

Sommaire de la Partie 4

Notions de Chimie Générale - 4.....	1
R. Acides et bases.....	4
R-1. Un acide est un donneur de proton, une base est un récepteur de proton ('proton donor / acceptor').....	4
R-2. Dans une solution aqueuse, le produit des concentrations en ions H_3O^+ et OH^- est constant.....	5
R-3. En solution aqueuse, les acides forts et les bases fortes sont complètement dissociées	5
acides forts.....	5
bases fortes.....	6
acides faibles et bases faibles.....	6
Tableau R-3.....	6
R-4. Presque tous les acides organiques sont des acides faibles.....	7
R-5. Le pH mesure l'acidité d'une solution aqueuse.....	8
R-6. Dans l'eau, les acides faibles et les bases faibles sont partiellement dissociées.....	10
R-7. Plus la constante K_a d'un acide est élevée, plus l'acide est fort.....	10
Comment calculer le pH d'une solution à 0,050 M d'acide acétique ?.....	11
R-8. Pour calculer un équilibre acide-base, on peut souvent procéder par approximations successives.....	13
R-9. Plus la constante K_b d'une base est élevée, plus la base est forte.....	13
R-10. Une paire (HB, B^-) est appelée paire conjuguée acide-base	14
généralisation.....	15
R-11. les solutions aqueuses de nombreux sels sont soit acides, soit basiques.....	16
Tableau R-11 - Propriétés acide-base de quelques cations et anions dans l'eau.....	16
R-12. Un acide de Lewis est un accepteur de paire d'électrons.....	18
S. Acides et bases, tampons et titrages.....	19
S-1. Calcul du pH d'une solution tampon; méthode de Henderson-Hasselblach.....	19
Plus généralement,	
pour une solution tampon constitué d'un acide faible $\text{HB}(\text{aq})$ et de sa base $\text{B}^-(\text{aq})$,.....	20
S-2. comment une "solution tampon" absorbe les variations de pH.....	21
S-3. un indicateur coloré permet de visualiser le "point d'équivalence" d'un titrage acide-base.....	22
S-4. titrage acide fort - base forte: variation abrupte du pH au point d'équivalence.....	23

en deçà du point d'équivalence, approche numérique.....	23
en deçà du point d'équivalence, approche analytique.....	24
au delà du point d'équivalence, approche numérique.....	24
U. Réactions d'oxydo-réduction.....	26
U-1. à chaque atome d'une espèce chimique, on peut affecter un état d'oxydation.....	26
Règles Classiques.....	26
Méthode de Lewis.....	26
<Exemple 1> états d'oxydation des atomes P et Cl dans le trichlorure de phosphore PCl_3	27
< Exemple 2> As_2S_5 , pentasulfure d'arsenic.....	27
U-2. une réaction d'oxydo-réduction correspond à un transfert d'électrons d'une espèce à une autre.....	27
U-3. une réaction de transfert d'électrons peut être décomposée en deux $\frac{1}{2}$ réactions: notion de couple redox.....	28
Propriétés redox de l'eau.....	29
U-4. on peut équilibrer une réaction d'oxydo-réduction en équilibrant séparément les deux $\frac{1}{2}$ réactions.....	29
Application: équilibrage de réactions redox en milieu acide aqueux.....	30
U-5. en milieu basique, on équilibre les réactions redox en utilisant OH^- et H_2O	31
U-6. la corrosion des métaux.....	31
anode de protection.....	32
galvanisation.....	33
U-7. l'oxydo-réduction est une réaction fondamentale des systèmes biologiques.....	33
W. Électrochimie.....	34
W-1. des réactions chimiques peuvent être induites par le passage d'un courant électrique dans un solution.....	34
W-2. dans une pile électrochimique, l'électricité est le produit d'une réaction chimique.....	34
W-3. représentation d'une pile.....	36
exemple.....	37
W-4. la tension d'une pile dépend des concentrations des réactifs et produits de la réaction électrochimique.....	37
A Noter.....	38
Équation de Nernst.....	38
exemple de calcul de $\log(K)$, et applications.....	39
W-5. on peut assigner des valeurs de potentiel standard aux équations des demi-réactions	40
Table W-5-1: potentiels standard de réduction	41
exemple de calcul de potentiels standard.....	42
W-6. une pile (ou "cellule") électrochimique permet de mesurer les concentrations d'ions en solution.....	43
application: mesure de pH.....	43

W-7. les lois de l'électrolyse.....	44
W-8. applications industrielles de l'électrolyse.....	45

R. Acides et bases

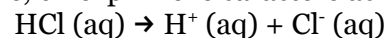
Connaître la chimie des acides et des bases est essentiel pour comprendre le fonctionnement de nombreuses réactions chimiques, et en particulier de la plupart des réactions biochimiques. On utilisera dans ce chapitre une définition classique des acides et des bases, qui fait jouer à l'eau un rôle clé dans la chimie acide-base. On introduit ensuite le concept de pH, qui est une mesure commode de l'acidité d'une solution. On montrera ce qui amène à distinguer, parmi les acides, des acides dits faibles et d'autres dits forts, de même pour les bases. Le thème central de ce chapitre est le calcul du pH d'une solution en fonction de la concentration en acide ou en base.

R-1. Un acide est un donneur de proton, une base est un récepteur de proton ('proton donor / acceptor')

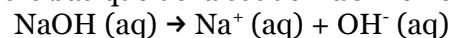
Comme on l'a vu à la section D,

un acide peut être défini comme une substance produisant des ions H^+ (aq) en solution aqueuse,
une base comme une substance produisant des ions OH^- (aq) en solution aqueuse.

Par exemple, on exprime le caractère acide de l'acide chlorhydrique HCl par l'équation



et le caractère basique de la soude NaOH en écrivant



Cette définition des acides et bases est due à **Arrhénius**;

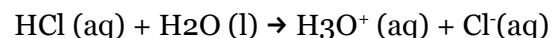
une substance telle que HCl (aq) est appelée **acide d'Arrhénius**,

une substance telle que NaOH (aq) **base d'Arrhénius**.

Les définitions d'Arrhénius sont limitées au cas où le solvant est l'eau. Bien que la grande majorité des réactions en solution que nous étudions en chimie générale se passent dans l'eau, il y a un certain nombre de réactions importantes qui se passent dans d'autres solvants, comme l'éthanol $C_2H_5OH(l)$ ou l'acétone $(CH_3)_2CO(l)$. On utilise alors une définition plus générale des acides et bases, qui est basée sur un schéma proposé indépendamment par le chimiste danois Johannes Brønsted et par le chimiste anglais Thomas Lowry.

On a jusqu'ici noté par $H^+(aq)$ l'espèce produite par un acide quand il est dissout dans l'eau. On sait cependant par l'expérience que le proton H^+ est en général lié à une molécule d'eau, de sorte qu'il est préférable de noter $H_3O^+(aq)$ l'espèce en question. H_3O^+ , qui est appelé ion hydronium, a une structure de pyramide trigonale. La notation (aq) indique que H_3O^+ est en outre solvato par des molécules d'eau supplémentaires.

L'équation qui représente la nature acide de HCl (aq), au sens de Brønsted-Lowry, peut s'écrire:



On notera la différence par rapport à la réaction notée $HCl(aq) \rightarrow H^+(aq) + Cl^-(aq)$: dans l'écriture de Brønsted-Lowry le rôle du solvant, H_2O , est explicité.

On définit les notions suivantes

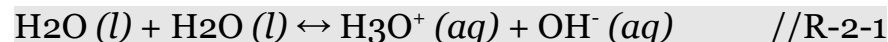
" <u>acide</u> de Brønsted-Lowry"	= <u>donneur de proton</u> ,
" <u>base</u> de Brønsted-Lowry"	= <u>récepteur de proton</u> .

Dans notre exemple, HCl (aq) est un acide de Brønsted-Lowry puisqu'il donne un proton à l'eau pour former un ion hydronium. H_2O joue le rôle de base de Brønsted-Lowry puisqu'il accepte un proton de HCl (aq) .

Une réaction qui met en jeu un transfert de proton d'une molécule à une autre est appelée une réaction de **transfert de proton**. Les réactions acide-base sont des réactions de transfert de proton.

R-2. Dans une solution aqueuse, le produit des concentrations en ions H_3O^+ et OH^- est constant

L'eau pure contient une quantité très faible d'ions hydronium et hydroxyde, $\text{H}_3\text{O}^+ \text{ (aq)}$ et $\text{OH}^- \text{ (aq)}$, qui proviennent de l'équilibre (R-2-1)



Dans cette réaction, les protons sont transférés d'une molécule d'eau à une autre. On note ainsi que l'eau agit **à la fois comme acide** (donneur) **et comme base** (récepteur de proton). La réaction décrite ci-dessus est une réaction d'**autoprotolyse** ('**autoprotonation**').

La constante d'équilibre correspondante s'écrit (R-2-2)

$$K_{\text{eau}} = (\text{H}_3\text{O}^+).(\text{OH}^-) \quad //\text{R-2-2}$$

Cette constante est le **produit ionique de l'eau**. $K_{\text{eau}} = 10^{-14} \text{ M}^2$ à 25°C .

La valeur très faible de K_{eau} signifie que les concentrations de $\text{H}_3\text{O}^+ \text{ (aq)}$ et $\text{OH}^- \text{ (aq)}$ dans l'eau pure sont très faibles. L'équilibre R-2-1 est fortement déplacé vers la gauche.

D'après la stoechiométrie de l'équation R-2-1, si on part de 2 $\text{H}_2\text{O (l)}$, on produira $\text{H}_3\text{O}^+ \text{ (aq)}$ et $\text{OH}^- \text{ (aq)}$ en quantités égales. On aura donc, dans l'eau pure,

$$(\text{H}_3\text{O}^+) = (\text{OH}^-)$$

On peut utiliser cette relation dans R-2-2, et obtenir $K(\text{eau}) = (\text{H}_3\text{O}^+)^2$, ce qui donne $(\text{H}_3\text{O}^+) = \sqrt{K(\text{eau})}$

Ainsi, dans l'eau pure à 25°C , $(\text{H}_3\text{O}^+) = (10^{-14})^{1/2} = 10^{-7} \text{ mole/litre}$, et, comme $(\text{H}_3\text{O}^+) = (\text{OH}^-)$, $(\text{OH}^-) = 10^{-7} \text{ mole/litre}$.

Quand d'autres substances sont présentes dans l'eau, la relation $(\text{H}_3\text{O}^+).(\text{OH}^-) = K_{\text{eau}}$ est encore valable, mais la relation $(\text{H}_3\text{O}^+) = (\text{OH}^-)$ n'est pas nécessairement vérifiée.

On distinguera alors

les solutions neutres	$(\text{H}_3\text{O}^+) = (\text{OH}^-)$
les solutions acides	$(\text{H}_3\text{O}^+) > (\text{OH}^-)$
les solutions basiques	$(\text{OH}^-) > (\text{H}_3\text{O}^+)$

R-3. En solution aqueuse, les acides forts et les bases fortes sont complètement dissociées

acides forts

On a signalé en section J sur la liaison ionique que les solutions aqueuses d'électrolytes conduisent le courant électrique. La conductivité d'une

solution est proportionnelle au nombre d'ions disponibles pour conduire le courant. Les mesures de conductivité sur des solutions de HCl (aq) dilué montrent que, dans l'eau, HCl est pratiquement complètement dissocié en H_3O^+ (aq) et Cl^- (aq).

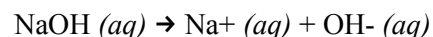
Il n'y a, en solution aqueuse à 25°C, pratiquement pas de molécules HCl non dissociées. Un acide complètement dissocié est appelé un **acide fort**.

La **'force' d'un acide** correspond à sa capacité à fournir des protons aux molécules d'eau. Les acides forts transfèrent tous leurs protons dissociables à des molécules d'eau.

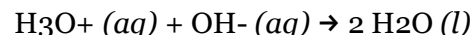
Application R-3-1: Calculer (H_3O^+), (Cl^-), (OH^-) dans une solution aqueuse 0,15 M de HCl(aq).

bases fortes

Les mesures de conductivité sur des solutions de NaOH (aq) montrent de même que, dans l'eau, l'hydroxyde de sodium est complètement dissocié en Na^+ (aq) et OH^- (aq).



Il n'y a, en solution aqueuse à 25°C, pratiquement pas de molécules NaOH non dissociées. L'hydroxyde de sodium est une base puisqu'il donne OH^- (aq) qui est un accepteur de proton:



Les bases complètement dissociées, telles que NaOH, sont appelées des **bases fortes**.

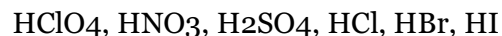
Application L-3-2: Calculer (H_3O^+), (Na^+), (OH^-) dans une solution aqueuse 0,15 M de NaOH(aq).

acides faibles et bases faibles

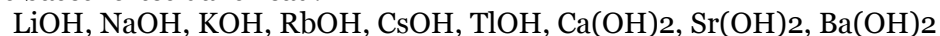
Il y a en fait un nombre assez réduit d'acides forts et de bases fortes dans l'eau. La plupart des acides et bases sont seulement partiellement dissociés en ions. Les acides incomplètement dissociés sont appelés **acides faibles**. Les bases incomplètement dissociés sont appelés **bases faibles**.

Tableau R-3

Principaux acides forts dans l'eau:



Principales bases fortes dans l'eau:



On note d'une part qu'une grande partie des acides forts cités ici sont des acides d'halogènes (Cl, Br, I), et que les bases fortes sont des hydroxydes de métaux alcalins (Li ... Cs) ou alcalino-terreux (Ca, Sr, Ba).

L'acide fluorhydrique, **HF** (aq), à la différence des autres acides d'halogènes, est un acide faible, à cause de la valeur élevée de l'énergie de la liaison H-F en comparaison de la liaison H-X des autres halogènes.

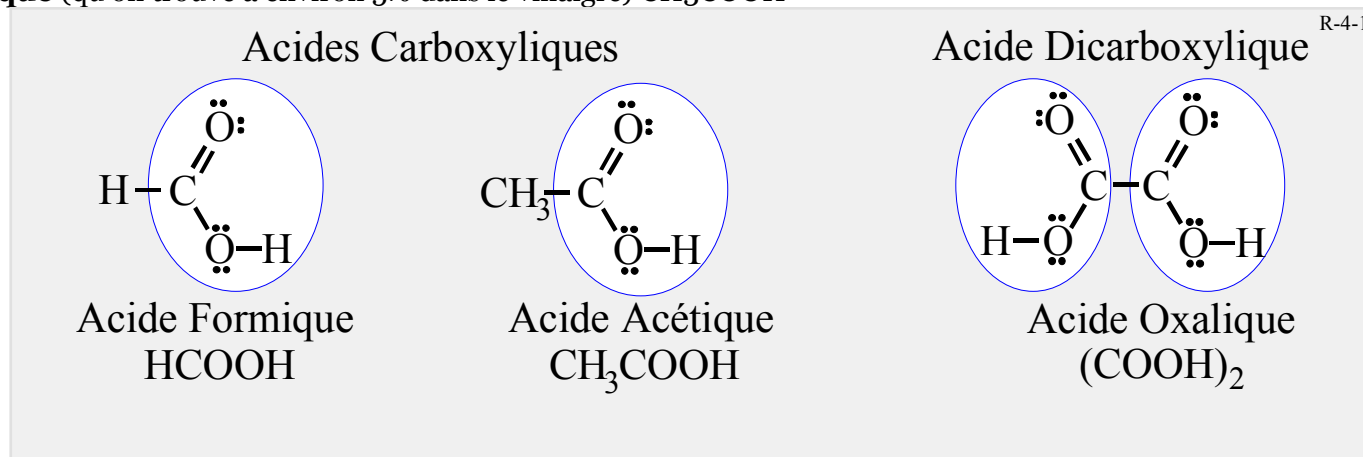
R-4. Presque tous les acides organiques sont des acides faibles

Les acides organiques les plus courants sont les acides **carboxyliques**, de formule générale RCOOH , où R est un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle, tel que méthyl (CH_3 -) ou éthyl (CH_3CH_2 -). Le groupe $-\text{COOH}$ est appelé groupe **carboxyle**.

