les électrons circulent de la lame de zinc à la lame de cuivre dans le fil conducteur qui relie les deux métaux.

A droite $Cu^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Cu$ Dans la cathode a lieu la réduction

A gauche on a : $Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^{-}$ Dans l'anode a lieu l'oxydation

L'ensemble se comporte comme générateur de courant électrique. Les e⁻ circulent de la lame de zinc (pole négatif du générateur) vers la lame de cuivre (positif du générateur).

L'énergie électrique résulte de la réaction globale d'oxydoréduction:



Dans le pont conducteur circulent les ions SO_4^{2-} vers la solution Zn^{2+} et les ions Zn^{2+} vers la solution de Cu^{2+} . Ces ions en diffusant vont conduire le courant électrique entre les deux solutions.

Une pile électrochimique s'écrit: solide | ions || ions en solutions | solide

(Anode) jonction (cathode)

La pile de Daniell s'écrit: $Zn | Zn^{2+}aq | | Cu^{2+}aq | Cu$

Ainsi les ions qui n'interviennent pas à l'oxydoréduction ne figurent pas dans l'écriture de la pile, comme les ions SO_4^{2-} dans la pile de Daniell. Dans cette cellule électrochimique il se

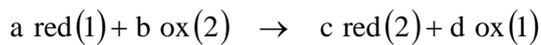
produit un flux d'électron de l'anode vers la cathode. Cette cellule produit un courant électrique, dont la différence de potentiel entre ses électrodes est mesurée par un voltamètre. La différence de potentiel traduit la tendance qu'auront les demi-réactions à se diriger vers l'équilibre.

Il y a deux types de cellules:

- **cellule galvanique ou voltaïque**: est une cellule qui fournit de l'énergie électrique telle les batteries.
- **Cellule électrolytique**: est une cellule qui requiert une source externe d'électricité, la direction du courant est de sens contraire que celle de la cellule galvanique.

4.3.5 Potentiel d'électrode : équation de Nernst :

Soit l'équilibre d'oxydoréduction:



a, b, c, d coefficients stœchiométriques

$$G = G^0 + RT \text{Log} \frac{[\text{red}(2)]^c [\text{ox}(1)]^d}{[\text{red}(1)]^a [\text{ox}(2)]^b}$$

En divisant par $-nF$:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \text{Log} \frac{[\text{Red}(1)]^a [\text{ox}(2)]^b}{[\text{Red}(2)]^c [\text{ox}(1)]^d} \quad \text{Formule de Nernst}$$

A l'équilibre: $\Delta G=0$

$$\text{Donc : } E^0 = \frac{RT}{nF} \text{Log} K$$

Ainsi, La force électromotrice standard est directement liée à la constante d'équilibre d'oxydoréduction.

4.3.6 Définition et mesure du potentiel d'électrode:

La force électromotrice de la pile est la différence entre les potentiels des deux électrodes. Pour définir un potentiel d'une électrode, on se place dans les conditions standards et on mesure la différence de potentiel entre cette électrode et une électrode de référence.

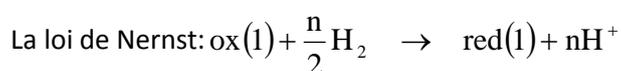
L'électrode de référence est l'électrode d'hydrogène (ENH) dans les conditions standard, il lui correspond le système :



Avec : $[\text{H}^+] = 1 \text{ mol/litre}$ $p_{\text{atm}} = 1 \text{ atm}$

Pour cela un courant d'hydrogène est introduit sur une lame de platine qui plonge dans une solution normale d'acide a $\text{pH}=0$. L'hydrogène est adsorbé sur la lame de platine. Par définition, le potentiel standard de l'électrode à hydrogène est nul. On mesure ainsi les potentiels d'électrodes par comparaison à cette électrode de référence.

Les potentiels d'électrodes standards sont désignés par E.



Dans les conditions standards les concentrations $[\text{H}_2]$ et $[\text{H}^+]$ sont égales à l'unité.

Donc :

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \text{Log} \frac{[\text{ox}(1)]}{[\text{red}(1)]}$$

E^0 : Potentiel redox standard du couple oxydant/réducteur à T

$R = 8.314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ T : température en K

n : nombre d'électrons échangés F : nombre de Faraday = 96485 C.mol^{-1}

Forme simplifiée : à $T = 25^\circ\text{C} = 298.15 \text{ K}$ $\frac{RT}{F} = 0.059$

Si les solutions ne sont pas très dilués, les concentrations sont corrigés par un facteur, et on obtient les activités a. Un métal pur a une activité 1, il en est de même pour un gaz à 1 atm.

La formule du potentiel d'électrode :

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \text{Log} \frac{[\text{forme oxydé}]}{[\text{forme réduite}]}$$

Tableau 9 : exemples de calculs de potentiels d'électrodes.

Système OX/RED	E
Ca ²⁺ /Ca	$-2.87 + \frac{RT}{2F} \text{Log} [\text{Ca}^{2+}]$
Fe ³⁺ /Fe ²⁺	$0.77 + \frac{RT}{F} \text{Log} \left[\frac{\text{Fe}^{3+}}{\text{Fe}^{2+}} \right]$

Les métaux et corps purs ne figurent pas dans l'expression de E, tel comme le montre le tableau 9.

4.3.7 La f.e.m d'une cellule galvanique:

La cellule galvanique est une cellule dont les électrolytes sont séparés par une jonction, et connectée à une lampe. Les meilleures jonctions sont des ponts salins : tubes remplis d'agar-agar saturé en sel (K⁺, NO³⁻ ou K⁺, Cl⁻, etc ...). Les ions migrent en sens inverse l'un de l'autre dans le tube pour assurer la conduction, et maintenir la neutralité des deux électrolytes.

