# I /rappel des notions utilisées :

Equilibres en solutions

* Solvant= liquide qui dissout
* Soluté= substance dissoute
* Par dissolution du soluté (gaz, liquide ou solide) dans le solvant ou obtient une solution, qui constitue une seule phase.
* Le solvant peut être l’eau, l’alcool, l’acétone ou autre solvant organique. Nous discuterons seulement des solutions aqueuses.
* Chaque solution est caractérisée par une concentration, qui la définit du point de vue quantitatif.

Il y a plusieurs possibilités d’exprimer la concentration.

 Nombre de moles de soluté n

 C= = = conc. En molarité (mol/l)

 Volume de solutions (litres) v(l)

 Nombre de moles d’équivalent du soluté neq

 C= = ou N (conc. En normalité)

 Volume de solutions (litres) v(l)

 Masse de soluté (g) m(g)

 C= = = conc. Massique (g/l)

 Volume de solutions (litres) v(l)

 Masse de soluté (g) m(g)

 C= = = % (g) (conc.en pourcentage de masse

 100g de solutions 100g

# II/ Les réactions entre acides et bases

# 1/ Définitions :

A/ solutions ioniques aqueuses :

Certaines composés en solution dans l’eau se dissocient en ions de charges opposées. Cette dissociation donne naissance à une solution conductrice de l’électricité mais qui demeure électriquement neutre. Ces composés sont appelés électrolytes. Parmi ceux-ci, ou distingue :

* Les électrolytes forts entièrement dissociés tels que :

NaCl Na+ + Cl-

Na2 SO4 2 Na+ + SO42-

* Les électrolytes faibles qui ne sont que partiellement dissociés :

CH3COOH CH3 COO - + H+

On a alors équilibre entre les ions dissociés et les composés non dissociés

A/ Acides et bases – définitions selon Brønsted

* Acide : un acide est une espèce – ion ou molécule – susceptible de libérer un proton (ion H+).
* Base : une base est une espèce – ion ou molécule – susceptible de capter un proton (ion H+).

On peut donc résume l’ensemble des réactions acido-basique par une réaction de la forme

 Acide base +H+

On remarque ainsi qu’en fait un acide n’existe pas sans sa base conjuguée.

On rencontrera ainsi des équilibres de dissociation d’acide soit de la forme :

AH A- + H+

Soit de la forme : BH+ B + H+

Puisqu’à tout acide est associé une base. On parle de couple acido-basique

 Noté : **acide/base** .On notera parmi les espèces présentées dans le tableau suivant, que certaines (telles H3PO4 par exemple) sont susceptibles de libérer plusieurs H+. Celles-ci sont dites « **polyacides**» (triacide dans le cas de H3PO4)

Exemple de couple acido-basique

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| couple | acide | base |
| CH3COOH/CH3COO-NH4+/NH3H3PO4/H2PO4-H2PO4-/HPO42-HPO42-/PO43-H3O+/H2OH2O/OH- | acide acétiqueion ammonium acide phosphoriqueion dihydrogeno-phosphateion monohydrogeno-phosphation hydroniumeau | ion acétateammoniacion dihydrogeno-phosphateion monohydrogeno-phosphateion phosphateeauion hydroxyde |

Par ailleurs, d’autres espèces ont la capacité de céder un proton ou bien d’accepter un proton (c’est le cas de H2O ou HPO42-, par exemple). Elles pressentent donc à la fois des propriétés acides et basique : elles sont dites **« amphotères »**

# 1/ le comportement de l’eau

**A/le produit ionique de l’eau**

Les solutions aqueuses sont diluées donc, le nombre de mole du soluté est toujours très inférieur au nombre de mole de H2O (solvant)

La concentration de H2O est constante et égale à

[ H2O ] = = 55,55 mol/l 1 l d’eau pèse 1 kg= 1000 g

La dissociation de H2O est très faible

2 H2O H3O+ + OH - (réaction d'autoprotolyse de l'eau)

Selon la loi d’action de masse

**K=**  = 3,24. 10 -18

D’ où K . [H2O]2  =[ H3O+] [OH -]

3,24. 10 -18 (55,55)2 = [ H3O+] [OH -] = 10 -14 = Ke

[ H3O+] [OH -] = 10 -14 = Ke

A 25°c

Ke = le produit ionique de l’eau, et il est constant.

Dans un milieu neutre on a : [ H3O+] = [OH -] donc

[ H3O+] = [OH -] = 10 -7 mol/l

On défini : pke = - log ke = - log 10 -14

Pke= 14

**B/ la force des acides et des bases**

* **Les acides et bases forts**

La dissociation est complète.