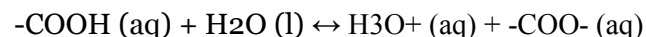
Les acides **carboxyliques** les plus simples sont

<:> l'acide **formique** (que vous injecte une fourmi quand elle vous pique ...) HCOOH

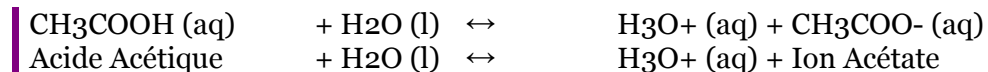
<:> l'acide **acétique** (qu'on trouve à environ 5% dans le vinaigre) CH_3COOH



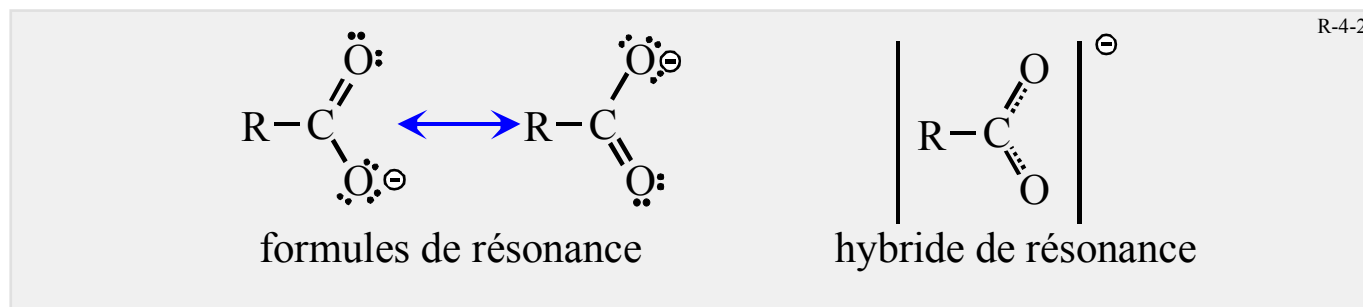
C'est le groupe carboxyle qui produit des ions hydronium dans l'eau par la réaction



comme par exemple dans



L'anion ainsi produit est appelé ion **carboxylate**, de formule générale **RCOO^-** (**formate** HCOO^- , **acétate** CH_3COO^- ,...). Cet ion peut être décrit par deux formules en résonance, et une hybride de résonance.



La formule de Lewis de l'hybride montre la répartition égale des charges entre les deux atomes d'oxygène. Cette 'délocalisation' de la charge négative sur les deux oxygènes augmente la stabilité de l'ion.

Dans l'acide formique, les liaisons C-O et C=O ont des longueurs différentes (123 et 136 pm), alors que dans l'ion formate les deux liaisons C=O ont une longueur de 127 pm.

R-5. Le pH mesure l'acidité d'une solution aqueuse

Dans de très nombreux cas, la vitesse d'une réaction dépend de la concentration en H_3O^+ (aq) dans le mélange réactionnel. La concentration en H_3O^+ (aq) peut avoir un effet notable même quand H_3O^+ (aq) n'apparaît pas implicitement dans la réaction.

Comme on va le voir, les concentrations en H_3O^+ (aq) varient dans une gamme très large, généralement entre 1 M et 10^{-14} M. Un domaine de variation aussi élevé fait qu'il est beaucoup plus pratique de travailler en échelle logarithmique. On est ainsi amené à définir une quantité appelée pH et définie par

$$\text{pH} = -\log_{10} (\text{H}_3\text{O}^+)$$

ou, inversement,

$$(\text{H}_3\text{O}^+) = 10^{-\text{pH}}$$

<Application R-5-1> calculer le pH d'une solution dont la concentration en H_3O^+ (aq) vaut $5,0 \cdot 10^{-10}$.

<Rép>

$$\begin{aligned} \text{pH} &= -\log_{10} (\text{H}_3\text{O}^+) \\ &= -\log_{10} (5,0 \cdot 10^{-10}) \\ &= -(\log_{10} (5,0) + \log_{10} (10^{-10})) \\ &= -(0,7 - 10) = 9,3 \end{aligned}$$

</Rép>

<Application R-5-2> Calculer le pH d'une solution aqueuse à 25°C obtenue en dissolvant 0,26 g de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ dans 0,5 litre d'eau.

<Rép>

On commence par calculer le nombre de moles de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ que cela représente:

La masse molaire de Ca(OH)_2 vaut 74,1 g.

On a donc

$$(0,26 \text{ g Ca(OH)}_2) / (74,1 \text{ g/mole Ca(OH)}_2) = 3,5 \cdot 10^{-3} \text{ moles Ca(OH)}_2$$

La molarité de la solution (M = nombre de moles par litre de solution) est donnée par

$$(\text{moles de soluté}) / (\text{litres de solution}) = 3,5 \cdot 10^{-3} / 0,5 = 7 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

Ca(OH)_2 est une base forte, c'est dire que Ca(OH)_2 se dissocie complètement dans l'eau, chaque mole de Ca(OH)_2 donnant deux moles OH^- .

La molarité de OH^- est donc $(\text{OH}^-) = 2 \cdot 7 \cdot 10^{-3} \text{ M} = 1,4 \cdot 10^{-2} \text{ M}$.

La concentration en H_3O^+ peut alors être calculée en utilisant le produit ionique de l'eau (voir R-2-2):

$$K_{\text{eau}} = (\text{H}_3\text{O}^+) \cdot (\text{OH}^-) = 10^{-14} \text{ M}^2$$

$$(\text{H}_3\text{O}^+) = 10^{-14} \text{ M}^2 / (\text{OH}^-) = 10^{-14} \text{ M}^2 / (1,4 \cdot 10^{-2} \text{ M}) = 7,1 \cdot 10^{-13} \text{ M}$$

ce qui donne

$$\text{pH} = -\log(\text{H}_3\text{O}^+) = -\log(7,1 \cdot 10^{-13}) = 12,15$$

</Rép>

L'exemple R-5-2 peut être résolu un peu plus rapidement si on commence par introduire une nouvelle quantité, appelée pOH.

L'équation

$$(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot (\text{OH}^-) = (\text{à } 25^\circ\text{C}) = 10^{-14} \text{ M}^2$$

peut s'écrire

$$\log[(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot (\text{OH}^-)] = \log(\text{H}_3\text{O}^+) + \log(\text{OH}^-) = \log(10^{-14}) = -14,$$

ou encore

$$-\log(\text{H}_3\text{O}^+) - \log(\text{OH}^-) = \log(10^{-14}) = 14$$

et on définit pOH, de la même manière que pH, par

$$\text{pOH} = -\log_{10}(\text{OH}^-)$$

ou

$$(\text{OH}^-) = 10^{-\text{pOH}}$$

On aura alors

$$\text{pH} + \text{pOH} = (25^\circ\text{C}) \quad 14$$

Dans l'exemple précédent (R-5-2), qui concerne une solution basique, c'est (OH^-) que l'on trouve directement, on calcule alors $\text{pOH} = -\log(\text{OH}^-) = 1,85$; d'où l'on déduit $\text{pH} = 14 - 1,85 = 12,15$.

On a vu précédemment la distinction neutre / acide / basique.

Cette distinction se traduit directement en valeurs de pH/pOH à 25°C / 1 atm:

Solutions neutres
Solutions acides
Solutions basiques

$$\begin{aligned}(\text{H}_3\text{O}^+) &= (\text{OH}^-) = 10^{-7} \\(\text{H}_3\text{O}^+) &> 10^{-7} \\(\text{H}_3\text{O}^+) &< 10^{-7}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\text{pH} &= 7, \text{pH} = \text{pOH} \\ \text{pH} &< 7, \text{pOH} < \text{pH} \\ \text{pH} &> 7, \text{pOH} > \text{pH}\end{aligned}$$

R-6. Dans l'eau, les acides faibles et les bases faibles sont partiellement dissociés

Si on dissout 0,1 mole de gaz chlorhydrique HCl dans un litre d'eau, et si on mesure le pH de la solution aqueuse obtenue, on trouvera $\text{pH} = 1$.

Par contre, si on dissout 0,1 mole de gaz fluorhydrique dans un litre d'eau, le pH observé sera égal à 2,10.

Si, dans chaque cas, on calcule la concentration de H_3O^+ correspondante, on trouve:

$$\begin{aligned}&: \text{pour HCl}, (\text{H}_3\text{O}^+) = 10^{-\text{pH}} = 10^{-1} = 0,1 \text{ mole/litre} \\&: \text{pour HF}, (\text{H}_3\text{O}^+) = 10^{-\text{pH}} = 10^{-2,10} = 7,9 \cdot 10^{-3} \text{ mole/litre}\end{aligned}$$

Ce qui montre que, à la différence de HCl, HF n'est pas complètement dissocié dans l'eau. En effet, le **pourcentage de dissociation** de HF dans cette solution 0,1 M vaut

$$\% \text{Diss} = 100 \cdot (\text{H}_3\text{O}^+) / (\text{HF})^\circ = 100 \cdot (0,0079 / 0,10) = 7,9 \%$$

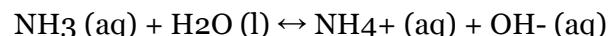
où le symbole $^\circ$ dénote la concentration totale en HF, ou 'concentration stoechiométrique'.

Par contre, dans le cas de HCl,

$$\% \text{Diss} = 100 \cdot (\text{H}_3\text{O}^+) / (\text{HCl})^\circ = 100 \cdot (0,10 / 0,10) = 100 \%$$

Sous le nom de concentration totale, on entend la concentration 'au moment où l'on prépare la solution'. Par exemple, quand on parle d'une solution de concentration totale 0,1 M, cela signifie une solution préparée en mettant 0,100 moles de HF dans de l'eau et en complétant avec de l'eau jusqu'à obtenir 1 litre de solution. Du fait de la dissociation d'une partie de HF, une solution dite 0,1M HF contiendra en fait un peu moins de 0,1 M de HF.

Si on passe maintenant au cas d'une base faible, on peut considérer par exemple la dissolution de l'ammoniac dans l'eau



L'ammoniac est une base faible car seulement une partie de NH_3 est 'protonée' en NH_4^+ , ce qui se traduit par un déplacement de l'équilibre ci-dessus largement du côté droit.

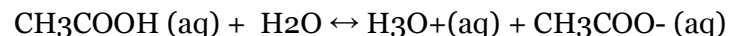
<Application R-6-1> Le pH d'une solution à 0,20 M de $\text{NH}_3(\text{aq})$ vaut 11,27. Calculer le pourcentage de molécules d'ammoniac qui se trouvent protonées dans cette solution.

R-7. Plus la constante K_a d'un acide est élevée, plus l'acide est fort

L'expression de la 'constante d'équilibre', pour une réaction de dissociation d'un acide, s'écrit, comme pour toute réaction chimique, suivant la loi d'action de masse.

Pour une réaction $\text{A} + \text{B} \leftrightarrow \text{C} + \text{D}$, la constante s'écrit $K = (\text{C}) \cdot (\text{D}) / [(\text{A}) \cdot (\text{B})]$.

Par exemple, si on écrit la réaction de dissociation de l'acide acétique, $\text{CH}_3\text{COOH (aq)}$, qui produit $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$ par réaction sur H_2O , sous la forme



la constante s'écrit

$$K_a = \frac{(\text{H}_3\text{O}^+)(\text{CH}_3\text{COO}^-)}{(\text{CH}_3\text{COOH})}$$

A 25°C, pour l'acide acétique, cette constante vaut $1,74 \cdot 10^{-5}$ M.

Comment calculer le pH d'une solution à 0,050 M d'acide acétique ?

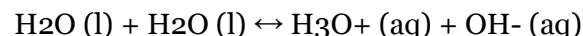
La valeur très basse de K_a indique qu'une très faible fraction de l'acide acétique est dissociée. La plus grande partie reste sous la forme CH_3COOH , de sorte qu'on peut s'attendre à ce que la concentration en $\text{CH}_3\text{COOH (aq)}$ en solution soit proche de la concentration totale, soit 0,050 mole/litre.

<a> Une première relation que l'on peut écrire est que la concentration totale d'acide acétique est présente en solution sous forme soit de $\text{CH}_3\text{COOH (aq)}$, soit de $\text{CH}_3\text{COO}^-(\text{aq})$, c'est à dire que, au total,

$$0,050 = (\text{CH}_3\text{COOH}) + (\text{CH}_3\text{COO}^-)$$

Cette relation est en fait l'équation de **bilan de matière** de l'acide acétique.

 Par ailleurs, la dissociation de l'acide acétique est une des 'sources' d'ions $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$ en solution, et une autre source d'ions $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$ est la réaction d'autoprotolyse de l'eau:



pour laquelle on a toujours $(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot (\text{OH}^-) = K_{\text{eau}} = 25^\circ\text{C} = 10^{-14} \text{ M}^2$

Mais, du fait que K_a est beaucoup plus élevé que K_{eau} , 10^{-5} contre 10^{-14} , on peut négliger, au moins dans un premier temps, la contribution de l'autoprotolyse à la concentration globale en H_3O^+ , et considérer que celle-ci vient essentiellement de la dissociation de l'acide acétique.

On écrira alors, puisque chaque CH_3COOH qui se dissocie produit 1 H_3O^+ et 1 CH_3COO^- ,

$$(\text{CH}_3\text{COO}^-) = (\text{H}_3\text{O}^+).$$

Des trois équations ainsi obtenues

$$(\text{H}_3\text{O}^+)(\text{CH}_3\text{COO}^-) / (\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,74 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

$$0,050 = (\text{CH}_3\text{COOH}) + (\text{CH}_3\text{COO}^-)$$

$$(\text{CH}_3\text{COO}^-) = (\text{H}_3\text{O}^+)$$

on déduit

$$(\text{H}_3\text{O}^+)(\text{H}_3\text{O}^+) / [0,050 - (\text{H}_3\text{O}^+)] = 1,74 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

ou

$$(\text{H}_3\text{O}^+)^2 + 1,74 \cdot 10^{-5} \cdot (\text{H}_3\text{O}^+) - 0,05 \cdot 1,74 \cdot 10^{-5} = 0$$

dont la solution positive, seule physiquement significative, est

$$(\text{H}_3\text{O}^+) = 9,24 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

c'est à dire $\text{pH} = -\log(9,24 \cdot 10^{-4}) = 3,03$

On déduit alors les valeurs des autres concentrations:

$$(\text{CH}_3\text{COO}^-) = (\text{H}_3\text{O}^+) \text{ donne } (\text{CH}_3\text{COO}^-) = 9,24 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

et

$$(\text{CH}_3\text{COOH}) = (\text{CH}_3\text{COO}^-) - 0,050 \text{ donne } (\text{CH}_3\text{COOH}) = 50 \cdot 10^{-3} - 0,924 \cdot 10^{-3} = 0,049 \text{ M}$$

On peut aussi calculer (OH^-) en utilisant (H_3O^+) . $(\text{OH}^-) = 10^{-14} \text{ M}^2$:

$$(\text{OH}^-) = 10^{-14} / (\text{H}_3\text{O}^+) = 10^{-14} / (9,24 \cdot 10^{-4}) = 1,08 \cdot 10^{-11}$$

On voit ainsi que la concentration d'acide acétique non dissociée est proche de la concentration totale $(\text{CH}_3\text{COOH})^0$. Le pourcentage de dissociation est en effet de

$$\% \text{Diss} = 100 \cdot (\text{CH}_3\text{COO}^-) / (\text{CH}_3\text{COOH})^0 = 100 \cdot 9,24 \cdot 10^{-4} \text{ M} / 0,050 \text{ M} = 1,8 \%$$

Nous venons de voir une méthode de calcul assez pragmatique. On peut présenter le problème de manière un peu plus systématique. Concrètement, il s'agit de rechercher les concentrations des espèces en solution, qui sont au nombre de quatre: $\text{CH}_3\text{COOH}(\text{aq})$, $\text{CH}_3\text{COO}^-(\text{aq})$, $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$, $\text{OH}^-(\text{aq})$.