Les ions (anions) migrent vers l'anode, et les ions (cations) migrent vers la cathode. La figure 10 représente un schéma d'une cellule galvanique. Le travail qui peut être accompli par des électrons se déplaçant dans un fil, dépend de la force qui pousse les électrons. Cette force électromotrice f.e.m E est exprimée en volt:

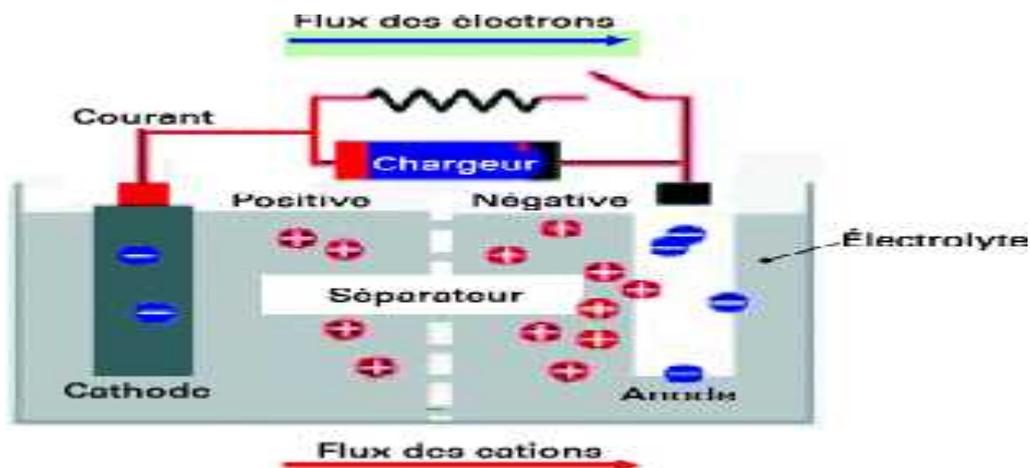


Figure 10 : cellule galvanique

$$\begin{aligned}
 \text{fem} = E &= E_{\text{cathode}} - E_{\text{anode}} \\
 &= E_{\text{droite}} - E_{\text{anode}} \\
 &= E_1 - E_2
 \end{aligned}$$

E_2 est le potentiel du couple : $\text{Ox}_2 + n_2 e^- \rightarrow \text{Red}_2$

E_1 est le potentiel du couple : $\text{Ox}_1 + n_1 e^- \rightarrow \text{Red}_1$

$$E_2 = E_2^0 + \frac{RT}{n_2 F} \ln \left(\frac{a(\text{ox}_2)}{a(\text{red}_2)} \right) \quad \text{Et} \quad E_1 = E_1^0 + \frac{RT}{n_1 F} \ln \left(\frac{a(\text{ox}_1)}{a(\text{red}_1)} \right)$$

$$E = (E_1^0 - E_2^0) + \frac{RT}{n_1 n_2 F} \ln \left\{ \frac{a(\text{ox}_1)^{n_2} \cdot a(\text{red}_2)^{n_1}}{a(\text{red}_1)^{n_2} \cdot a(\text{ox}_2)^{n_1}} \right\}$$

Dans une cellule galvanique il est impossible de mesurer le potentiel absolu de demi-cellule, vu que le voltage mesuré est une différence de potentiel DDP.

4.3.8 Applications à la mesure du potentiel:

1 détermination des constantes d'équilibre d'oxydoréduction:

Systèmes en équilibre: $\text{Ox}(1) + \text{Red}(2) \rightarrow \text{Red}(1) + \text{Ox}(2)$

La f.e.m standard de la pile est liée à la constante d'équilibre K par:

$$E^0 = \frac{RT}{nF} \text{Log}K \quad \text{A } 25^\circ\text{C} \quad E^0 = \frac{0.059}{n} \text{Log}K \quad \Delta E_0 = E_1^0 - E_2^0$$

Donc:
$$\text{Log}K = \frac{n E^0}{0.059}$$



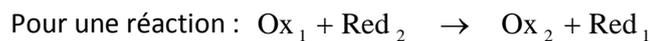
Le tableau des potentiels standard d'oxydoréduction nous permet de prévoir la valeur de la force électromotrice standard de la pile: $\text{Sn} \mid \text{Sn}^{2+} \parallel \text{Cu}^{2+} \mid \text{Cu}$

$$\Delta E^0 = E^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - E^0_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}} = 0.34 + 0.14 = 0.48$$

$$\text{Log}K = \frac{2 \times 0.48}{0.059} = 16$$

$K = 10^{16}$ La réaction directe est pratiquement totale.

2 Mesure du pouvoir oxydant (réducteur):



L'oxydant est d'autant plus fort que E augmente ; le réducteur est d'autant plus fort que E diminue tel comme le montre la figure 1. D'après le tableau des pouvoirs oxydant et réducteur:

Le premier couple redox F_2/F^- : $E^0 = +2.87 \text{ V}$ élément très oxydant.

Le dernier couple redox Li^+/Li : $E^0 = -3.02 \text{ V}$ élément très réducteur.

Le signe + du potentiel indique que la *réaction* est spontanée. Le signe - indique que la réaction n'est pas spontanée, et qu'il faut impliquer un potentiel si on veut que la réaction se déroule dans le sens de réduction.

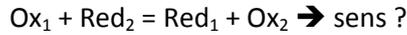
Pour comparer les pouvoirs oxydants et réducteurs de deux systèmes 1 et 2, on compare les potentiels standard E_1^0 et E_2^0 :

- Si $\Delta E^0 > 0$ donc plus $E_1^0 > E_2^0$: ox(1) plus fort que ox(2) et red(1) plus faible que red(2).
- Si $\Delta E^0 < 0$ donc plus $E_1^0 < E_2^0$: ox(1) plus faible que ox(2) et red(1) plus fort que red(2).
- Plus E^0 est grand, plus l'oxydant est fort et le réducteur est faible.

3 Etude de la réaction redox:

On mélange deux couples Ox_1/Red_1 , Ox_2/Red_2

D'activités connues :



On réalise une pile à l'aide de ces deux couples

On suppose que : $E_1 > E_2$

$\frac{1}{2}$ pile Ox_1/Red_1 : borne + \rightarrow cathode \rightarrow réduction $Ox_1 + n_1e^- \rightarrow Red_1$.