HA + H2O H3O+ +A- B + H2O BH+ + OH-

HCl + H2O H3O+ Cl-  NaOH + H2O Na++ OH-

* **Les acides et bases faibles**

La dissociation est faible

HA + H2O H3O+ +A- B + H2O BH+ + OH-

HCN + H2O H3O+ CN-  NH3 + H2O NH4+ + OH-

En appliquant la loi d’action de masse :

**Kc= Kc’=**

H2O =le solvant est en excès, sa concentration ne change pas donc :

  ***;***

**Kb=**

**Ka=**

**Ka:** la constante d’acidité de HA

**Kb:** la constante de basicité de B

pkb= -log kb

pka= -log ka

On a aussi  ;

Remarque :

Plus le constant ka (kb) est grande, plus l’acide (la base) est dissociée donc fort.

Plus pkb (pkb) est faible plus l’acide (base) est fort

* La relation entre les constantes d’un acide et sa base conjuguée

Soit le couple HA/A- dans H2O. On aura

HA + H2O H3O+ +A- A- + H2O HA + OH-

**Ka= Kb=**

 **Ka Kb = [H3O+] . [OH-]**

A température constant, les constants d’un acide et de sa base conjugée vérifient les relations à 25°c

**Ka Kb =**  = K**e**= 10 -14

pka +pkb = pke = 14

* **Echelle de PH**

On a: [H3O+] [OH-]= K**e =** 10 -14

 Dans un milieu neutre : [H3O+]= [OH-]=10 -7mol /l

Cette relation nous permet de dire qu’une solution est acide :

 Si [H3O+] > 10 -7mol /l, et elle sera basique si [OH-] > 10 -7mol /l.

SÖRENSEN a introduit la notion du pH qu’il définit comme suit :

pH = - log [H3O]

 Il en résulte une échelle de pH qui s’étend de 0 à 14

0 milieu acide 7 milieu basique 14

 pH

 Milieu neutre

pH < 7 ⇒ milieu acide

pH > 7 ⇒ milieu basique

pH = 7 ⇒ milieu neutre

3/ **Calcul de PH d’un monoacide et d’un monobase**

**a/ PH d’un acide fort**

Soit HA acide fort de conc  C on a :

HA + H2O H3O+ + A-

 2 H2O H3O+ + OH-

Il y a 3 espèces ioniques en présence : A-, H3O, OH-, de concentrations inconnues, il faut donc établir 3 équations :

[H3O+] [OH-] = Ke (1) produit ionique de l’eau.

[H3O+]= [A-]+ [OH-] (2) principe d’électroneutralité

[HA] = [A-] = C (3) principe de la conservation des masses

L’eau se dissocie faiblement on néglige donc [OH-] devant [A-] on aura :

 [H3O+] = [A-] finalement

 [HA] = [A-] = [H3O+] = C

pH = - log [H3O+] = - log C

pH = - log C

 Acide fort

**b/ PH d’une base forte:**

B base forte de conc  C on a :

 B + H2O BH++ OH-

 2 H2O H3O++ OH-

Les 3 équations seront:

Ke= [H3O+] [OH-] on néglige [H3O+] devant [ BH+ ]

[B] = [ BH+ ]=C donc: [ BH+ ]= [OH-]=[B]=C

[H3O+]+[ BH+ ]=[OH-] or [H3O+] [OH-] =Ke ⇒ [OH-]=

Donc: = c ⇒ [H3O+] =

⇒ - log [H3O+] = pH= - log = - log Ke + log C

 pH = pke +log C = 14 + log C

Base forte : pH = 14 + log C

**c/ PH d’un acide faible**:

HA acide faible de conc  c

HA + H2O H3O++ A-

2 H2O H3O+ OH-

Les espèces présentes dans le milieu sont HA, A-, H3O et OH-

On écrit donc 4 équations, du même

 type que dans les calcules précédentes.

**Ka=** (1) constante d’acidité

Ke = [H3O+] [OH-] (2) produit ionique de l’eau.

[H3O+] = [A-] + [OH-] (3) principe d’électroneutralité

[HA] + [A-] = C (4) principe de la conservation des masses

La concentration totale initiale de l’acide faible HA, notée C, correspond à la somme des concentrations des espèces HA et A- .

De l’équation (3), on déduit la valeur de [A-], qu’on place dans l’équation (4) :

 (3) ⇒ [A-] = [H3O+] - [OH-]

 (4) ⇒ [ HA ] = C -[A-] = C - [H3O+] + [OH-]

En reportant ces expressions dans celle de la constante d’acidité k**a**, on obtient :

 ***Ka=***

Le milieu étant acide, on néglige [OH-] devant [H3O+] d’autre part, du fait de faible dissociation de l’acide, on considère que la concentration en [H3O+] est faible et négligeable devant la concentration c de l’acide.