Ces quatre inconnues sont liées par quatre relations:

1,2> deux relations qui traduisent les équilibres chimiques:

$$(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot (\text{CH}_3\text{COO}^-) / (\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,74 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

$$(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot (\text{OH}^-) = 10^{-14} \text{ M}^2$$

3> une relation qui traduit le bilan de matière de l'acide acétique:

$$(\text{CH}_3\text{COOH}) + (\text{CH}_3\text{COO}^-) = 0,050$$

4> une relation qui traduit l'électroneutralité:

$$(\text{H}_3\text{O}^+) = (\text{OH}^-) + (\text{CH}_3\text{COO}^-)$$

<Application R-7-1>

Calculer le pH et les concentrations des espèces présentes dans une solution aqueuse à 0.050 M d'acide chloroacétique, $\text{ClCH}_2\text{COOH}(\text{aq})$. Le K_a de l'acide chloroacétique vaut $1,35 \cdot 10^{-3}$. (qu'on peut aussi transcrire $10^{-2,87}$).

En résumé, pour une concentration totale (ou 'stoechiométrique') donnée, le degré de dissociation d'un acide dépend de la valeur de sa constante K_a .

Plus le K_a est élevé, plus l'acide est fort, c'est à dire que son degré de dissociation est élevé.

Ainsi, à 25°C, l'acide acétique, dont le K_a vaut $1,74 \cdot 10^{-5}$, est plus faible que l'acide chloroacétique ($K_a = 1,35 \cdot 10^{-3}$).

Comme les K_a des différents acides varient suivant plusieurs ordres de grandeur, il est d'usage, de la même manière que pour le pH, de définir $\text{p}K$ comme le cologarithme en base 10 de K .

$$pK_a = -\log K_a$$

Alors, un acide sera d'autant plus faible que son pK est élevé.

R-8. Pour calculer un équilibre acide-base, on peut souvent procéder par approximations successives

A la section précédente, nous avons obtenu une équation du deuxième degré,

$$(H_3O^+)^2 / [0,050 - (H_3O^+)] = 1,74 \cdot 10^{-5}$$

que nous avons résolu par la méthode classique de résolution de ce type d'équation, pour obtenir la solution

$$(H_3O^+) = 9,24 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

Il est cependant possible d'obtenir ce résultat par des approximations successives en utilisant uniquement des relations du premier degré.

On note

d'une part que le pourcentage de dissociation de l'acide acétique est bas,
d'autre part que l'essentiel de (H_3O^+) provient de la dissociation de cet acide.

On doit donc avoir la relation approchée

$$0,050 \text{ M} - (H_3O^+) \approx 0,050 \text{ M}$$

On peut donc ré-écrire la relation

$$(H_3O^+)^2 / [0,050 - (H_3O^+)] = 1,74 \cdot 10^{-5}$$

sous la forme

$$(H_3O^+)^2 = [0,050 - (H_3O^+)] \cdot 1,74 \cdot 10^{-5} \approx 0,050 \cdot 1,74 \cdot 10^{-5}$$

que l'on résout facilement

$$(H_3O^+) \approx (0,050 \cdot 1,74 \cdot 10^{-5})^{1/2} \approx 9,33 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

On obtient ainsi un résultat assez proche du résultat exact ($9,24 \cdot 10^{-4} \text{ M}$).

On peut ré-injecter de résultat de $9,33 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ dans la relation

$$(H_3O^+)^2 / [0,050 - (H_3O^+)] \approx 1,74 \cdot 10^{-5}$$

et obtenir

$$(H_3O^+)^2 / [0,050 - 9,33 \cdot 10^{-4} \text{ M}] \approx 1,74 \cdot 10^{-5}$$

c'est à dire

$$(H_3O^+)^2 \approx 1,74 \cdot 10^{-5} / 0,0491$$

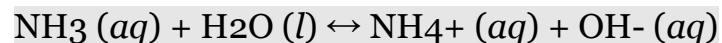
ce qui donne $(H_3O^+) \approx 9,24 \cdot 10^{-4} \text{ M}$

Une seule itération donne ainsi un résultat identique à la méthode exacte.

R-9. Plus la constante K_b d'une base est élevée, plus la base est forte

$K(\text{base})$ élevée, ou $pK(\text{base})$ faible $\Rightarrow$ Base Dissociée

L'ammoniac, en solution aqueuse, est une base, puisqu'il réagit avec l'eau en captant un proton, suivant la réaction

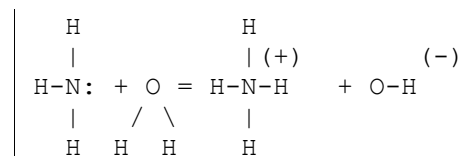


La constante d'équilibre de cette réaction est très faible, elle vaut $1,75 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ (25°C / 1 bar).

Cela signifie que (NH₃) est très supérieur à (NH₄⁺):

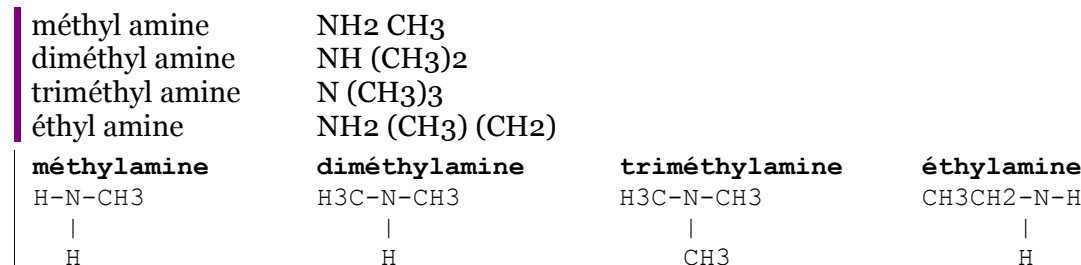
l'équilibre est largement déplacé vers la gauche, autrement dit, l'ammoniac est une base faible.

En notations de Lewis, la réaction s'écrit:



De nombreux composés organiques similaires à l'ammoniac constituent des bases faibles.

En remplaçant l'hydrogène dans l'ammoniac par des groupements méthyl, CH₃, on obtient une série de composés, qui font partie des **amines**:

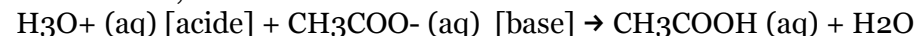


R-10. Une paire (HB, B-) est appelée paire conjuguée acide-base

Quand un acide tel que l'acide acétique réagit avec l'eau, l'eau intervient comme une base, en acceptant un proton de l'acide, suivant la réaction:



Dans la réaction inverse,

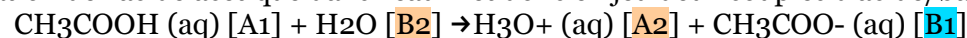


on voit que H₃O⁺ (aq) donne un proton à CH₃COO⁻ (aq): ici, H₃O⁺ (aq) joue le rôle d'un acide, en donnant un proton, et CH₃COO⁻ (aq) joue le rôle d'une base, en acceptant ce proton.

=> La base CH₃COO⁻ (aq) est appelée "base conjuguée" de l'acide CH₃COOH (aq); on dit aussi que le couple CH₃COO⁻ / CH₃COOH forme un couple acide/ base conjugué.

De la même façon, l'ion hydronium H₃O⁺ (aq) est l'acide conjugué de la base H₂O.

La dissociation de l'acide acétique dans l'eau met donc en jeu deux couples d'acide/base conjugués, notés ci-après A1/B1, A2/B2:

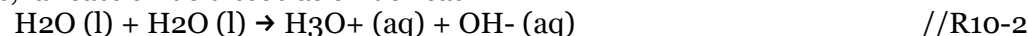


Une solution qui contient des ions acétate peut être basique, car l'ion acétate est l'anion d'un acide faible, l'acide acétique. Pour expliciter comment un ion acétate constitue une base, on peut considérer la réaction inverse de la dissociation de l'acide:



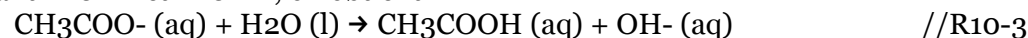
La constante d'équilibre de cette réaction est égale l'inverse de la constante (Ka) de dissociation de l'acide: $K(\text{R10-1}) = 1/K(\text{a})$.

Par ailleurs, la réaction de dissociation de l'eau



a pour constante K(w).

Additionnant R10-1 et R10-2, on obtient



dont la constante d'équilibre est le produit des constantes des réactions additionnées:

$$K(\text{R10-3}) = K(\text{R10-1}).K(\text{R10-2}),$$

ou

$$K(\text{R10-3}) = K(\text{w})/K(\text{a})$$

La réaction R10-1 montre bien que, en acceptant des protons de l'eau, l'ion acétate fournit des ions hydroxydes. On peut donc désigner la constante de la réaction par K(b), b pour base, et l'on a $K(\text{b}) = K(\text{w})/K(\text{a})$

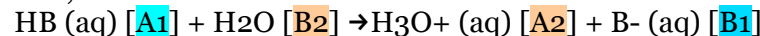
Pour l'acide acétique à 25°C, K(a) vaut $1,74 \cdot 10^{-5}$ M. Alors, $K(\text{b}) = 10^{-14} \text{ M}^2 / 1,74 \cdot 10^{-5} \text{ M} = 5,75 \cdot 10^{-10}$
=> l'ion acétate constitue, en solution dans l'eau, une base très faible.

généralisation

Les base conjuguées des acides faibles sont en général des bases faibles.

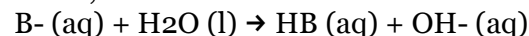
Soit HB un acide faible, et B- sa base conjuguée.

HB est un acide, suivant:



$$\text{avec } K(\text{a}) = [\text{H}_3\text{O}^+].[\text{B}^-]/[\text{HB}]$$

et B- est une base, suivant:



$$\text{avec } K(\text{b}) = [\text{HB}].[\text{OH}^-]/[\text{B}^-]$$

et les constantes du couple acide-base sont reliées par la relation

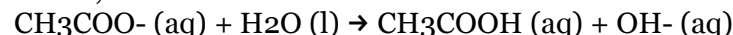
$$K(\text{a}).K(\text{b}) = K(\text{w})$$

qu'on peut aussi écrire sous forme de cologarithmes:

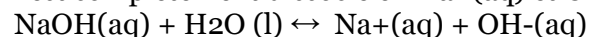
$$pK(a) + pK(b) = pK(w) \quad (= 14.00, \text{ à } 25^{\circ}\text{C} / 1 \text{ atm})$$

R-11. les solutions aqueuses de nombreux sels sont soit acides, soit basiques

Mettons, par exemple, de l'acétate de sodium, NaCH_3CO_2 (s), en solution dans l'eau. La solution obtenue contient des ions sodium, $\text{Na}^+(\text{aq})$, et des ions acétate, $\text{CH}_3\text{COO}^-(\text{aq})$. Comme l'ion acétate est la base conjuguée de l'acide faible CH_3COOH , une partie des ions $\text{CH}_3\text{COO}^-(\text{aq})$ se trouve "protonée", suivant la réaction



Les ions sodium, de leur côté, ne réagissent pas avec l'eau pour produire des ions hydronium: en effet, comme l'hydroxyde de sodium est une base forte, il est complètement dissocié en $\text{Na}^+(\text{aq})$ et $\text{OH}^-(\text{aq})$. Autrement dit, l'équilibre



est complètement déplacé vers la droite.

En d'autres termes, l'ion $\text{Na}^+(\text{aq})$ n'a aucune tendance à s'engager dans une réaction de transfert de proton avec $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$; en conséquence, on peut dire que $\text{Na}^+(\text{aq})$ est un "ion neutre" du point de vue de la réaction acide-base. Le résultat global est qu'une solution d'acétate de sodium sera basique, parce qu'elle consiste en un anion basique et un cation "neutre" (neutre au sens de la réaction acide base, et non au sens de neutralité électrique).

Tableau R-11 - Propriétés acide-base de quelques cations et anions dans l'eau

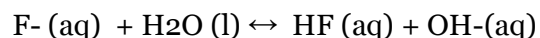
ions acides	ions neutres	ions basiques
cations acides	cations neutres	cations basiques
NH_4^+ , Al^{3+} , Pb^{2+} , Sn^{2+}	Li^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Sr^{2+} , ...	(aucun)
anions acides	anions neutres	anions basiques
HSO_4^- , H_2PO_4^-	Cl^- , Br^- , I^- , ClO_4^- , NO_3^-	F^- , CH_3COO^- , NO_2^- , HCO_3^- , CO_3^{2-} , CN^- , S^{2-} , SO_4^{2-} , HPO_4^{2-} , PO_4^{3-} , etc

Ce tableau amène aux remarques suivantes:

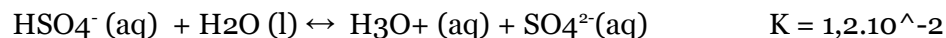
<1> cations neutres = cations des bases fortes du tableau R-3, LiOH , NaOH , KOH , ..., $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Sr}(\text{OH})_2$, ...

<2> anions neutres = anions des acides forts du tableau R-3, HClO_4 , HNO_3 , HCl , HBr , ..., exception faite de H_2SO_4 .

<3> anions basiques = bases conjuguées des acides faibles. Comme la plupart des acides sont faibles, la plupart des anions sont basiques; ils réagissent en solution aqueuse et produisent des $\text{OH}^-(\text{aq})$, suivant une réaction du type:



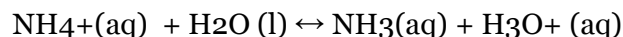
<4> HSO₄⁻ et H₂PO₄⁻ sont des anions acides, car ils entrent en jeu dans une deuxième réaction de dissociation:



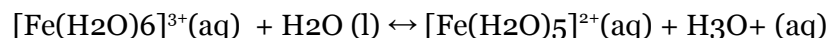
<5> il n'y a pas de cations basiques

<6> les cations acides sont de deux types.

a> D'une part, les acides conjugués des bases faibles sont acides, comme par exemple NH₄⁺(aq):

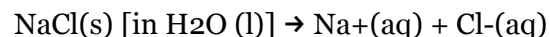


b> D'autre part, les ions des métaux sont souvent acides en solution aqueuse. Ces ions sont en général solvatés, c'est à dire qu'ils sont associés à un certain nombre de molécules d'eau. Par exemple, le fer donne en solution aqueuse le cation [Fe(H₂O)₆]³⁺, dont la réaction de dissociation acide s'écrit



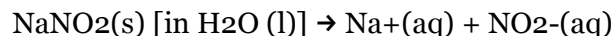
Le caractère acide de l'ion [Fe(H₂O)₆]³⁺(aq) est dû à la perte d'un proton par une des molécules d'eau liées à cet ion.

✕ Les sels constitués de cations neutres et anions neutres donnent, par dissolution dans l'eau, des solutions neutres. Par exemple,

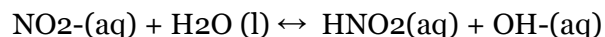


✕ Les sels de cations neutres et anions basiques donnent, par dissolution dans l'eau, des solutions basiques.

Par exemple,



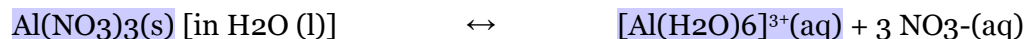
Na⁺(aq) est neutre, mais NO₂⁻(aq) réagit suivant



qui produit des OH⁻(aq), et donc une solution basique.

✕ Les sels de cations acides et d'anions neutres donnent, par dissolution dans l'eau, des solutions acides.

Par exemple,



NO₃⁻(aq) est neutre, mais [Al(H₂O)₆]³⁺(aq) réagit avec H₂O (l) suivant



ce qui explique le caractère acide.

✕ Pour un sel d'un cation acide et d'un anion basique, il faut connaître les constantes de dissociation, K_a du cation et K_b de l'anion, pour savoir si la solution aqueuse sera acide ou basique. Si K_a > K_b, elle sera acide; elle sera basique si K_b > K_a.

R-12. Un acide de Lewis est un accepteur de paire d'électrons

En 1938, G.N. Lewis a proposé une généralisation de la notion d'acide-base.

Un acide de Lewis est défini comme un accepteur d'une paire d'électrons,
une base de Lewis comme un donneur d'une paire d'électrons.

Cette définition inclut les définitions antérieures, à la Arrhénius ou à la Brønsted-Lowry.