$\frac{1}{2}$ pile Ox_2/Red_2 : borne - \rightarrow anode \rightarrow oxydation $Red_2 \rightarrow Ox_2 + n_2e^-$.

Equation bilan: $Ox_1 + Red_2 \rightarrow Ox_2 + Red_1$.

L'oxydant du couple de potentiel le plus élevé réagit avec le réducteur du couple de potentiel le moins élevé.

$$E_1 = E_{\text{oxydant}}^0 + \frac{0.059}{n_1} \text{Log} \frac{a(Ox_1)}{a(Red_1)}$$

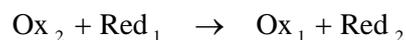
Lorsque la pile débite, Ox_1 est consommé :

Donc E_1 diminue ou reste stable. De même, E_2 augmente ou reste stable.

Tant que la pile peut débiter, lorsque $E_1=E_2$, il n'y a plus de réaction ; on est à l'équilibre chimique.

4 Titrage d'oxydoréduction:

La normalité d'une solution oxydante (réductrice) est le nombre de moles d'électrons que peut capter (ou libérer) un litre de solution. Le titrage consiste à déterminer la normalité d'une solution oxydo-réductrice. Si on introduit dans le système 1 un second système2 dont l'oxydant $ox(2)$ est plus fort que l'oxydant (1), il va réagir sur $red(1)$:



La diminution de $[red(1)]$ au profit de $[ox(1)]$ augmente E: $Re d_1 \rightarrow 0 \quad E \rightarrow \infty$

La disparition du réducteur va entraîner une augmentation brutale du potentiel.

- Si ox(1) est plus fort que ox(2) ; $E \rightarrow$ valeur négative de valeur absolue élevée. N_1 : normalité solution 1. N_2 : normalité solution 2 connue

$$[\text{red}(1)] = \frac{N_1 V_1 - N_2 V_2}{V_1 + V_2} \quad [\text{ox}(2)] = \frac{N_2 V_2}{V_1 + V_2}$$

$$E_1 = E_1^0 + \frac{RT}{nF} \text{Log} \frac{N_2 V_2}{N_1 V_1 - N_2 V_2}$$

Au point de demi équivalence M: $N_2 V_2 = \frac{N_1 V_1}{2} \quad E_1 = E_1^0$

Red(1) est en très faible quantité en présence de l'oxydant (2) en quantité égale.

On aura: $[\text{ox}(1)] = [\text{red}(2)] \quad [\text{ox}(2)] = [\text{red}(1)]$

$$E_1 = E_2 = E_1^0 + \frac{RT}{nF} \text{Log} \frac{[\text{ox}(1)]}{[\text{red}(1)]} = E_2^0 + \frac{RT}{nF} \text{Log} \frac{[\text{ox}(2)]}{[\text{red}(2)]}$$

Au point d'équivalence:

$$E_1 = E_2 = (E_1^0 + E_2^0)$$

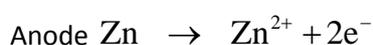
5 Energie d'oxydoréduction:

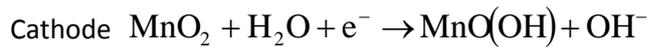
L'utilisation des phénomènes électrochimiques comme source d'énergie se fait par trois formes: les piles, les accumulateurs et les piles à combustibles.

➤ **Piles sèches ou salines:** Les piles fournissent de l'énergie, mais une fois déchargées sont inutilisables. L'électrolyte n'est pas liquide, il est sous forme de pâte. Les piles de poches ou les postes à transistors sont constitués d'une anode de zinc (Zn^{2+}/Zn) qui joue aussi le rôle de boîtier de la pile, et d'une cathode de carbone poudre noire ($\text{MnO}_2 + \text{noir de carbone}$) avec un collecteur d'électron en graphite, d'un électrolyte gélifié contenant une solution de NH_4Cl et/ou ZnCl_2 en gel, pour éviter les problèmes d'écoulement.

Son écriture symbolique : $\text{Zn} | \text{NH}_4\text{Cl}, \text{ZnCl}_2, \text{gel} | \text{MnO}_2 | \text{C} \oplus$

Les réactions aux électrodes:





La force électromotrice de cette pile est 1.5 V, qui diminue suite à un usage prolongé qui fait ralentir les réactions aux électrodes.

➤ **Piles alcalines:** On retrouve les mêmes réactifs que pour les piles salines, zinc à l'anode et oxyde métallique (MnO_2 par exemple) à la cathode, mais l'électrolyte basique utilisé est constitué d'un gel de KOH saturé en ion zincate $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$. On distingue la pile Ruben-Mallory (oxyde de manganèse) et les piles dites « bouton » (oxyde de mercure ou d'argent), plus petites.

Écritures symboliques : $\text{Zn}|\text{KOH}|\text{MnO}_2| \text{collecteur } \oplus$

$\text{Zn}|\text{KOH}|\text{HgO}| \text{collecteur } \oplus$

$\text{Zn}|\text{KOH}|\text{Ag}_2\text{O}| \text{collecteur } \oplus$

Elles sont utilisées dans les dispositifs fonctionnant de manière continue (radio, walkman ...) et nécessitant une intensité importante. La f.e.m. disponible est de 1.5 V, 1.35 V pour la pile à l'oxyde de mercure. Cette dernière pile, comme la pile à l'oxyde d'argent, est utilisée dans les dispositifs miniatures (montres, ...). Mais la présence d'oxyde de mercure (II) la rend toxique.

➤ **Pile au lithium:** Le lithium est le métal le plus électronégatif ($E_{\text{Li}^+/\text{Li}} = -3.03 \text{ V/ENH}$) d'où la possibilité d'obtenir des générateurs à une f.e.m. importante à faible masse atomique. Cependant, à cause de sa très grande réactivité vis-à-vis de l'eau, il faut prévoir des solutions électrolytes organiques. L'anode étant le lithium ; la cathode est constituée d'un oxyde métallique (MnO_2 , V_2O_5 ...), ou bien liquide (SOCl_2 ...); l'électrolyte est un halogénure de lithium ($\text{Li}^+ \text{X}^-$) dissous dans un solvant organique ou insérer dans un séparateur polymère. Leur tension varie de 1.5 à 3.6 V.

– Écritures symboliques : $\text{Li}|\text{Li}^+, \text{Br}^- \text{ dans solvant organique } |\text{SOCl}_2| \text{ collecteur } \oplus$

$\text{Li}|\text{Li}^+, \text{ClO}_4^- \text{ dans solvant organique } |\text{MnO}_2| \text{ collecteur } \oplus$

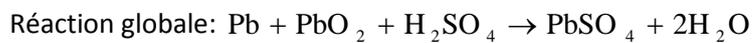
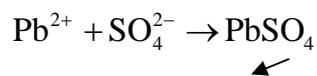
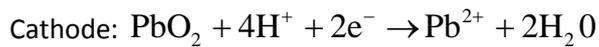
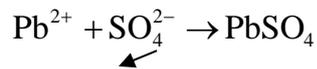
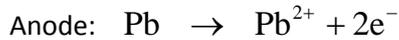
Elles sont utilisées dans les appareils électroniques, les appareils photos portables de consommation courante, et très répandues dans l'industrie.

➤ **Les accumulateurs (batteries):**

Si les piles et les piles à combustible ne peuvent fonctionner qu'en décharge, les accumulateurs peuvent par contre se recharger en recevant une énergie électrique d'une source extérieure. Le sens du courant est alors inversé. Celui-ci sort de la source externe, entre dans le générateur électrochimique par son pôle positif (qui est devenu l'anode), le traverse

Dr. S.Hamida

puis sort par le pôle négatif (qui est alors la cathode). Le sens de déplacement des électrons et des ions est évidemment également inversé. Les accumulateurs sont constitués de lames de plomb et de lames de dioxyde de plomb isolées les unes des autres, et immergées dans une solution H_2SO_4 .



Sa f.e.m est 2.1 V, dans les voitures, 3 à 6 cellules sont utilisés. On alimente l'électrolyte et les électrodes de ces batteries par réaction inverse de celle du fonctionnement. Ils sont utilisés dans l'équipement des véhicules automobiles et camions, mais aussi à chaque fois que l'on a besoin d'une énergie électrique immédiatement disponible (avion, satellite, etc..), tel le montre la figure 11.

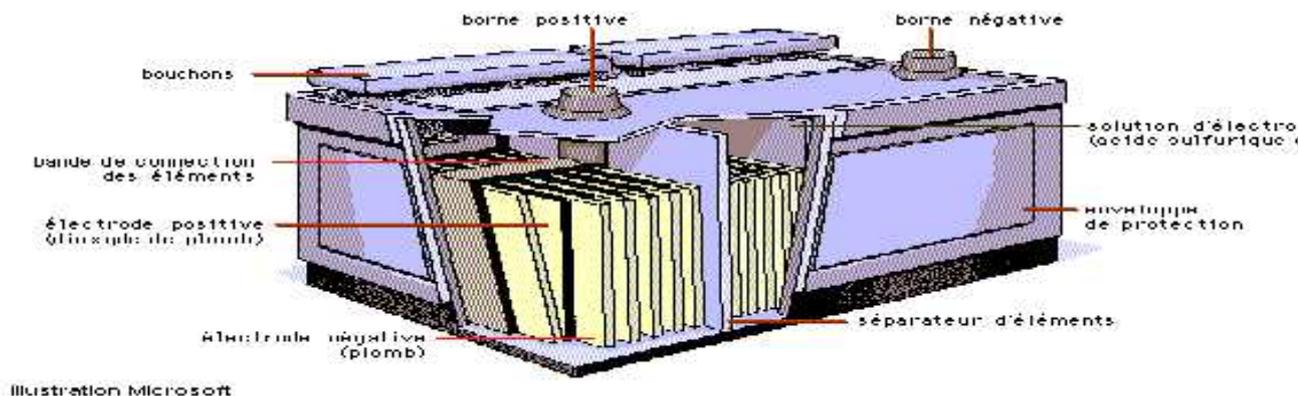
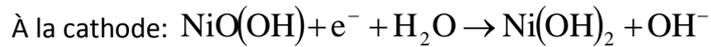


Figure 11 : accumulateur au plomb

➤ **Accumulateurs alcalins:** L'électrolyte est basique (KOH conc), le plus connu est l'accumulateur Nickel-Cadmium dont l'écriture symbolique est :



Lors de la décharge, à l'anode : $Cd + 2OH^- \rightarrow Cd(OH)_2$



La f.e.m est d'environ 1.3 V et possède des caractéristiques supérieures à celles de l'accumulateur au plomb ; plus puissant, plus grande capacité, et une gamme de température d'utilisation plus étendue (jusqu'à - 40 °C contre - 20 °C pour ceux au plomb). Mais son prix est plus élevé. Ils sont utilisés pour la recharge des téléphones et voitures électriques, son marché se maintient aussi dans des usages industriels (applications aéronautiques et ferroviaires).

➤ **piles à combustibles:**

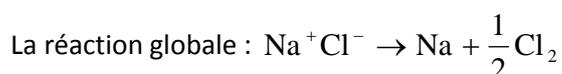
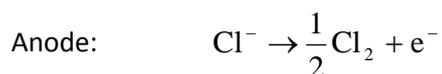
Une pile à combustible est une pile dans laquelle la fabrication de l'électricité se fait par oxydation sur une électrode d'un combustible réducteur (par exemple l'hydrogène) couplée à la réduction sur l'autre électrode d'un oxydant, tel que l'oxygène de l'air.

Ils ont une source d'énergie électrique stable et continue, leurs rendement est voisin à l'unité. Les électrodes sont de platines et l'électrolyte est une solution acide (H₂SO₄....). Une pile à combustible produit une tension électrique d'environ 0.7 à 0.8 V. Les piles à combustible alimentées à l'hydrogène sont utilisées pour alimenter les voitures électriques et les bus électriques.