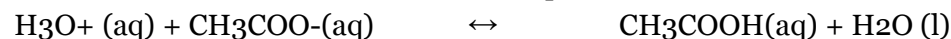
S. Acides et bases, tampons et titrages

S-1. Calcul du pH d'une solution tampon; méthode de Henderson-Hasselblach

Une solution qui contient à la fois un acide faible et sa base conjuguée est capable de résister à un changement de pH en neutralisant la base ou l'acide qu'on y ajoute: une telle solution est appelée un tampon.

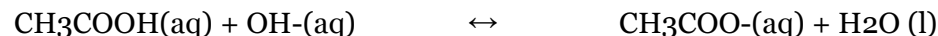
Considérons par exemple une solution contenant un mélange d'acide acétique $\text{CH}_3\text{COOH}(\text{aq})$ et de sa base conjuguée, l'ion acétate, $\text{CH}_3\text{COO}^-(\text{aq})$.

Si on ajoute un acide à cette solution, alors $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$ se trouve aussitôt éliminé de la solution par réaction avec $\text{CH}_3\text{COO}^-(\text{aq})$:



La constante K de cette réaction, qui est l'inverse de la constante K(a) de la réaction de dissociation de $\text{CH}_3\text{COOH}(\text{aq})$, est $K = 5,75 \cdot 10^4$. Cette valeur très élevée indique que la réaction ci-dessus est pratiquement complète, c'est à dire que pratiquement tout le $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$ ajouté est transformé en $\text{CH}_3\text{COOH}(\text{aq})$.

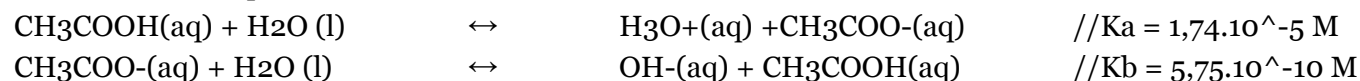
Supposons maintenant que, au lieu d'un acide, on ajoute une base. Alors, pratiquement tous les ions $\text{OH}^-(\text{aq})$ ajoutés sont éliminés de la solution par réaction avec l'acide acétique:



La constante de cette réaction, qui est égale à l'inverse du K(b) de $\text{CH}_3\text{COO}^-(\text{aq})$, est très élevée: elle vaut $1,74 \cdot 10^9$, ce qui indique une élimination pratiquement complète des ions $\text{OH}^-(\text{aq})$.

Ainsi une solution contenant à la fois $\text{CH}_3\text{COO}^-(\text{aq})$ et $\text{CH}_3\text{COOH}(\text{aq})$ peut réagir complètement avec l'acide ou la base qu'on ajoute: elle résiste aux changements de pH.

On doit considérer les deux équilibres suivants:



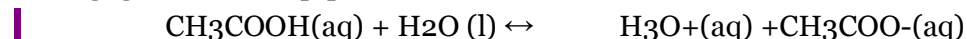
Comme l'indiquent les valeurs très faibles des constantes de ces deux réactions, les équilibres sont nettement déplacés vers la droite, et les concentrations réelles de $\text{CH}_3\text{COOH}(\text{aq})$ et $\text{CH}_3\text{COO}^-(\text{aq})$ seront peu différentes des "concentrations stoechiométriques", ou "concentrations totales", désignées par l'exposant ° :

$$\begin{array}{l} [\text{CH}_3\text{COOH}(\text{aq})] \approx [\text{CH}_3\text{COOH}(\text{aq})]^\circ \\ [\text{CH}_3\text{COO}^-(\text{aq})] \approx [\text{CH}_3\text{COO}^-(\text{aq})]^\circ \end{array}$$

Calculons par exemple le pH d'une solution contenant 0,10 M de $\text{CH}_3\text{COOH}(\text{aq})$ et 0,15 M de $\text{CH}_3\text{COO}^-(\text{aq})$.

L'équilibre entre l'acide et sa base conjuguée, $\text{CH}_3\text{COOH}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \leftrightarrow \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{CH}_3\text{COO}^-(\text{aq})$, a une constante $K_a = 1,74 \cdot 10^{-5} \text{ M}$.

Si on néglige le $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$ provenant de la dissociation de l'eau, le bilan s'écrit



initial	0.10M	≈ 0	0.15M
équilibre	$0.10M - [H_3O^+]$	$[H_3O^+]$	$0.15M + [H_3O^+]$

La constante d'équilibre s'écrit alors

$$K_a = [H_3O^+].(0.15M + [H_3O^+]) / (0.10M - [H_3O^+])$$

On a là une équation du deuxième degré, que l'on peut résoudre par approximation:

Sachant que $CH_3COOH(aq)$ est un acide faible, $[H_3O^+]$ sera très peu élevé, et on peut le négliger, en regard de 0.15M et de 0.10M respectivement, dans les expressions $(0.15M + [H_3O^+])$ et $(0.10M - [H_3O^+])$.

On peut alors écrire

$$1,74.10^{-5} M = [H_3O^+] \cdot 0,15M / 0,10M$$

$$\text{soit } [H_3O^+] = 1,74.10^{-5} M \cdot 0,10 M / 0,15 M = 1,16.10^{-5} M$$

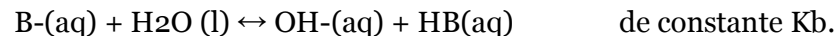
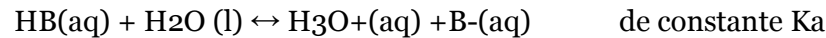
où l'on vérifie que l'hypothèse de calcul, suivant laquelle $[H_3O^+]$ est négligeable devant 0,10 M, était justifiée.

Le pH de la solution est alors $pH = -\log[H_3O^+] = 4,94$

Plus généralement,

pour une solution tampon constitué d'un acide faible $HB(aq)$ et de sa base $B^-(aq)$,

Les deux équilibres considérés s'écrivent



Si les constantes K_a et K_b sont toutes deux faibles ($< 10^{-3}$), alors

$$[HB(aq)] \approx [HB(aq)]^0$$

$$[B^-(aq)] \approx [B^-(aq)]^0$$

La constante d'équilibre de $HB(aq) + H_2O(l) \leftrightarrow H_3O^+(aq) + B^-(aq)$ s'écrit $K_a = [H_3O^+].[B^-(aq)] / [HB(aq)]$, et les approximations ci-dessus permettent de l'écrire

$$K_a = [H_3O^+].[B^-(aq)]^0 / [HB(aq)]^0$$

$$\text{ou } \log(K_a) = \log[H_3O^+] + \log\{ [B^-(aq)]^0 / [HB(aq)]^0 \}$$

$$\text{ou, } -\log[H_3O^+] = -\log(K_a) + \log\{ [B^-(aq)]^0 / [HB(aq)]^0 \}$$

On obtient ainsi l'équation de Henderson-Hasselblach

$$pH = pK_a + \log\{ [B^-(aq)]^0 / [HB(aq)]^0 \}$$

qui permet d'obtenir le pH de la solution à partir des concentrations stoechiométriques, sans passer par une analyse détaillée de l'équilibre.

Cette équation s'applique à deux conditions:

<> les K_a et K_b des acide et base de la paire conjuguée doivent être faibles ($< 10^{-3}$, pour fixer un ordre de grandeur)

<> le rapport $[B(aq)]^o / [HB(aq)]^o$ doit se situer entre $1/10$ et 10 .

Application

<Q>

Calculer le pH d'un tampon formé par $0,25\text{ M}$ d'acide formique $\text{HCOOH}(aq)$ et $0,15\text{ M}$ de formate de potassium, $\text{KHCOO}(aq)$.

On donne les constantes $K(a) = 1,78 \cdot 10^{-4}\text{ M}$ et $K(b) = 5,62 \cdot 10^{-11}\text{ M}$.

<R>

Le formate de potassium étant un sel soluble, $0,15\text{ M}$ de $\text{KHCOO}(aq)$ donnera en solution $0,15\text{ M}$ de $\text{HCOO}^-(aq)$. De même, on aura $0,25\text{ M}$ de $\text{HCOOH}(aq)$.

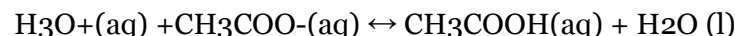
Les constantes des réactions en jeu étant faibles, et le rapport des concentrations initiales en base et en acide étant de $0,15$ pour $0,25$, on est bien dans les conditions d'application de l'équation, qui permet d'obtenir

$$\text{pH} \approx \text{p}K_a + \log(0,15/0,25) = 3,53$$

S-2. comment une "solution tampon" absorbe les variations de pH

Considérons maintenant comment une solution tampon "répond" à l'addition de petites quantités d'acide ou de base.

Soit un tampon constitué de $0,10\text{ M}$ $\text{CH}_3\text{COOH}(aq)$ et $0,10\text{ M}$ $\text{CH}_3\text{COO}^-(aq)$. On ajoute à 100 ml de cette solution 10 ml de HCl $0,10\text{ M}$. Un tel volume de HCl $0,1\text{ M}$ contient $(0,10\text{ M}) \cdot (10\text{ ml}) = 1,0$ millimole de $\text{H}_3\text{O}^+(aq)$, qui réagit avec les constituants du tampon suivant la réaction



On a vu que la constante d'équilibre de cette réaction est assez élevée, $5,75 \cdot 10^4$, ce qui signifie que la réaction est pratiquement complète.

Avant l'ajout de HCl , le nombre de millimoles d'ion acétate dans le tampon était de $(0,1\text{ M}) \cdot (100\text{ ml}) = 10$.

Après l'ajout de 10 ml de HCl $0,10\text{ M}$, comme on a "consommé" une millimole d'ion acétate pour neutraliser la $1,0$ millimole de $\text{H}_3\text{O}^+(aq)$ ajouté, il reste 9 millimoles d'ion acétate. Dans le même temps, cette neutralisation a produit 1 millimole $\text{CH}_3\text{COOH}(aq)$. Le nombre de millimoles de $\text{CH}_3\text{COOH}(aq)$ est donc passé de $10,0$ à $11,0$.

Le pH de la solution tampon est donc passé de

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log((\text{base})^o / (\text{acide})^o) = 4,76 + \log(0,1 / 0,1) = 4,76 \quad // \text{avant ajout de 1 millimole HCl}$$

$$\text{à} \quad \text{pH} = 4,76 + \log[(9 / 110) / (11 / 110)] = 4,67 \quad // \text{après ajout de 1 millimole HCl}$$

Pour comprendre l'effet d'un tel tampon, comparons avec ce qui se passe pour l'eau pure.

Si on ajoute 10 ml de HCl $0,10\text{ M}$ à 100 ml d'eau pure, le pH passe de

$$\text{pH} = 7, \text{ pour l'eau pure}$$

$$\text{à} \quad \text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log[(0,10\text{ M})(10\text{ ml}) / (110\text{ ml})] = 2,04$$

soit une variation de 5 unités de pH, contre $0,10$ dans le cas de la solution tampon.

La capacité d'un tampon n'est pas illimitée. Si on a suffisamment d'acide (ou de base) pour neutraliser la base conjuguée du tampon (ou l'acide

conjugué), la solution tampon n'a plus la capacité de tamponner le pH.

Une autre propriété d'une solution tampon est de résister aux variations de pH quand on les dilue dans un solvant. On voit en effet, d'après la relation $\text{pH} = \text{pK}_a + \log((\text{base})^\circ / (\text{acide}^\circ))$, qu'une dilution agira dans les mêmes proportions sur les concentrations $(\text{base})^\circ$ et (acide°) : le pH du tampon reste le même.

S-3. un indicateur coloré permet de visualiser le "point d'équivalence" d'un titrage acide-base

Il arrive souvent qu'on veuille déterminer quelle quantité d'une substance donnée est présente dans une solution. Une technique classique, appelée **titrage**, consiste à ajouter, à la solution de composition inconnue, une quantité précise d'une solution de composition connue. On choisit la solution de titrage de manière à ce qu'elle réagisse complètement avec la substance recherchée, et à ce que la fin de la réaction se traduise par un changement net d'une propriété physique donnée, comme la couleur de la solution, ou celle d'un composé spécifique, ajouté en petite quantité au système.

Dans le cas du titrage d'un acide par une base, le diagramme de variation du pH de la solution en fonction du volume de base ajouté est appelé "courbe de titrage".

La figure S-1 représente la courbe de titrage de 50,0 ml de HCl(aq) 0,1 M par une solution à 0,1 M de NaOH(aq). Le point d'équivalence correspond au volume de base pour laquelle la solution contient des quantités égales, en nombre de moles, d'acide et de base.

Dans le cas du titrage de HCl(aq) par NaOH(aq), ce point est atteint quand le nombre millimoles de NaOH ajouté est égal au nombre de millimoles de HCl présent initialement, c'est à dire pour

$$M(a).V(a) = M(b).V(b).$$

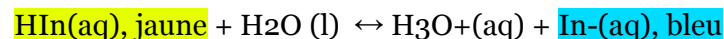
Ici, $M(a)=0,1 \text{ M}$, $M(b)=0,1 \text{ M}$ et $V(a)=50 \text{ ml}$, on a alors $V(b)=50 \text{ ml}$.

Le bilan net de la réaction de titrage s'écrit $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq}) \leftrightarrow 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$, dont la constante est $K = 1/K_w = 10^{14} \text{ M}^{-2}$. Au point d'équivalence, la solution est simplement une solution aqueuse de NaCl. NaCl étant un sel neutre, le pH vaut 7.

Avant d'atteindre le point d'équivalence, tant que tout le HCl n'a pas été neutralisé, la solution est acide; une fois qu'on a dépassé ce point, la solution devient basique.

Il se trouve qu'il y a un certain nombre de substances dont la couleur varie suivant le pH: ce sont des "indicateurs colorés". C'est le cas par exemple du "bleu de bromothymol", qui est jaune en solution acide, bleu en solution basique, et passe par le vert en solution neutre. Sa couleur change parce que c'est un acide organique faible, dont les formes protonée $\text{HIn}(\text{aq})$ ("In" pour "indicateur") et non protonée $\text{In}^-(\text{aq})$ n'ont pas la même couleur.

On peut écrire sa réaction acide-base sous la forme



Aussi, suivant le principe de Le Chatelier, l'équilibre tendra à se déplacer vers la droite quand le pH est élevé ($[\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})]$ faible), vers la gauche quand le pH est bas ($[\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})]$ élevé).

On peut écrire la constante de réaction spécifique d'un indicateur coloré "In": $K_{(a,in)} = [\text{H}_3\text{O}^+].[In^-] / [\text{HIn}]$. Dans le cas du bleu de

bromothymol, $K(a,in) = 10^{-7}$.

Le bleu de bromothymol est de couleur verte quand les formes jaune (acide) et bleue (base conjuguée) sont présentes en quantité équivalentes, c'est à dire quand $[In^-] = [HIn]$.

On a alors $K(a,in) = [H_3O^+]$, ou, en prenant les cologarithmes,

$$pH = pK(a,in)$$

Autrement dit, le bleu de bromothymol est vert en solution quand le pH est égal au pK du bleu de bromothymol.

De même, la phénolphthaléine passe d'incolore à rouge quand le pH de la solution dépasse le pK de cet indicateur qui vaut 9,4 (en fait la transition s'effectue sur un domaine de pH plus large, entre 8 et 10).

On dispose ainsi pour un large domaine de pH (entre 2 et 11) d'un certain nombre d'indicateurs colorés. Par exemple, pour les pH basiques, le jaune d'alizarine, dont le pK vaut 11,2, la transition de couleur, de jaune à violet, s'effectue entre $pH = 11$ et $pH = 12$.

Ces indicateurs ont la propriété de produire une couleur assez intense pour être sensible à faible concentration, de façon à ce que leur ajout ne modifie pas le pH de la solution. Par ailleurs, ils fonctionnent à condition que la solution à titrer ne soit pas elle-même colorée.