4.3.9 Electrolyse :

En présence d'un champ électrique suffisant, des ions repassent aux atomes par des réactions inverses. Ainsi, l'électrolyse est une réaction d'oxydoréduction ou l'élément de forte électronégativité est oxydé et celui de faible électronégativité est réduit. L'électrolyse a des applications dans l'industrie; tels l'élaboration des produits, la purification, et protection par dépôt électrolytique.

Exemple: électrolyse de NaCl fondu



La réaction globale est l'inverse de la synthèse de sel.

La quasi-totalité du courant d'électrolyse résulte de la diffusion des espèces électroactives.

4.3.10 Applications de l'électrolyse:

Les différentes applications de l'électrolyse sont :

1 Electrolyse de solutions aqueuse de NaCl:

A la cathode réduction de l'eau : $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$

A l'anode: oxydation de l'eau: $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{e}^- + 4\text{H}^+$

Oxydation des ions chlorure : $2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 2\text{e}^-$

Le couple $\text{Cl}_2 / \text{Cl}^-$ est plus rapide, l'oxydation du Chlore se produit la première. Par contre si l'intensité d'électrolyse est supérieure du palier de diffusion, on réalise l'oxydation du chlore et de l'eau. La synthèse du dichlore est réalisée par électrolyse de solution aqueuse de chlorure de sodium. L'anode est en titane ou la surtension d'eau est très grande 2.5 V, la surtension du $\text{Cl}_2 / \text{Cl}^-$ est faible.

2 Synthèse électrochimique:

Pour les métaux très électropositifs, l'électrolyse de leurs sels fondus est réalisée car ils sont très réactifs avec l'eau. C'est une électrolyse ignée. On prépare par cette méthode l'aluminium, sodium, potassium, lithium, magnésium, calcium, etc.

Pour les métaux moyennement réducteurs (chrome et zinc), l'électrolyse est réalisée. L'électrolyse du zinc est faite avec une anode de plomb, cathode en aluminium et sulfate de zinc comme électrolyte.

Les oxydants puissants comme le fluor (électrolyse d'un mélange HF/KF) sont synthétisés par électrolyse, le chlore, les peroxodisulfate (électrolyse H_2SO_4), peroxyde d'hydrogène, hypochlorite et chlorate de sodium, permanganate de potassium (électrolyse de solution manganate dans la potasse à 60 °C).

3 Electrolyse chlore soude:

L'électrolyse des solutions de chlorure de sodium permet d'obtenir d'importants réactifs chimiques tels: chlore Cl_2 , NaOH, H_2 selon la réaction:



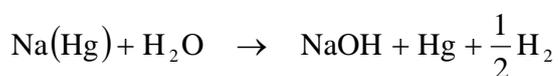
Le procédé électrochimique assure la production de plus de 90% de chlore. Il y a trois procédés d'électrolyse:

➤ **Procédé avec cellule à diaphragme :**

Représente 50% de la production mondiale. Pour éviter le mélange des solutions anodiques et cathodiques, on les sépare par un diaphragme poreux (amiante). Le Cl₂ se dismute en milieu basique avec formation de l'eau de javel. Son inconvénient est la toxicité de l'amiante.

➤ **Procédé avec cellule à cathode de mercure :**

Représente 35% de la production mondiale. La cathode est constituée d'un lit de mercure situé au fond, incliné pour permettre l'écoulement lent de l'amalgame formé par gravité, qui est envoyé dans un décomposeur. Son inconvénient est aussi la toxicité du mercure.



➤ **Procédé avec cellule à membrane :**

Représente 15% de la production mondiale. La séparation entre les compartiments anodique et cathodique se fait par une membrane sélective. Celle-ci est constituée d'un squelette perfluoré sur lequel ont été greffés des groupes échangeurs de cations (SO₃⁻) laissant passer les Na⁺ mais pas les OH⁻ et Cl⁻, procédé moins polluant donnant des produits de bonne pureté (soude et dichlore).

4 Synthèse de sodium métallique:

Dans l'électrolyse ignée de chlorure de sodium fondu, le sodium liquide est récupéré en haut de la cellule, et le chlore gazeux par le centre du collecteur. Il y a quatre diaphragmes placés entre les électrodes. Une tension de 7 V est appliquée à l'électrolyseur, dont 3.45 V utilisée pour la synthèse de Na_{liq} et Cl_{2g}, le reste dissipé par effet joule qui permet de maintenir la température du mélange à 600 °C et ainsi la fusion du mélange. Le chlore obtenu est refroidi comprimé et stocké sous pression, le sodium refroidi à l'abri de l'air épuré et stocké solide dans de l'huile.

5 Affinage électrolytique des métaux:

La présence d'impureté dans les métaux peut modifier leurs propriétés, d'où la nécessité de les purifier en vue d'utilisation dans l'industrie. La purification ou l'affinage peut

être réalisée par raffinage électrochimique obtenu soit par électrolyse à potentiel contrôlé à partir des sels du métal à purifier soit par la méthode d'anode soluble.

6 Méthode d'anode soluble:

Dans la cellule le métal à purifier est l'anode, au cours de l'électrolyse l'anode est consommée et le métal pur se dépose sur la cathode. Ce procédé est utilisé pour purifier Cu, Fe, Zn, Cr, Ni, Pb...en milieu aqueux.

Exemple: la purification du cuivre impur obtenu par métallurgie est l'anode de l'électrolyseur, l'électrolyte est CuSO_4 acidifié par H_2SO_4 . La cathode de départ est une mince feuille de cuivre pur, on obtient du cuivre pur poreux qui est ensuite fondu pour utilisation ultérieure.

7 Protection des surfaces par dépôts électrolytiques:

Le dépôt métallique réalisé par électrolyse permet de lutter contre la corrosion, selon la nature chimique du dépôt, on parle de chromage, étamage, cadmiage, nickelage, zincage, etc.

Exemple: le fer-blanc est un acier doux recouvert d'étain, sert à l'emballage alimentaire (boîte de conserve). Le revêtement anticorrosion dans l'industrie automobile, la charpente métallique des bâtiments, les pièces en acier sont recouvertes de zinc qui freine la corrosion en milieu humide.