S-4. titrage acide fort - base forte: variation abrupte du pH au point d'équivalence

On se propose de calculer pas à pas l'évolution du pH d'une solution (50 ml) de HCl 0,1 M au cours d'un titrage par NaOH 0,1 M.

en deçà du point d'équivalence, approche numérique

Initialement

$$pH = -\log[H_3O^+] = -\log[HCl] = -(-1) = 1,0.$$

$$mmol(H_3O^+) = 0,1 \cdot 50 = 5$$

Ajout de 10 ml NaOH (> volume total 60 ml)

$$mmol(OH^-) \text{ ajoutés} = 0,1 \cdot 10 = 1, \text{ qui réagissent avec } (H_3O^+)$$

$$> \quad mmol(H_3O^+) \text{ restant} = 5 - 1 = 4$$

$$> \quad [H_3O^+] = 4 \text{ mmol} / (50 \text{ ml} + 10 \text{ ml}) = 4/60 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$$> \quad pH = 1,18$$

Ajout de 10 ml NaOH (> volume total 70 ml)

$$mmol(OH^-) \text{ ajoutés} = 0,1 \cdot 10 = 1, \text{ qui réagissent avec } (H_3O^+)$$

$$> \quad mmol(H_3O^+) \text{ restant} = 4 - 1 = 3$$

$$> \quad [H_3O^+] = 3 \text{ mmol} / (60 \text{ ml} + 10 \text{ ml}) = 3/70 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$$> \quad pH = 1,37$$

...

On peut ainsi écrire, en s'aidant par exemple d'un tableur, le tableau suivant:

volume	volume	(OH ⁻)	H ₃ O ⁺	[H ₃ O ⁺]
--------	--------	--------------------	-------------------------------	----------------------------------

NaOH ajouté	total	ajouté (mmol)	restant (mmol)	mmol/ml	pH
10	60	1	4	4/60	1,18
20	70	2	3	3/70	1,37
30	80	3	2	2/80	1,60
40	90	4	1	1/90	1,95
45	95	4,5	0,5	5/950	2,28
49	99	4,9	0,1	1/990	3,00
49,5	99,5	4,95	0,05	5/9950	3,30
50	100	5	10-5	10-7	7,00

On notera que, même dans le dernier ml avant d'atteindre le point d'équivalence, la concentration en (H_3O^+) est suffisamment élevée pour qu'on n'ait pas à prendre en compte la dissociation de l'eau. Par contre, au point d'équivalence, (H_3O^+) provient uniquement de cet équilibre de dissociation, ce qui donne une concentration de 10^{-7} , soit, dans 100 ml, 10^{-5} millimoles. Ne pas tenir compte de la dissociation de l'eau conduirait à écrire $[\text{H}_3\text{O}^+] = 0$, c'est à dire pH infini ...

en deçà du point d'équivalence, approche analytique

A la suite de cette approche purement numérique, on peut envisager une approche analytique:

Soit V_a le volume de solution acide initiale, de molarité M_a en HCl , et V_b le volume de solution basique, de molarité M_b en NaOH , que l'on ajoute progressivement.

Le nombre de millimoles de H_3O^+ présentes en solution quand on a ajouté V_b ml de solution basique, est donné par le bilan de neutralisation

$$V_a.M_a - V_b.M_b$$

On obtient la concentration en H_3O^+ , en divisant de nombre par le volume de solution:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = (V_a.M_a - V_b.M_b)/(V_a + V_b)$$

Dans le cas présent, on choisit la même molarité, $M=0,1$, pour M_a et M_b . On peut donc écrire

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = M.(V_a - V_b)/(V_a + V_b)$$

ou, en exprimant l'évolution du pH en fonction de la variable $x=V_b/V_a$, volume de base ajouté par rapport au volume de solution acide initiale,

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = M.(1-x)/(1+x)$$

soit $\text{pH} = -\log(M) + \log[(1-x)/(1+x)]$

On vérifie que le pH initial, à $x=0$, est bien égal à $-\log(M)$. Cette équation, qui néglige l'autoprotolyse de l'eau, est valable tant que l'on n'est pas trop près du point d'équivalence ($M_b.V_b=M_a.V_a$, soit $x=1$).

au delà du point d'équivalence, approche numérique

Une fois que la neutralisation de H_3O^+ initialement présent est effectuée, ajouter encore de la solution NaOH 0,1 M conduit simplement à

augmenter le nombre de millimoles de OH⁻ non neutralisées. On obtient alors le pH en calculant, à partir de ce nombre de millimoles de OH⁻, la concentration en OH⁻, d'où l'on déduit le pH par la relation $\text{pH} = 14 - \log[\text{OH}^-]$.

volume ajouté	volume total	(OH ⁻) ajouté (mmol)	(OH ⁻) restant (mmol)	[OH ⁻] mmol/ml	pH
50,5	100,5	5,05	0,05	5/10050	10,7
51	101	5,1	0,1	1/1010	11
55	105	5,5	0,5	5/1050	11,68
60	110	6	1	1/110	11,96
70	120	7	2	2/120	12,22
80	130	8	3	3/130	12,36
90	140	9	4	4/140	12,46

U. Réactions d'oxydo-réduction

On a vu que les réactions chimiques peuvent être réparties en deux grandes 'classes': celles où des électrons sont transférés d'une espèce chimique à une autre - ce sont les réactions d'oxydo-réduction - et celles où il n'y a pas de transfert d'électron. Certaines réactions d'oxydo-réduction ont une grande importance technologique; de telles réactions interviennent par exemple dans la corrosion des métaux, les traitements de surface par dépôt électrolytique, les batteries, les combustions ...

U-1. à chaque atome d'une espèce chimique, on peut affecter un état d'oxydation

On a vu que la connaissance des états d'oxydation des éléments permet de déterminer si une réaction donnée met en jeu des transferts d'électrons, et, si c'est le cas, de déterminer quelles espèces sont oxydées et lesquelles sont réduites.

Pour déterminer l'état d'oxydation d'un élément dans une espèce chimique donnée, on applique un ensemble de règles basées sur les nombres d'électrons de valence et les électronégativités des différents éléments constituant l'espèce considérée.

Règles Classiques

Ces règles ont déjà été énoncées au chapitre D. On peut les rappeler ici:

- <> ions monoatomiques (Na^+ , Ca^{2+} , O^{2-} , ...): le nombre d'oxydation est simplement la charge portée par l'ion.
- <> espèces chimiques comportant plus d'un atome: les états d'oxydation ne sont pas, en général, égaux aux charges réelles sur les atomes.
- <> Pour affecter un nombre d'oxydation à un élément dans un composé, on applique, dans un ordre précis, les règles suivantes.
 - :1. Les éléments libres ont un degré d'oxydation nul.
 - :2. La somme des états d'oxydation de tous les éléments d'un composé est égal à la charge nette de ce composé.
 - :3. L'état d'oxydation des métaux alcalins (Li, Na, K, Rb, Cs) dans les composés est +1.
 - :4. L'état d'oxydation du fluor dans les composés est -1.
 - :5. L'état d'oxydation des métaux alcalino-terreux (Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra) dans les composés, ainsi que de Zn et Cd, vaut +2.
 - :6. L'état d'oxydation de l'hydrogène dans les composés est +1.
 - :7. L'état d'oxydation de l'oxygène dans les composés est -2.

Ces règles suffisent dans la plupart des cas (voir les exemples donnés en D-1).

Méthode de Lewis

Pour des cas plus complexes, où ces règles ne peuvent pas lever toutes les ambiguïtés, on utilise une méthode plus générale, basée sur les schémas de Lewis des molécules.

- <1>écrire les formules de Lewis des molécules ou ions
- <2>affecter les électrons de chacune des liaisons à l'atome le plus électronégatif de la liaison (si les deux atomes sont de même électronégativité, on répartit les électrons de manière égale entre les deux atomes)
- <3>faire la somme des électrons de valence ainsi affectés à chacun des atomes

<4> affecter, à chaque atome, un état d'oxydation suivant la formule
(état d'oxydation)

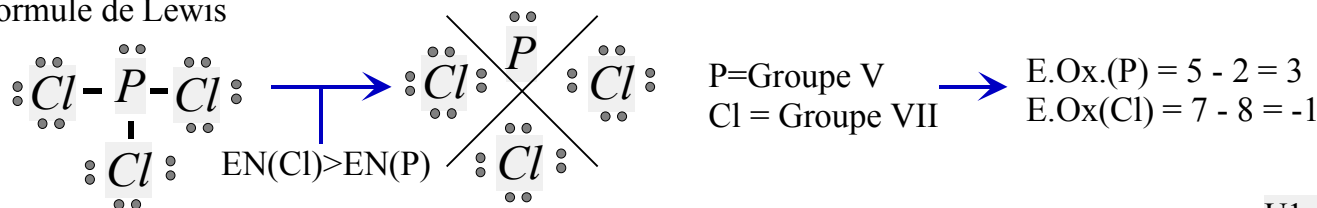
= (numéro du groupe de l'élément dans le tableau périodique) - (nombre total d'électrons de valence affecté à l'élément)

En effet, on sait que le numéro du groupe d'un élément dans le tableau périodique (numéro qui varie de 1, pour les alcalins, à 8, pour les gaz rares) correspond au nombre d'électrons de valence dans l'atome non lié. L'équation ci-dessus consiste à soustraire à ce nombre le nombre d'électrons de valence affectés à l'atome lié dans l'espèce considérée.

<Exemple 1> états d'oxydation des atomes P et Cl dans le trichlorure de phosphore PCl_3

Cl étant plus électronégatif que P, c'est à Cl qu'on affecte les électrons des différentes liaisons P-Cl. Le raisonnement est illustré sur le schéma ci-dessous.

formule de Lewis



U1-1

< Exemple 2> As_2S_5 , pentasulfure d'arsenic

Quand on ne dispose pas de données sur les électronégativités relatives des atomes en présence, on peut chercher des analogies avec d'autres éléments du tableau périodique. De plus, l'écriture et le nom du composé portent des indications sur cette question: en général, l'élément le plus électronégatif du composé est donné en dernier, et, dans le cas d'un composé binaire, il porte un suffixe en -ure.

Dans l'exemple du pentasulfure d'arsenic, le soufre est plus électronégatif que l'arsenic, comme l'indique le nom de sulfure. Par ailleurs, sur le tableau périodique, As se situe en dessous de N, et S en dessous de O. As_2S_5 apparaît ainsi analogue à N_2O_5 : on affectera à S l'état d'oxydation -2 (comme l'oxygène), et on en déduira l'état d'oxydation de As, noté x, par la relation $2.x + 5.(-2) = 0$, soit $x = +5$.

U-2. une réaction d'oxydo-réduction correspond à un transfert d'électrons d'une espèce à une autre

Comme on l'a vu au chapitre D, dans une réaction redox,

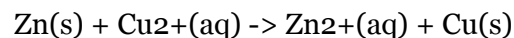
le **réducteur** (= **donneur** d'électrons)

donne des électrons

à l'**oxydant** (= **accepteur** d'électrons).

Autrement dit, le réducteur perd des électrons et devient oxydé (oxydation = perte d'électrons), tandis que l'oxydant gagne des électrons et devient réduit (réduction = gain d'électrons).

Par exemple, dans la réaction d'oxydo-réduction entre du Zinc métal et des ions $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$ en solution aqueuse,



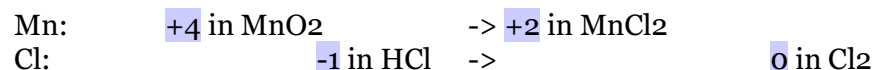
on dit que $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$ est réduit en $\text{Cu}(\text{s})$, puisque que l'état d'oxydation de Cu décroît: il passe de +2 à 0, et on dit que $\text{Zn}(\text{s})$ est oxydé, puisque que l'état d'oxydation de Zn augmente: il passe de 0 à +2.

Ainsi, comme on l'a mentionné à plusieurs reprises, une réaction redox se traduit par une oxydation et une réduction opérant simultanément, c'est à dire qu'elle correspond à un transfert d'électrons du réducteur vers l'oxydant.

Par exemple, dans la réaction



état d'oxydation:



->

Mn est réduit, Cl est oxydé;

le réactif qui contient l'atome qui est réduit est MnO_2 : c'est donc MnO_2 qui est l'Agent Oxydant;

le réactif qui contient l'atome qui est oxydé est HCl : c'est donc HCl qui est l'Agent Réducteur.

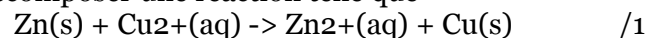
Pour résumer:

Agent Réducteur = contient l'atome qui est oxydé / contient l'atome dont l'état d'oxydation augmente / donneur d'électrons

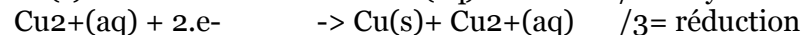
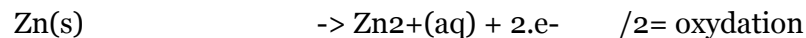
Agent Oxydant = contient l'atome qui est réduit / contient l'atome dont l'état d'oxydation diminue / accepteur d'électrons

U-3. une réaction de transfert d'électrons peut être décomposée en deux $\frac{1}{2}$ réactions: notion de couple redox

On peut décomposer une réaction telle que



en deux demi-réactions:



En effet, si on fait la somme membre à membre des réactions /2 et /3, on obtient la réaction /1.

La demi-réaction dans laquelle les électrons apparaissent à Droite est la demi-réaction d'oxydation (rappel: oxydation = perte d'électrons).

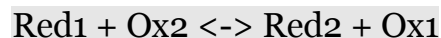
La demi-réaction dans laquelle les électrons apparaissent à Gauche est la demi-réaction de réduction (rappel: réduction = gain d'électrons).

La première fournit des électrons à la seconde.

Chaque $\frac{1}{2}$ réaction correspond à ce qu'on appelle un "couple redox":

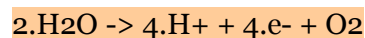


On a ainsi, dans l'exemple ci-dessus, les couples Redox $\text{Zn(s)} / \text{Zn}^{2+}(\text{aq})$ et $\text{Cu(s)} / \text{Cu}^{2+}(\text{aq})$, qui sont associés dans une réaction d'oxydo-réduction:

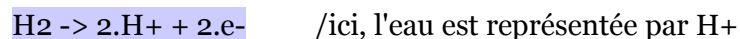


Propriétés redox de l'eau

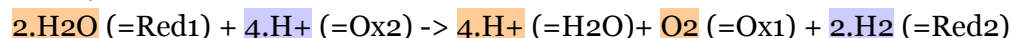
L'eau est un réducteur, dont l'oxydant conjugué est l'oxygène (couple redox: $\text{H}_2\text{O} / \text{O}_2$):



L'eau est par ailleurs un oxydant dont le réducteur conjugué est l'hydrogène (couple redox $\text{H}_2 / \text{H}_2\text{O}$):

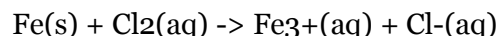


Globalement, l'oxydo-réduction s'écrit:



U-4. on peut équilibrer une réaction d'oxydo-réduction en équilibrant séparément les deux $1/2$ réactions

On considère par exemple l'oxydation du fer (métal) en fer ferrique (aq) par le chlore:



Tel qu'on l'a écrite ici, cette réaction n'est pas équilibrée.

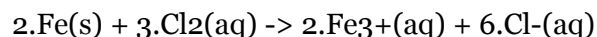
On peut équilibrer cette réaction en terme de nombre d'éléments dans les deux membres:



Cette réaction est-elle équilibrée ?

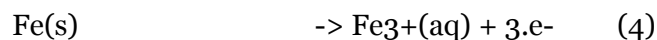
Non, car le bilan des charges de chaque côté de la réaction n'est pas respecté: 0 d'un côté, $3+2.(-1)=1$ de l'autre !

Une réaction équilibrée doit avoir le même nombre d'éléments et le même nombre de charges de chaque côté:

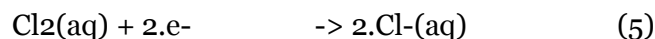


On peut obtenir ce résultat par approximations successives, mais, dans le cas de réactions plus complexes, on préférera une approche plus systématique, qui consiste à équilibrer séparément les deux demi-réactions qui composent une réaction redox.

Illustrée sur le cas précédent, la méthode consiste à équilibrer séparément

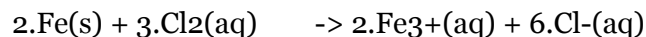


et



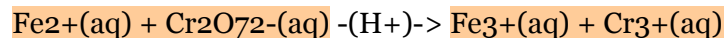
On obtiendra alors une équation globale, équilibrée en terme d'échange d'électrons, en sommant membre à membre 2.(4), qui fournit 6.e-, et 3.