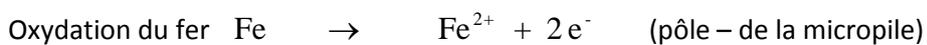
Dans l'étamage électrolytique, la bande à étamer est la cathode, l'anode soluble est une barre d'étain pur et l'électrolyte acide phénosulfurique $\text{H}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3)_2$. Pour l'argenture, l'anode est en argent l'électrolyte est solution de cyanure d'argent l'objet à recouvrir (couvert, saladier..) est la cathode.

4.4 LA CORROSION

4.4.1 Mécanisme de la corrosion:

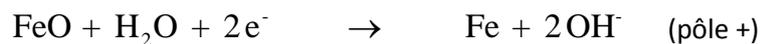
La corrosion est l'ensemble des phénomènes qui conduisent à la destruction d'un objet à cause des réactions chimiques, il s'agit d'une oxydation du métal, donc une perte d'électrons. Ces électrons libérés vont produire une réduction à un autre endroit du clou par exemple. Il y a donc des zones d'oxydation et des zones de réduction entre lesquelles circulent les électrons. Le phénomène de corrosion est dû à la formation de micropile.

Exemple : La corrosion d'un clou dans un milieu corrosif constitué de NaCl, phénolphtaléine et ferricyanure de potassium selon la figure 16, donne lieu aux réactions suivantes :



Les ions Fe^{2+} réagissent avec le ferricyanure de potassium pour former un complexe bleu.

Réduction de l'oxyde de fer FeO qui recouvre le clou surtout à la pointe et à la tête :



Les ions OH^- réagissent avec la phénolphtaléine pour donner une coloration rose.

Les couples redox qui interviennent sont : $\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}$ et FeO / Fe .

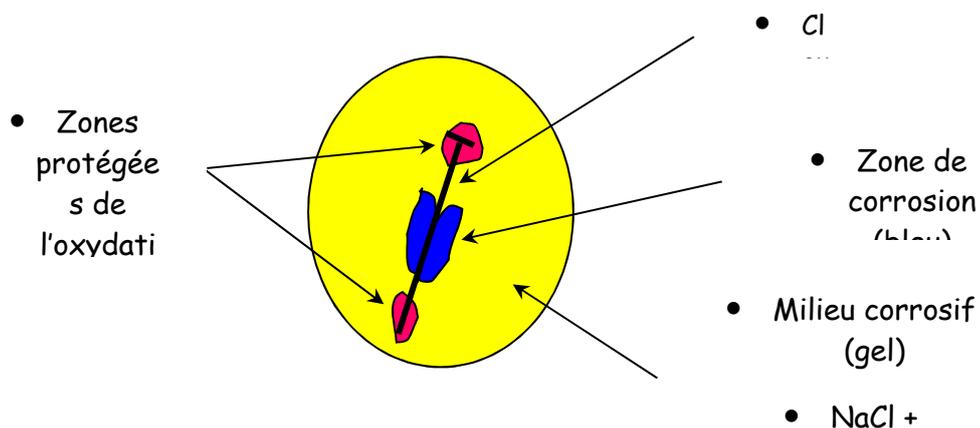


Figure 14 : corrosion d'un clou de fer

Le schéma de cette micropile: Fe || électrolyte (NaCl) || FeO

Anode(-)

cathode(+)

❑ Certains métaux sont naturellement peu réducteurs et conservent leur éclat brillant tels : le platine, l'or, et à un degré moindre l'argent. C'est pour cette raison ils ont acquis le statut de métal précieux.

❑ D'autres sont oxydés mais seulement en surface (aluminium, zinc) car leur oxydes, éventuellement leur carbonates, forment une pellicule étanche et donc protectrice.

❑ Les autres donnent des oxydes poreux qui permettent la corrosion en profondeur : c'est le cas du fer et de ses alliages (acier). Le phénomène de corrosion a un impact économique important, puisque la corrosion détruit, chaque année, environ un quart de la production annuelle d'acier.

4.4.2 Types de corrosion:

1 La corrosion sèche :

En présence d'un environnement sec contenant un gaz (l'oxygène) à haute température, le métal instable, tend à revenir sous sa forme oxydée stable. Il se recouvre alors d'un film d'oxyde qui croît progressivement avec une vitesse égale à la vitesse de corrosion.

Le métal s'oxyde à l'interface métal-oxyde et les cations diffusent vers l'extérieur du film. La surface extérieure l'oxygène se réduit en anions O^{2-} qui diffusent vers l'interface métal-oxyde. La surface extérieure du film joue donc le rôle de cathode et l'interface métal-oxyde celui d'anode. L'oxyde est ici simultanément électrolyte et conducteur électronique. Il s'agit donc d'un phénomène d'oxydoréduction au cours duquel il y a transfert d'électrons. Le métal, réducteur, fournit les électrons qu'accepte l'oxydant (ici l'oxygène). Il s'établit alors une liaison de type ionique au cours de laquelle les différents ions s'arrangent en un assemblage cristallographique bien défini avec grains et joints de grains.

Lois de comportement:

Suivant les matériaux, la loi donnant le *taux de corrosion* en fonction du temps ou équation d'oxydation pourra être différente.

Si l'on représente par e l'épaisseur de métal corrodé et le temps par t :

$$\text{Évolution linéaire (Ba, Mg) : } K = \frac{de}{dt} \qquad e = k t$$

- **Évolution parabolique** (Fe, Ni, Cu) : $\frac{de}{dt} = \frac{K}{e}$ $e^2 = 2 k t$
- **Évolution logarithmique** (Zn) : $\frac{de}{dt} = \frac{K}{t}$ $e = e_0 + k \ln (t)$

2 La corrosion aqueuse:

La corrosion aqueuse est de nature électrochimique. Elle est caractérisée par l'apparition de courant électrique en dehors de toute source extérieure, c'est à dire par déplacement d'électrons au sein de la masse métallique.

On peut déduire de l'échelle des potentiels standards d'électrodes que les métaux comme l'or, l'argent ou le cuivre qui présentent des potentiels standards positifs ne seront pas attaqués par l'eau puisqu'ils s'oxydent moins facilement que l'hydrogène. Ce sont des métaux *nobles*.

Il est donc possible de représenter les différents équilibres en fonction du pH. Un tel diagramme est appelé diagramme Potentiel-pH ou diagramme de Pourbaix.

La construction du diagramme potentiel-pH permet de visualiser l'essentiel des propriétés thermodynamiques d'un élément vis-à-vis des oxydants dioxygènes et eau. La position relative des couples de l'élément avec les couples O_2/H_2O et H^+/H_2 permet de prévoir, dans une certaine mesure, le comportement du métal vis-à-vis des oxydants précédemment cités. Ainsi, le pouvoir oxydant dépend du pH de la solution.

On constate qu'en milieu acide et neutre le fer peut réagir avec les protons avec un dégagement d'hydrogène, alors qu'en milieu alcalin il résiste mieux à la corrosion car les oxydes formés ne se dissolvent pas facilement par réaction avec les ions OH. En milieu neutre ou acide le fer se corrode facilement alors qu'il résiste mieux dans un milieu alcalin comme par exemple le béton tel comme le montre la figure 15.

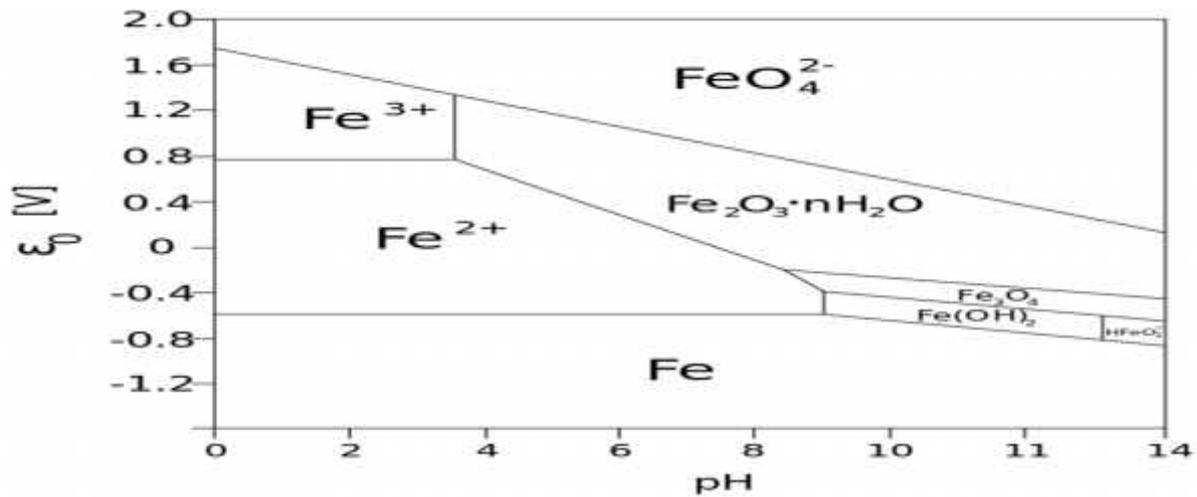


Figure 15 : DIAGRAMME POURBAIX FER

4.4.3 Etude cinétique:

Le potentiel d'équilibre du système est déterminé en considérant que :

- les 2 couples étant en court-circuit et à l'équilibre, leur potentiel est le même (principe d'égalité des potentiels chimiques). Nous l'appellerons potentiel de corrosion E_{corr} .
- il n'y a pas de courant qui circule dans un circuit extérieur : $i = 0$. Cela implique qu'il y a autant de moles de fer qui se dissolvent que de moles d'hydrogène qui se forment. En d'autres termes, cela signifie que le courant anodique i_{aFe} (oxydation du fer) doit être strictement égal au courant cathodique $i_{c(H^+)}$ (réduction des protons). Nous nommerons ce courant de corrosion i_{corr} .
- On tire de ces deux conditions (thermodynamique et cinétique) que la valeur correspond à la condition : $i_{aFe} = i_{cH^+} = i_{corr}$
- Selon les lois de Tafel:

$$i_{aFe} = i_{0Fe} \exp\left[\frac{(1 - \alpha_{Fe})nF}{RT} E_{Fe}\right]$$

$$i_{cH^+} = i_{0H^+} \exp\left[\frac{-\alpha_{H^+} + nF}{RT} E_{H^+}\right]$$

Le tracé des deux courbes logarithmiques de i (courbes de Tafel), leur intersection permet de définir i_{corr} et E_{corr} comme le montre la figure 16.