(5), qui consomme 6.e-:



Application: équilibrage de réactions redox en milieu acide aqueux

On considère par exemple la réaction d'oxydation de $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$ par l'ion dichromate $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$:



[l'écriture $-(\text{H}^{+}) \rightarrow$ rappelle que la réaction a lieu en solution aqueuse acide]

La procédure comporte les étapes suivantes:

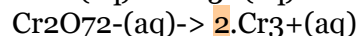
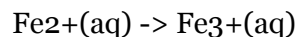
<1> Identifier les espèces oxydées et réduites dans la réaction, et séparer l'équation globale en deux demi-réactions:

Fe passe de +2 à +3:

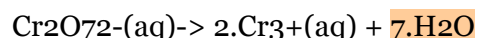
$\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) \rightarrow \text{Fe}^{3+}(\text{aq}) = \text{oxydation}$

Cr passe de $(2 \times -7.2) = -14$, soit $x = +6$ dans $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, à +3: $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq}) \rightarrow \text{Cr}^{3+}(\text{aq}) = \text{réduction}$

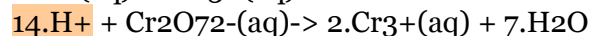
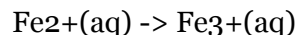
<2> Équilibrer les demi-réactions en termes d'éléments autres que H et O:



<3> Équilibrer les demi-réactions en termes du nombre d'oxygènes, en introduisant le nombre de H_2O nécessaire:



<4> Équilibrer les demi-réactions en termes du nombre d'hydrogènes, en introduisant le nombre de H^{+} nécessaire:



Les deux réactions sont alors équilibrées en termes de nombres d'éléments, mais non en termes du nombre de charges.

<5> Équilibrer les deux demi-réactions en terme de charges:



<6> Équilibrer les réactions de manière à ce que la $\frac{1}{2}$ réaction d'oxydation fournisse autant d'électrons qu'en consomme la $\frac{1}{2}$ réaction de réduction:

Dans le cas présent, il faut que la réaction $\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) \rightarrow \text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + 1.\text{e}^{-}$ fournisse 6 électrons:



<7> On obtient alors la réaction globale en additionnant membre à membre les deux $\frac{1}{2}$ réactions, et en éliminant les termes en excès:



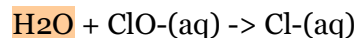
U-5. en milieu basique, on équilibre les réactions redox en utilisant OH⁻ et H₂O

En milieu acide aqueux, on peut considérer que H⁺ et H₂O sont disponibles, et peuvent donc être utilisés pour équilibrer les 1/2 réactions. En milieu basique, on ne peut considérer que H⁺ est disponible en concentrations significatives; par contre on peut utiliser OH⁻ comme 'source' de H. Il faudra donc, à l'étape l'étape <4>, utiliser OH⁻ plutôt que H⁺; cela signifie qu'il faut également modifier l'étape <3>.

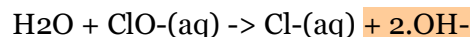
Considérons par exemple la 1/2 réaction de réduction en solution basique:



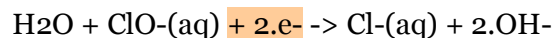
<3>Équilibrer la réaction en nombres d' Oxygènes, en utilisant H₂O:



<4>Équilibrer la réaction en nombres de OH⁻:

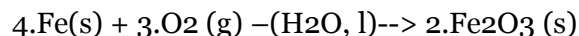


<5> (*inchangé*) Équilibrer la demi-réaction en termes de charges:



U-6. la corrosion des métaux

On connaît l'importance des phénomènes de corrosion des métaux, aussi bien du point de vue naturel que du point de vue technologique. Le meilleur exemple en est donné par la rouille. Schématiquement, la formation de rouille sur un acier peut être représentée comme l'oxydation du fer métal en oxyde de fer (III), noté ici Fe₂O₃, sous l'action de l'oxygène de l'air, suivant la réaction



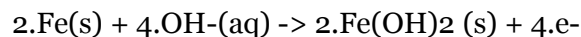
La plupart des métaux, quand ils sont exposés à l'air, tendent à se recouvrir d'une "pellicule" d'oxyde. Dans certains cas, ce film est très fin et protège le métal sain d'un contact direct avec l'air. C'est le cas du chrome ou du nickel, qui conservent ainsi leur "éclat métallique".

La corrosion des métaux met en jeu des réactions d'oxydo – réduction entre différentes parties d'une même pièce métallique ou entre des métaux différents entre lesquels un courant électrique peut passer. Une partie joue le rôle d'agent réducteur, l'autre constitue une surface conductrice sur laquelle s'opère la réduction.

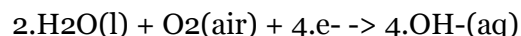
Par exemple, l'acier au contact de l'air humide, ou en présence d'eau, se corrode suivant le schéma ci-dessous:

Une première réaction d'oxydo-réduction s'opère entre le Fer métal et l'eau.

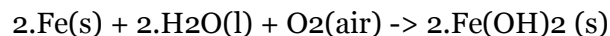
L'oxydation du Fer du métal en Fer "ferreux", Fe(II), ou Fe²⁺, en solution, est décrite par la réaction



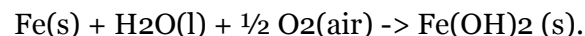
et la réduction par



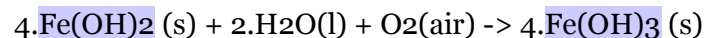
soit, au total:



ou



L'oxydation du Fer métal en Fer "ferreux" est suivie par une deuxième oxydation, en fer "ferrique", Fe(III), contenu dans l'hydroxyde Fe(OH)₃. Cette oxydation a lieu aussi sous l'action de l'eau et de l'oxygène de l'air:



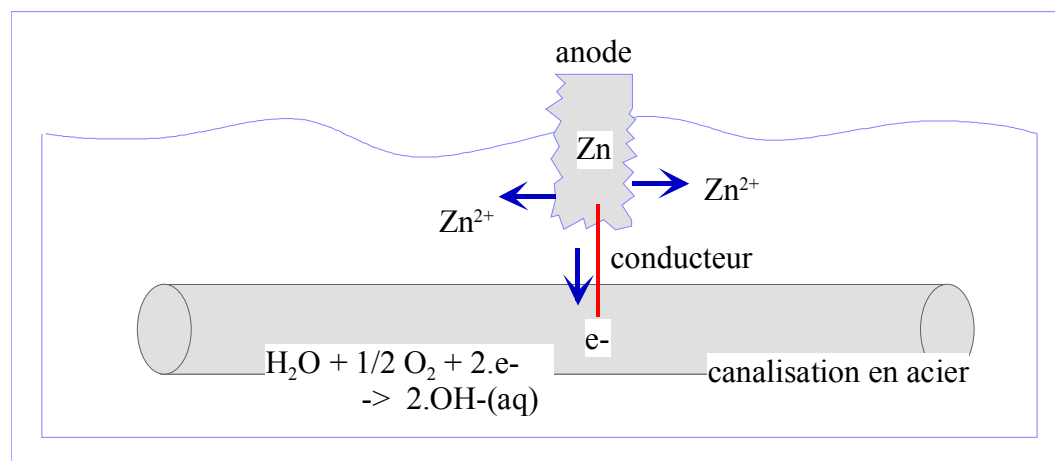
Fe(OH)₃ se convertit ensuite spontanément en Fe₂O₃·3H₂O (s) "rouille": 2.Fe(OH)₃ -> Fe₂O₃·3H₂O (s).

La méthode la plus simple pour éviter la corrosion d'un métal est de l'isoler du contact avec l'eau et l'air par une couche de peinture ou d'un métal résistant à la corrosion (nickel, chrome, ...).

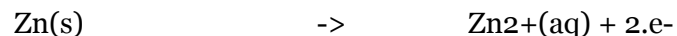
anode de protection

Une autre technique pour protéger un métal donné consiste à utiliser un métal de protection, c'est à dire une pièce d'un autre métal, plus actif que le métal à protéger, qui est en contact électrique avec celui-ci.

Le schéma ci-contre illustre comment on peut protéger une canalisation en acier de la corrosion (par les circulations d'eau dans le sol) en la connectant à une pièce de zinc, qui va se "sacrifier" pour protéger l'acier, et que l'on remplacera périodiquement.



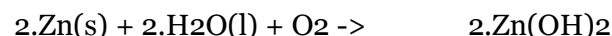
Le zinc étant un agent plus réducteur que le fer, il est préférentiellement oxydé suivant la réaction



tandis que les électrons ainsi produits participent à la réduction de l'oxygène à la surface de l'acier:



Globalement:

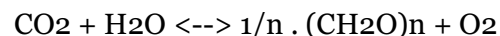


galvanisation

La galvanisation consiste à protéger l'acier en déposant (par exemple par un procédé électrolytique) du zinc à la surface. A la différence d'autres protections de surface (nickel ou chrome), un défaut local du dépôt de zinc (par exemple une rayure) n'affecte pas la protection du fer, car le zinc agit, dans un acier galvanisé, de manière analogue à l'anode soluble du dispositif décrit ci-dessus: le métal le moins actif, le fer, induit la corrosion (réduction) du plus actif, le zinc, en fournissant la surface où s'opère la réduction de l'oxygène.

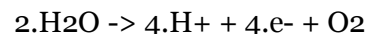
U-7. l'oxydo-réduction est une réaction fondamentale des systèmes biologiques

Schématiquement, on peut écrire le fonctionnement d'une plante "commune" sous la forme:

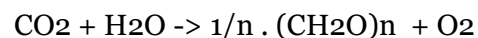


où $(\text{CH}_2\text{O})_n$ représentent les molécules organiques qui constituent le végétal.

C'est une réaction d'oxydo-réduction: le carbone est réduit en passant de CO_2 à $(\text{CH}_2\text{O})_n$, et l'oxygène est oxydé dans la réaction

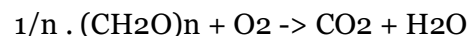


Dans un sens, on a la réaction de **photosynthèse**



dans laquelle une plante consomme du CO_2 et de l'eau pour produire de la matière végétale (chlorophylle, représentée par $(\text{CH}_2\text{O})_n$) et de l'oxygène. Cette réaction consomme de la chaleur (on dit qu'elle est "endothermique") qui est fournie par le soleil.

La réaction inverse correspond à la respiration: la matière organique est oxydée par l'oxygène de l'air, suivant la réaction



W. Électrochimie

W-1. des réactions chimiques peuvent être induites par le passage d'un courant électrique dans une solution

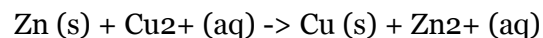
On peut dire que l'électrochimie commence en 1791, quand l'Italien Luigi Galvani montre que la contraction de la cuisse d'une grenouille produit du courant électrique, et quand Alessandro Volta réalise les expériences fondatrices de l'électrochimie pour expliquer cette "électricité animale" en termes de processus physico-chimiques.

La pile de Volta est constituée de disques de métaux différents, tels que cuivre et zinc, disposés de manière alternée et baignant dans des tissus imprégnés d'eau salée. Le courant électrique est produit par une réaction chimique entre les substances constituant la pile. Cette réaction se produit quand on effectue une connection électrique entre le haut et le bas de la pile.

Le voltage produit par une pile Volta dépend de la paire de métaux associés, et il augmente avec le nombre de paires de disques métalliques.

W-2. dans une pile électrochimique, l'électricité est le produit d'une réaction chimique

Quand une pièce de **zinc** est plongée dans une solution aqueuse de **sulfate de cuivre**, la réaction suivante se produit spontanément:



Autrement dit (**schéma W-2-1**), on observe une dissolution du zinc, un dépôt de cuivre, et la couleur bleue de la solution, typique du sulfate de cuivre, s'atténue.

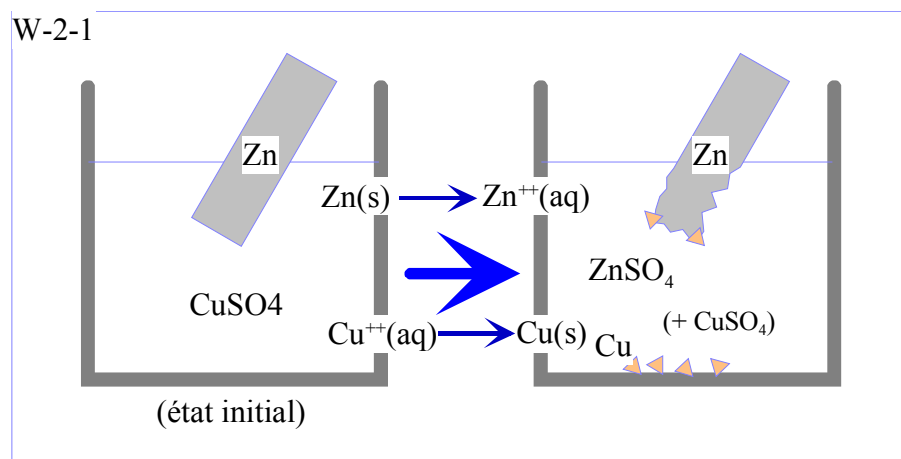
Il est possible d'utiliser des réactions redox telles que celles-ci pour produire un courant électrique.

Il faut pour cela que les réactifs (Zn(s) et $\text{Cu}^{2+} (\text{aq})$) dans l'exemple ci-dessus) et les produits (Cu(s) + $\text{Zn}^{2+} (\text{aq})$) soient physiquement séparés, d'une manière telle que les **électrons**, quand ils sont transférés de l'agent réducteur (Zn) vers la substance qu'ils réduisent (Cu^{2+}), **passent par un circuit externe**.

On appelle "**pile électrochimique**" ou "voltaïque" un tel dispositif, où une réaction chimique produit un courant électrique.

Un exemple de pile électrochimique, capable de produire un courant assez puissant pour éclairer une ampoule, est représentée ci-dessous (W-2-2).

Deux métaux, cuivre et zinc, sont plongés chacun dans un électrolyte qui contient un de leurs ions métalliques: le zinc est dans une solution de sulfate de zinc, le cuivre dans une solution de sulfate de cuivre. Ces deux solutions sont reliées par un "**pont salin**", en l'occurrence un tube rempli d'une solution de KCl maintenue à l'état gélatineux grâce à un additif. Ce "pont" a pour objet de laisser passer un courant électrique, porté par les ions K^+ et Cl^- , entre les solutions de $\text{ZnSO}_4(\text{aq})$ et $\text{CuSO}_4(\text{aq})$. L'utilisation d'un gel permet de maintenir la solution dans le tube et d'éviter le



mélange des différentes solutions. Les pièces métalliques, appelées électrodes, sont reliées à des fils conducteurs qui alimentent un circuit électrique externe (un volt-mètre, dans l'exemple ci-dessus).

Comme l'indique le signal du volt-mètre, la pile est parcourue par un courant électrique, qui dans, sa partie métallique (électrodes et circuit externe), est porté par les électrons. Par contre, dans la partie aqueuse de la pile, les électrons ne peuvent pas jouer ce rôle de porteurs de charge: dans un électrolyte, le courant électrique est porté par des ions qui se déplacent en direction des électrodes.

Une électrode est, de manière générale, un solide à la surface duquel s'opère une réaction d'oxydo-réduction.

On appelle

cathode l'électrode où s'opère une $\frac{1}{2}$ réaction de réduction,

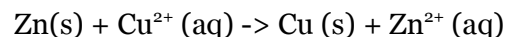
anode l'électrode où s'opère une $\frac{1}{2}$ réaction d'oxydation.

Note mnémotechnique ...

Consonnes = Cathode/Réduction, Voyelles = Anode/Oxydation

Quand un courant électrique parcourt une pile électrochimique, les **cations**, dans la solution, vont vers la **cathode**, et les **anions** vers l'**anode**.