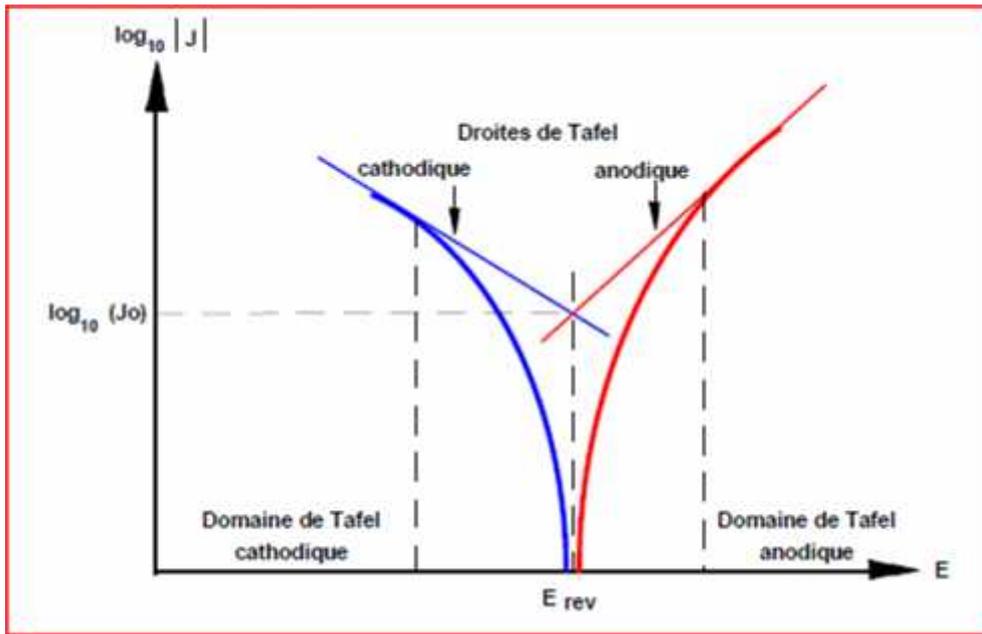


Figure 16 : Droite de Tafel

4.4.4 Protection contre la corrosion:

Les principales méthodes de protection contre la corrosion:

1 Isolation par revêtement étanche :

La protection contre la corrosion peut être réalisée en utilisant de la peinture à base de plomb (minium), vernis ou par revêtement plastique.

2 Protection par un métal résistant à l'oxydation :

Consiste en l'usage d'un métal moins réducteur que le fer (étain, chrome). Tel l'acier chromé. Inconvénient de ce type de protection est que la moindre piqûre dans le revêtement fait apparaître une pile électrique qui accélère la corrosion (exemple des porte-savons en acier chromé).

i. Protection par électrode sacrificiée :

Le revêtement est en zinc plus réducteur que le fer (fer galvanisé), mais dont les oxydes sont étanches. En cas de piqûre, c'est le métal le plus réducteur, donc le revêtement, qui est rongé. Ce phénomène de pile est volontairement utilisé pour protéger les canalisations enterrées ou les coques de navire (électrodes de zinc réparties sous la ligne de flottaison, qui sont rongées et doivent être renouvelées).

ii. Protection par modification chimique en surface:

Passivation à l'acide nitrique ; parkérisation par bain phosphaté (industrie automobile).

iii. Revêtement métallique :

Revêtement anodique :

Se fait par le dépôt d'un métal plus réducteur par électrolyse ou en le plongeant dans le métal fondu. Tel l'usage du zinc (galvanisation) ou l'étain (étamage). Il faudrait qu'en s'oxydant, le zinc ou l'étain soit passivé et le fer sera protégé par le zinc protégé par sa couche protectrice. Ainsi, le zinc servira d'anode et le fer de cathode.

Fer + cuivre : le fer étant plus réducteur que le cuivre, c'est le fer qui s'oxyde.

Fer + zinc : le zinc étant plus réducteur que le fer, c'est le zinc qui s'oxyde représenté dans la figure 17.

- C'est donc le métal le plus réducteur qui s'oxyde
- Ainsi, la formation de la rouille (oxyde de fer) est évitée par la présence d'un métal plus réducteur que le fer : par exemple Zn ou Mg.

Exemple : usage de bloc de Zn ou Mg pour protéger la coque d'un navire contre la corrosion.

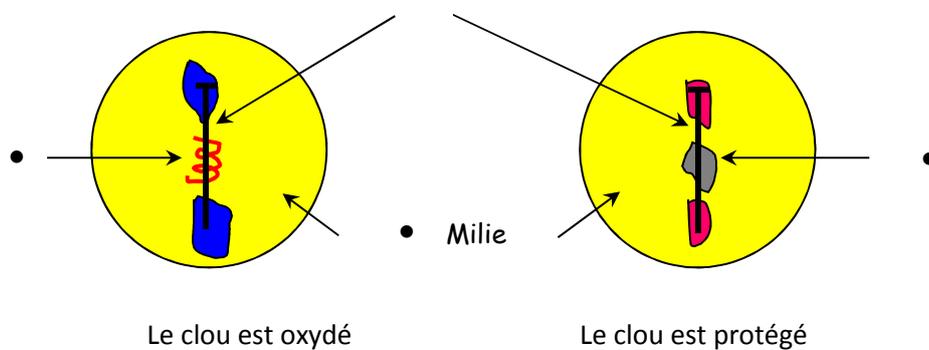


Figure 17 : Revêtement anodique du fer.

□ Revêtement cathodique :

Il s'agit de dépôt d'un métal moins réducteur que le fer tel le chrome et nickel (chromage, nickelage). L'inconvénient de ce type de revêtement est que s'il y a rupture de couche, ils vont servir de cathode et le fer sera corrodé. Ainsi, le fer ne se corrodé pas quand il est relié à la borne négative de la pile, l'afflux d'électrons provoque une réduction et non pas une oxydation. Si on inverse les polarités, la corrosion du clou est immédiate.

BIBLIOGRAPHIE

1. Atkins and Jones Principes de chimie 2^{ème} édition de Boeck.
2. STEPHANE BACH FRANCOIS BUET GISELE VOLET, CAPES de Sciences Physiques TOME2 : Chimie cours et exercices. 3^{ème} édition Berlin, 2004.
3. SKOOG WEST HOLLER CROUGH, Fundamentals of Analytical Chemistry . Eight edition 2004.
4. R.OUAHES, B.DUVALLEZ, Chimie Générale. 7^{ème} Edition.
5. PAUL ARNAUD Chimie physique cours avec 350 questions et exercices corrigés. 6^{ème} édition Dunod.
6. ELIZABETH BARDEZ, Chimie Générale Edition Dunod Paris 2009.
7. DAVID HARVEY, Modern Analytical Chemistry, Mcgraw-Hill companies 2000.
8. BRUNO FOSSET, JEAN-BERNARD BAUDIN, VALERY PREVOST Valéry Prévost. Chimie tout en un Psi-Psi cours et exercices corrigés.
9. Mireille Guay, Chimie des milieux aqueux, CCDMD.
10. FRANCOISE ROUQUEROL, GILBERTE CHAMBAUD, ROLAND LISSILLOUR, ABDOU BOUCEKKINE, Chimie générale, 7^{ème} édition DUNOD.