Quand la pile de la figure W-2-1 est utilisée comme source d'électricité, c'est la réaction suivante, **réaction de décharge** de la pile, qui opère:



Les réactions de décharge à chaque électrode s'écrivent:

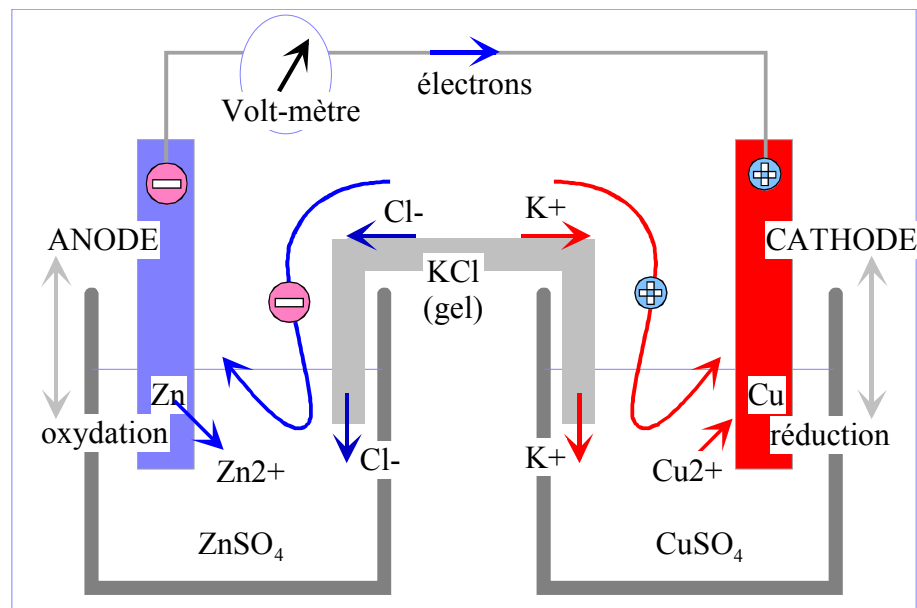
à l'anode: $\text{Zn(s)} \rightarrow \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^-$ = oxydation de Zn(s)

à la cathode: $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu(s)}$ = réduction de $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$

Les électrons produits à l'anode par l'oxydation de Zn(s) sont apportés, par le circuit externe, à la cathode, où ils sont consommés par la réduction de $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$ en Cu(s).

Le fait que les électrons, dans le circuit externe, tendent à se déplacer **du Zinc vers le Cuivre** vient de ce que le Zinc est un réducteur (= donneur d'électrons) beaucoup plus fort que le Cuivre.

Dans la partie aqueuse de la pile (solutions électrolytiques et pont salin), le courant n'est pas porté par des électrons, mais par des ions. Du fait que des cations $\text{Zn}^{2+}(\text{aq})$ sont produits dans la solution contenant l'électrode Zn(s), la neutralité électrique de l'électrolyte implique que des ions



de charge opposée, en l'occurrence des anions Cl^- , soient apportés par le pont salin à la solution de $\text{ZnSO}_4(\text{aq})$. De même, la consommation de cations $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$ à la cathode implique que, pour assurer la neutralité électrique de l'électrolyte, d'autres cations, en l'occurrence des cations K^+ , soient apportés par le pont salin à la solution de CuSO_4 .

La comparaison des schémas W-2-1 et W-2-2 permet de comprendre pourquoi les éléments d'une pile doivent être assemblés de manière à ce que le transfert d'électrons de l'élément réducteur à l'élément oxydant s'effectue suivant le circuit externe. Si les deux solutions dans lesquelles baignent ces deux éléments sont mélangées (W-2-1), la pile ne produit pas de courant, puisque le cuivre se dépose spontanément sur l'électrode de zinc: autrement dit, la pile est en court-circuit.

W-3. représentation d'une pile

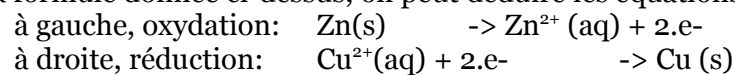
Une pile (on dit aussi "cellule") électrochimique peut être décrite simplement par une formule du type



où la barre simple $\mid$ indique un contact direct entre les deux phases, et la barre double $\parallel$ la présence d'un pont salin, ici entre $\text{ZnSO}_4(\text{aq})$ et $\text{CuSO}_4(\text{aq})$.

On peut déduire de cette formule les équations des réactions opérant dans la pile: par convention, l'équation de la $\frac{1}{2}$ réaction de la partie gauche de la formule doit être une réaction d'oxydation, celle de la partie droite, une réaction de réduction.

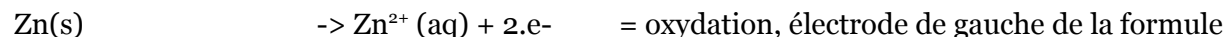
Ainsi, de la formule donnée ci-dessus, on peut déduire les équations des deux $\frac{1}{2}$ réactions de la pile:



Considérons par exemple la réaction redox suivante, qui met en jeu un gaz:



On note d'abord que Zn(s) est oxydé en $\text{Zn}^{2+}(\text{aq})$; l'équation de la $\frac{1}{2}$ réaction d'oxydation de la pile est donc:



La $\frac{1}{2}$ réaction de réduction est alors la réduction de $\text{H}^+(\text{aq})$ en gaz hydrogène:



Pour réaliser cette $\frac{1}{2}$ réaction, il faut une électrode d'un métal non-réactif (inerte), dont le rôle est d'apporter les électrons provenant, par le circuit externe, de l'électrode de zinc, et de les introduire dans le compartiment contenant les ions $\text{H}^+(\text{aq})$. La réduction de $\text{H}^+(\text{aq})$ en $\text{H}_2(\text{g})$ intervient alors à la surface de cette électrode métallique, qui joue le rôle de source d'électrons. Cette électrode inerte est constituée d'une spire de platine introduite dans le compartiment contenant $\text{H}^+(\text{aq})$ et $\text{H}_2(\text{g})$. Le platine est un métal relativement inerte qui fournit simplement une surface métallique sur laquelle s'opère la $\frac{1}{2}$ réaction de réduction.

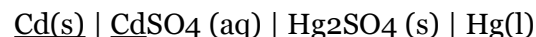
Une telle pile est schématisé sur la figure W-3-1.

Elle a pour formule:



exemple

Q: Écrire les équations aux électrodes de la pile désignée par le schéma

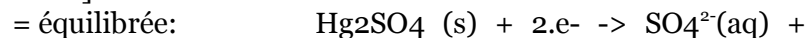


[cette pile ne comporte pas de pont salin, car elle ne contient qu'une seule solution électrolytique, Hg_2SO_4 étant faiblement soluble]

Rép:



[Hg passe de $\text{EO}=+1$ à $\text{EO}=0$]



Soit, globalement,



W-4. la tension d'une pile dépend des concentrations des réactifs et produits de la réaction électrochimique

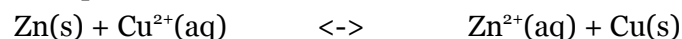
Walther Nernst (Nobel de Chimie en 1920 pour ses travaux en Électrochimie) a étudié comment le voltage d'une cellule varie en fonction de la concentration des électrolytes et de la taille des électrodes.

Le voltage d'une pile telle que $\text{Zn(s)} \mid \text{ZnSO}_4(\text{aq}) \parallel \text{CuSO}_4(\text{aq}) \mid \text{Cu(s)}$ apparaît indépendant de la taille de la pile, de celle des électrodes et des volumes des solutions de $\text{ZnSO}_4(\text{aq})$ et $\text{CuSO}_4(\text{aq})$.

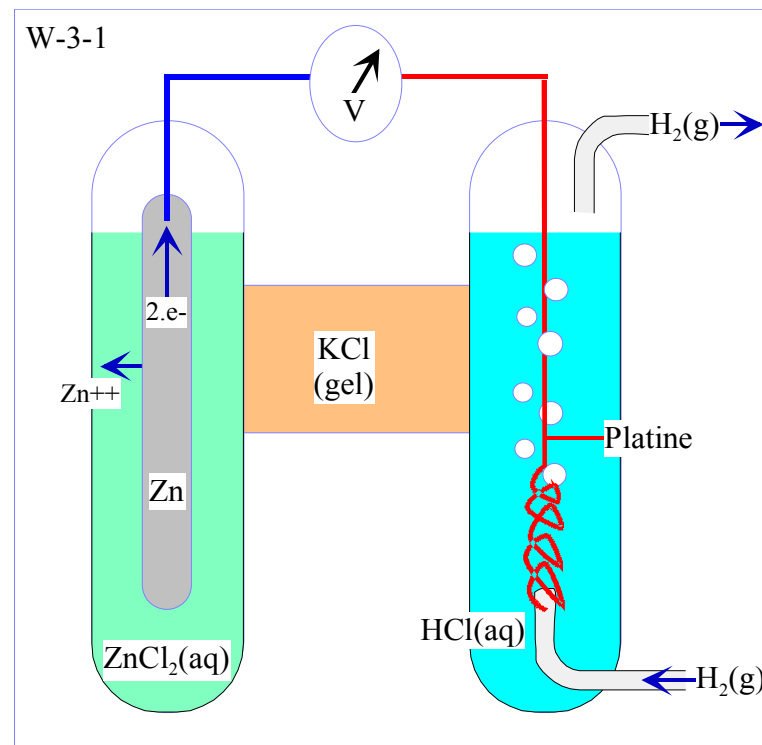
Par contre, le voltage de la pile augmente quand la concentration en $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$ augmente, et diminue quand la concentration en $\text{Zn}^{2+}(\text{aq})$ augmente.

L'effet d'une variation des concentrations sur le voltage se comprend facilement, de manière qualitative, si on applique la règle de Le Chatelier à la réaction de pile, si on considère que le voltage de la pile est une mesure de la force motrice de la réaction (f.e.m., force électromotrice).

On a vu en effet que cette réaction s'écrit



Augmenter la valeur de $[\text{Cu}^{2+}(\text{aq})]$ augmente la force motrice de la réaction de la gauche vers la droite, ce qui se traduit par une augmentation du voltage.



Augmenter la valeur de $[Zn^{2+}(aq)]$ diminue la force motrice de la réaction de la droite vers la gauche, ce qui se traduit par une diminution du voltage.

A Noter

Le voltage d'une pile est indépendant de la taille de la pile, de celle des électrodes et des volumes des électrolytes; par contre ces paramètres influent sur la **quantité** de courant électrique que pourra produire la pile, ou, en d'autres termes, sur sa durée de fonctionnement.

Équation de Nernst

Un résultat général de l'étude des équilibres chimiques est que la direction suivant laquelle une réaction donnée évolue, en direction de l'équilibre, peut être déduite de la valeur de Q/K , où Q est le "produit des concentrations" et K la constante d'équilibre de la réaction considérée.

La relation de Nernst exprime la relation quantitative entre le voltage de la pile et la valeur de Q/K . Cette équation peut être déduite de la relation entre la variation d'enthalpie libre de Gibbs d'une réaction d'oxydo-réduction et le voltage de la pile correspondante.

On sait que, quand une charge électrique C (en Coulomb) est portée d'un potentiel électrique V_1 (en Volt) à un potentiel V_2 , son enthalpie libre G (Joule) varie de

$$\Delta G = C \cdot (V_2 - V_1)$$

$$\text{Variation d'enthalpie libre (Joule)} = (\text{Différence de Potentiel (Volt)}) \times (\text{Charge électrique (Coulomb)})$$

La variation d'enthalpie libre ΔG d'une réaction d'oxydo-réduction est ainsi reliée au voltage E de la pile correspondante par

$$\Delta G = -n.F.E$$

où F est une constante, la Constante de Faraday, qui correspond à la charge, exprimée en Coulombs, d'une mole d'électrons:

$$F = 1,60 \cdot 10^{-19} \text{ (C/électron)} \cdot (\text{électron/mole}) = (1,60 \cdot 10^{-19}) \cdot (6,02 \cdot 10^{23})$$

$$F = 96500 \text{ C/mole}$$

et où n correspond au nombre d'électrons transférés de l'agent réducteur à l'agent oxydant dans la réaction considérée.

On sait par ailleurs que

$$\Delta G = RT \cdot \ln(Q/K)$$

On a donc

$$-n.F.E = RT \cdot \ln(Q/K)$$

ou

$$E = - (RT/nF) \cdot \ln(Q/K) \quad // \text{équation de Nernst}$$

Cette équation indique comment le voltage d'une pile dépend des concentrations des réactifs et des produits (valeur de Q), de la constante K de la réaction, et de la température.

On utilise en général des logarithmes en base 10, d'où la forme généralement appliquée:

$$E = - 2,303 \cdot (RT/nF) \cdot \log(Q/K)$$

A 25°C, le facteur $2,303 \cdot RT/F$ vaut

$$2,303 \cdot R \cdot T / F = 2,303 \cdot (8,314 \text{ J.K/mol}) \cdot (298,2 \text{ K}) / (96500 \text{ C/mole}) = 0,0592 \text{ J/C} = 0,0592 \text{ V}$$

$$E(25^\circ\text{C}) = - (1/n) \cdot 0,0592 \cdot \log(Q/K) \quad // \text{en Volts, \u00e9quation de Nernst \u00e0 } 25^\circ\text{C}$$

<> Si $Q/K < 1$, la r\u00e9action \u00e9volue spontan\u00e9ment de la gauche vers la droite: d'apr\u00e8s l'\u00e9quation de Nernst, le voltage de la pile, qui est de signe oppos\u00e9 \u00e0 celui de Q/K , sera positif.

<> Si $Q/K > 1$, la r\u00e9action \u00e9volue spontan\u00e9ment de la droite vers la gauche, et le voltage de la pile est n\u00e9gatif.

<> Si $Q/K = 1$, la r\u00e9action est \u00e0 l'\u00e9quilibre, et le voltage est nul.

Quantitativement, la valeur de la d.d.p. est une mesure de la force motrice de la r\u00e9action.

On peut \u00c9crire l'\u00e9quation de Nernst sous la forme:

$$n \cdot E(25^\circ\text{C}) = 0,0592 \cdot \log(K) - 0,0592 \cdot \log(Q)$$

Si, pour une r\u00e9action donn\u00e9e, toutes les esp\u00e8ces en jeu sont dans leur \u00e9tat standard (esp\u00e8ces en solution sont \u00e0 une concentration de 1,00 M, et esp\u00e8ces gazeuses \u00e0 une pression de 1,00 atm), le voltage correspondant est appel\u00e9 potentiel standard, E° .

Dans ces conditions, $Q=1$, et $E(25^\circ\text{C}) = (1/n) \cdot 0,0592 \cdot \log(K)$, ou

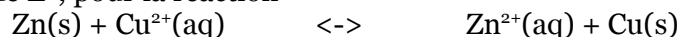
$$\log(K) = n \cdot E^\circ / 0,0592$$

On pourra ainsi calculer la constante d'\u00e9quilibre d'une r\u00e9action d'oxydo-r\u00e9duction \u00e0 partir de la valeur du voltage de r\u00e9f\u00e9rence, et r\u00e9ciproquement.

exemple de calcul de $\log(K)$, et applications

<Donn\u00e9e>

La valeur de E° , pour la r\u00e9action



est de 1,10 Volt.

<Q>

Calculer la constante d'\u00e9quilibre \u00e0 25°C

<R\u00e9p>

$\log(K) = n \cdot E^\circ / 0,0592$. Ici, $n=2$ (voir les demi-r\u00e9actions), alors $\log(K) = 2 \cdot 1,10 / 0,0592 = 37,2$

on a donc, sachant que $K = [\text{Zn}^{2+}(\text{aq})] / [\text{Cu}^{2+}(\text{aq})]$,

$$[\text{Zn}^{2+}(\text{aq})] = [\text{Cu}^{2+}(\text{aq})] \cdot 1,6 \cdot 10^{37}$$

c'est \u00e0 dire une valeur extr\u00eamement faible de la concentration de $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$ \u00e0 l'\u00e9quilibre; en d'autres termes, l'\u00e9quilibre est compl\u00e8tement d\u00e9plac\u00e9

vers la droite.

<Application>

Soit une pile dont l'état initial est



On connecte les deux pôles et on laisse la pile se décharger complètement à 25°C.

<Q>

Donner le voltage final de la pile, et les concentrations en $\text{Zn}^{2+}(\text{aq})$ et $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$

<Rép>

A l'état final, on a atteint l'équilibre: $E = 0$, et la réaction a évolué vers la droite.

On a alors $[\text{Zn}^{2+}(\text{aq})] = [\text{Cu}^{2+}(\text{aq})] \cdot 10^{37}$

-> $[\text{Cu}^{2+}(\text{aq})]$ est négligeable devant $[\text{Zn}^{2+}(\text{aq})]$

-> $[\text{Zn}^{2+}(\text{aq})] \approx [\text{Zn}^{2+}(\text{aq})] + [\text{Cu}^{2+}(\text{aq})]$

Par ailleurs, $[\text{Zn}^{2+}(\text{aq})] + [\text{Cu}^{2+}(\text{aq})] (\text{final}) = [\text{Zn}^{2+}(\text{aq})] + [\text{Cu}^{2+}(\text{aq})] (\text{initial}) = 0,1 + 0,1 = 0,2 \text{ M}$

-> $[\text{Zn}^{2+}(\text{aq})] = 0,2 \text{ M}$

et $[\text{Cu}^{2+}(\text{aq})] = [\text{Zn}^{2+}(\text{aq})] / (1,6 \cdot 10^{37}) = 1,3 \cdot 10^{-38} \text{ mole}$

W-5. on peut assigner des valeurs de potentiel standard aux équations des demi-réactions

Il n'est pas possible de mesurer le potentiel d'une électrode seule: seule la différence de potentiel entre deux électrodes est mesurable.

Cependant, si une valeur numérique arbitraire est attribuée au potentiel standard d'une électrode particulière, alors on pourra assigner un potentiel à l'équation d'une demi réaction de toute cellule électrochimique.

Il a ainsi été convenu que le potentiel standard de l' électrode d'hydrogène H^+/H_2 ($[\text{H}^+] = 1,00 \text{ M}$; $P(\text{H}_2) = 1 \text{ atm}$) est nul, à chaque température.

Autrement dit, on assigne un potentiel $E^\circ = 0$ à la demi-réaction



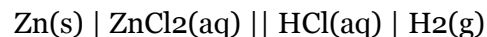
Les électrons apparaissant ici à gauche, il s'agit d'une demi-réaction de réduction,.

Une pile met en jeu deux demi-réactions, qu'on note (Réd) et (Ox), de potentiels standard $E^\circ(\text{Réd})$ et $E^\circ(\text{Ox})$, et le potentiel d'une pile complète vaut $E^\circ(\text{Réaction}) = E^\circ(\text{Réd}) + E^\circ(\text{Ox})$.

Une demi-réaction peut s'écrire soit sous comme une réaction de réduction, (Réd), avec les électrons à gauche, soit comme oxydation, (Ox), avec les électrons du côté des produits. L'oxydation étant la réaction inverse de la réduction, on aura $E^\circ(\text{Réd}) = -E^\circ(\text{Ox})$. Il suffira donc de disposer du potentiel standard de réduction d'une demi-réaction pour, au besoin, obtenir le potentiel d'oxydation.

Comment obtient-on les valeurs des potentiels standard de réduction ?

Prenons l'exemple de la pile illustrée à la figure W-3-1



dont le potentiel, à 25°C en conditions de concentrations standard, vaut $E^\circ(\text{pile}) = 0,76 \text{ Volts}$ (donnée expérimentale).

Dans cette pile, l'électrode de droite est le couple H^+/H_2 , celle de gauche le couple Zn/Zn^{2+} ; on a alors:

$$E^\circ(\text{pile}) = E^\circ(\text{réd, H}^+/\text{H}_2) + E^\circ(\text{Ox, Zn}/\text{Zn}^{2+}) = 0,76 \text{ Volts}$$

Étant donné que, par convention, $E^\circ(\text{réd, H}^+/\text{H}_2) = 0$, on a

$$E^\circ(\text{Ox, Zn}/\text{Zn}^{2+}) = -0,76 \text{ Volts}$$

ou encore

$$E^\circ(\text{Red, Zn}^{2+}/\text{Zn}) = +0,76 \text{ Volts}$$

[noter l'inversion des termes du couple $\text{Zn} - \text{Zn}^{2+}$ dans les écritures "Ox, Zn/Zn²⁺" et "Red, Zn²⁺/Zn"]

Autrement dit, le potentiel standard de la $\frac{1}{2}$ réaction de réduction



est de $-0,76 \text{ Volts}$ à 25°C.

On peut ainsi, de proche en proche, par la mesure des potentiels des réactions redox, obtenir une table des valeurs des potentiels standard de réduction des autres électrodes:

Table W-5-1: potentiels standard de réduction

$\frac{1}{2}$ Réaction	$E^\circ(\text{Réd}), \text{Volts}$
$\text{F}_2(\text{g}) + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{F}^-(\text{aq})$	+2,87
$\text{O}_3(\text{g}) + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{O}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+2,07
$\text{Co}_3^{+}(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Co}_2^{+}(\text{aq})$	+1,81
$\text{Cl}_2(\text{g}) + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cl}^-(\text{aq})$	+1,36
$\text{O}_2(\text{g}) + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+1,23
$\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag(s)}$	+0,80
$\text{Cu}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Cu(s)}$	+0,52
$\text{O}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-$	+0,40 //solution basique
$\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu(s)}$	+0,34
$\text{AgCl(s)} + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag(s)} + \text{Cl}^-$	+0,22
$\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}^+(\text{aq})$	+0,15
$2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$	0,00
$\text{Pb}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pb(s)}$	-0,13
$\text{Cu(OH)}_2(\text{s}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu(s)} + 2\text{OH}^-$	-0,22 //solution basique
$\text{V}^{3+}(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{V}^{2+}(\text{aq})$	-0,24
$\text{O}_2(\text{g}) + \text{e}^- \rightarrow \text{O}_2^-(\text{aq})$	-0,56 //solution basique
$\text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn(s)}$	-0,76

$2.H_2O(l) + 2.e^-$	$\rightarrow H_2(g) + 2.OH^-(aq)$	-0,83	//solution basique
$Al^{3+}(aq) + 3.e^-$	$\rightarrow Al(s)$	-1,66	
$H_2(g) + 2.e^-$	$\rightarrow 2.H^-(aq)$	-2,25	
$Mg^{2+}(aq) + 2.e^-$	$\rightarrow Mg(s)$	-2,36	
$Na^+(aq) + e^-$	$\rightarrow Na(s)$	-2,71	
$Li^+(aq) + e^-$	$\rightarrow Li(s)$	-3,05	

Plus la valeur $E^\circ(\text{Réd})$ de la $\frac{1}{2}$ réaction de réduction est élevée, plus l'agent correspondant a un pouvoir oxydant puissant (= sa tendance à accepter des électrons est élevée).

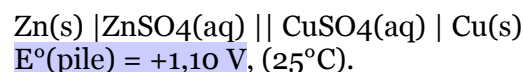
Plus la valeur $E^\circ(\text{Réd})$ de la $\frac{1}{2}$ réaction de réduction est faible, plus l'agent correspondant a un pouvoir réducteur puissant (= sa tendance à donner des électrons est élevée).

Sur le tableau ci-dessus, l'agent le plus oxydant est le fluor, l'agent réducteur le plus puissant est l'ion Lithium.

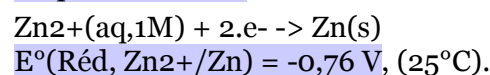
exemple de calcul de potentiels standard

<Données>

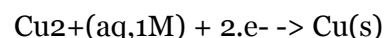
Le potentiel standard de la pile est



Le potentiel d'électrode $E^\circ(\text{red})$ de la $\frac{1}{2}$ réaction est



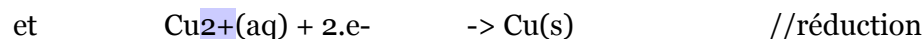
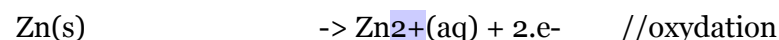
<Q> Calculer le potentiel standard de la $\frac{1}{2}$ réaction de réduction



<Rép>

L'oxydation s'opère sur l'électrode de gauche, la réduction sur celle de droite.

Les deux $\frac{1}{2}$ réactions sont donc



On a donc $E^\circ(\text{pile}) = E^\circ(\text{Ox}, Zn/Zn^{2+}) + E^\circ(\text{Réd}, Cu^{2+}/Cu) = 1,10 \text{ V}$

Sachant que

$$E^\circ(\text{Ox}, Zn/Zn^{2+}) = - E^\circ(\text{Réd}, Zn^{2+}/Zn) = +0,76 \text{ V}$$

on obtient

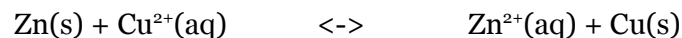
$$E^\circ(\text{Réd}, Cu^{2+}/Cu) = 1,10 - 0,76 = +0,34 \text{ V}$$

W-6. une pile (ou "cellule") électrochimique permet de mesurer les concentrations d'ions en solution

On a vu que l'équation de Nernst permet de calculer la tension aux bornes d'une cellule électrochimique quand on connaît les concentrations des espèces mises en jeu.

Inversement, la mesure de la tension d'une pile permet de calculer les concentrations des espèces en solution.

Par exemple, pour la pile correspondant à la réaction



l'équation de Nernst donne, à 25°C,

$$E = E^\circ - (0,0592 / 2) \cdot \log([\text{Zn}^{2+}(\text{aq})] / [\text{Cu}^{2+}(\text{aq})])$$

On sait que la tension de référence E° de cette pile est $E^\circ = 1,10$ Volts à 25°C, on a donc

$$E = 1,10 \text{ V} - (0,0296) \cdot \log([\text{Zn}^{2+}(\text{aq})] / [\text{Cu}^{2+}(\text{aq})])$$

Si on mesure, par exemple, E pour une concentration connue de $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$, on pourra calculer la concentration en $\text{Zn}^{2+}(\text{aq})$.

Si, par exemple, E vaut 1,20 V quand $[\text{Cu}^{2+}(\text{aq})]$ vaut 0,100 M, on en déduit que, dans ces conditions,

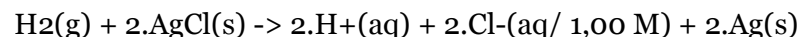
$$\log([\text{Zn}^{2+}(\text{aq})] / 0,1) = -3,38,$$

$$\text{ou } [\text{Zn}^{2+}(\text{aq})] = 0,1 \cdot 10^{-3,38} = 4,2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

application: mesure de pH

<donnée>

Une pile représentée par la réaction suivante



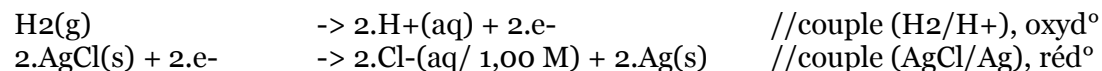
fournit, à 25°C, pour une pression de H_2 de 1,00 atm, une tension de +0,34 Volt.

<question>

Quel est le pH de la solution ?

<rép>

Les équations des $1/2$ réactions sont



Le nombre d'électrons mis en jeu est $n=2$. L'équation de Nernst donne

$$E(\text{réaction}) = E^\circ(\text{réaction}) - (0,0296) \cdot \log([\text{H}^+(\text{aq})]^2 \cdot [\text{Cl}^-]^2 / P(\text{H}_2)) \quad // \text{W-6-1}$$

E° peut être calculé à partir des données de la table W-5-1:

$$E^\circ(\text{réaction}) = E^\circ(\text{réd}^\circ, \text{AgCl}/\text{Ag}) + E^\circ(\text{oxyd}^\circ, \text{H}_2/\text{H}^+) = +0,22 + 0$$

En substituant dans W-6-1 les valeurs de E(réaction), E°(réaction), [Cl⁻], et P(H₂), on obtient [H⁺(aq)]:

$$+0,34 = +0,22 - (0,0296) \cdot \log([H^+(aq)]^2 \cdot 1 / 1)$$

$$\log([H^+(aq)]^2) = (0,22 - 0,34) / 0,0296$$

$$- 2 \cdot \text{pH} = (0,22 - 0,34) / 0,0296$$

$$\text{pH} = (0,34 - 0,22) / (2 \cdot 0,0296) = +2,0$$

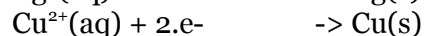
W-7. les lois de l'électrolyse

Le chimiste anglais Michael Faraday (1791-1867) peut être considéré comme le pionnier de l'étude des effets du passage d'un courant électrique dans des solutions d'électrolytes variées. Son observation fondamentale est que le passage d'un courant électrique dans un électrolyte induit des réactions chimiques qui ne se produiraient pas en l'absence de courant.

On appelle électrolyse ("lyse" = idée de dissociation) le processus suivant lequel le passage d'un courant électrique dans une solution provoque une réaction chimique.

Faraday a réalisé de nombreuses expériences destinées à mesurer la quantité d'électricité nécessaire pour déposer une quantité donnée de métal sur une électrode. Les électrodes utilisées dans ces expériences étaient constituées d'un métal inerte du point de vue électrochimique, c'est à dire ne participant pas à la réaction, comme on l'a vu pour le platine dans l'électrode à hydrogène (W-3-1).

Les ions métalliques de nombreux sels se déposent, sous forme métallique pure, quand on fait passer un courant électrique dans ces sels. Par exemple, à partir d'une solution de nitrate d'argent on obtiendra un dépôt d'argent pur; à partir d'une solution de nitrate de cuivre, un dépôt de cuivre pur, etc. Les réactions en jeu à l'électrode sont respectivement



On voit là qu'en fournissant 1 mole d'électrons on dépose 1 mole d'argent, alors qu'il faut fournir 2 moles d'électrons pour obtenir 1 mole de cuivre.

<application>

Un courant de 1 Ampère parcourt une solution de AgNO₃ pendant 10 minutes; quelle sera la quantité d'argent déposée sur l'électrode ?

<Rép>

Un courant de 1 Ampère (rappel: 1 Ampère = 1 Coulomb/seconde), pendant 10 minutes, transportera une charge égale à
1 (Coulombs/sec) . (600 secondes) = 600 Coulombs

La constante de Faraday (voir W-4) est la charge électrique portée par une mole d'électrons = 96500 Coulombs.

Comme un électron induit le dépôt d'un atome d'argent, le nombre de moles d'argent déposées pendant une minute est égal au nombre de moles d'électrons, c'est à dire, 600 / 96500 = 6,218 . 10⁻³ moles, soit 0,665 grammes d'argent (Ag = 107,9 g).

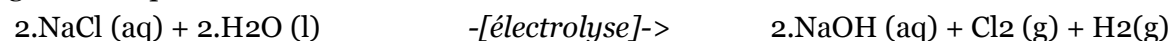
Plus généralement, on peut écrire:

avec	masse de métal (ou de gaz) produite par électrolyse = $Q \cdot M / n$ M = masse molaire du métal ou du gaz n = nombre d'électrons nécessaire (ex: 1 pour Ag^+/Ag, 2 pour Cu^{2+}/Cu, ...) Q = nombre de moles d'électrons fournies
------	--

W-8. applications industrielles de l'électrolyse

L'électrolyse est utilisée pour la production industrielle des métaux alcalins et alcalino-terreux. L'essentiel de la production de soude et de chlore est réalisée par électrolyse de solutions concentrées de chlorure de sodium.

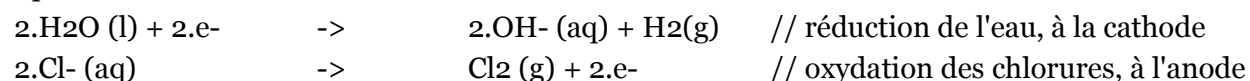
L'équation globale du procédé,



s'écrit, sous forme ionique,



qui se décompose en deux $\frac{1}{2}$ réactions:



Le dispositif d'électrolyse doit comporter une membrane spéciale qui assure une séparation entre d'une part NaOH et H_2 , produits à la cathode, et d'autre part le Chlore produit à l'anode.

En effet, en l'absence de séparation, NaOH et Cl_2 réagiraient pour produire de l'hypochlorite de sodium, NaClO, suivant:



[note: l'eau de Javel est une solution aqueuse à 5% de NaClO]

Le dispositif est schématisé ci-contre. La membrane comporte un matériau polymère comportant des groupes SO_3^- dont la charge négative tend à exclure les ions Cl^- et à laisser passer les cations Na^+ . Une solution saturée en NaCl est introduite dans le compartiment de gauche, où les ions chlorure sont oxydés en Cl_2 à l'anode. Les ions Na^+ , qui se trouvent alors en excès, migrent, à travers la membrane vers la cathode, où se produit la réduction de l'eau en $\text{H}_2(\text{g})$ et OH^- .