Il résulte que : ka =

pH = pka - log C

Soit acide faible

**d/ PH d’une base faible**

B base faible de concentration  C

B+ H2O BH++ OH-

2 H2O H3O++ OH-

1. **Kb=**
2. [B] + [ BH+ ]=C dissociation faible ⇒ [B] ≈ C
3. Ke= [H3O+] [OH-]
4. [OH-] = [ BH+ ] + [H3O+] on néglige [H3O+] donc [ BH+ ]=[OH-]

On remplace dans kb:

kb = ⇒ [OH-] =

de (3) ⇒ [OH-]=

Et ka. Kb = ke ⇒ **Kb=**

[H3O+]= ⇒ - log[H3O+]= pH = - log ke + log [OH-]

⇒ pH = pke + log = pke + log  **. C**

⇒ pH = pke+ (log ke – log ka + log C)

⇒ PH= 14+ log ke + (pka + log C)

PH = 7 + (pka + log C)

 Base faible

**4/ les solutions tampons**

* Les solutions tampons sont constituées du mélange d’un acide faible et de sa base conjuguée. leur pH est calculé avec la relation d’Henderson :

pH= pka + log

* Les solutions tampons sont peu sensibles à la dillution, leur pH varie très peu quand on ajoute une quantité modérée d’acide ou de base forte.
* Le « pouvoir tampon maximal » est celui d’une solution contenant la même quantité d’acide et de base conjuguée,

[Acide ]=[base ] . Le pH est alors égal au pka

Exemple :

On prépare une solution tampon en prenant 1 mole de CH3COOH (ac.acétique) et 1mole de CH3COONa (acétate de sodium) dans 1 litre d’eau.

pka (CH3 COOH/ CH3 COO-) = 4,75

pH = pka + log = pka = 4,75

Car [CH3 COOH]= [CH3 COO-] et le terme logarithmique s’annule, donc il s’agit d’une solution tampon de pouvoir tampon maximal

On ajoute à cette réaction une quantité d’acide HCl de conc 0,1 mol/l ; l’acide va réagir avec la base CH3 COO- . On aura donc :

CH3 COO- + HCl CH3 COOH + Cl-

t=0 1 mol/l 0,1 1 mol/l -

tf 1 –0,1 - 1+ 0,1 -

 pH = pka + log = 4,66

Si on ajoute une quantité de base NaOH de conc 0,1 M ; la base va réagir avec l’acide CH3 COOH, on aura donc

 CH3 COOH + NaOH CH3 COO- ,Na+ + H2O

t=0 1 mol/l 0,1 1 mol/l -

tf 1 –0,1 - 1+ 0,1

 pH = pka + log = 4,83

 Le pH change très peu par dilution.

Remarque :

* Les solutions tampons jouent un rôle très important dans le milieu biologiques, ou de brusque changement de pH peuvent entrainer la destruction de l’organisme biologique .exemple : le tampon de L’hémoglobine dans le sang.
* Pour qu'une solution ait un effet tampon, il faut qu'il existe au moins 10% de la base ou de l'acide conjugués. (pKa-1≤ pH≤ pKa+1)
* Une quantité est dite prédominante sur une notre si sa concentration lui est 10 fois supérieure.

# II- La solubilité

## 1-solubilité et produit de solubilité

* Certains sels ou hydroxydes sont peu solubles dans l’eau : AgCl ; PbCl2 ; BaSO4 ; Al(OH) 2; Ag(OH),………..

On parle alors d’un équilibre de dissolution ou deux phases coexistant : la phase aqueuse qui contient les ions solvatés dissous et la phase solide.

* **Solubilité (s) [en mole.L-1]** :

On définit la solubilité de AB comme le nombre maximum de moles de AB solubilisables pour un litre d'eau. Cette grandeur a donc la dimension d'une concentration.

* Cas des sels simples

 ABsolide A+(aq) + B-(aq)  (dans l'eau)

La constante d'équilibre de cette réaction s'écrit:

 Ks = [A+] [B-] / Ks : produit de solubilité

Exemple :

 Eau

 AgCl(s) Ag+ (aq) + Cl- aq

 Ks = [Ag+(aq)][ Cl-(aq)] Car [AgCl(s)] = 1

Ks(AgCl(s)) = 1, 8. 10 -10 à 25 °C

* Cas des sels complexes

(AnBm)solide nAm+(aq) + mBn-(aq) (dans l'eau)

La constante d'équilibre de cette réaction s'écrit:

 Ks = [Am+]n [Bn-]m

Exemple :

Ag2 CrO4 (solide) 2 Ag+ (aq) + CrO4-2(aq)

 Ks = [Ag+]2 [CrO4 -2]

 Ks = (2S)2x S = 4S3

* Condition de formation d’un précipité

2K +, CrO4-2

Ag +, NO3-

1

Ag2 CrO4 (solide) 2 Ag+ (aq) + CrO4-2(aq)

-1

 Ks = [Ag +]éq2.[ CrO4-2]éq= 2. 10-2

* Si Ki = [Ag +]2. [ CrO4-2]< Ks ⇒pas de formation de précipité
* Si Ki = [Ag +]2. [ CrO4-2]≥ Ks ⇒ Ag2 CrO4 (précipite)

## 2- Relation entre Ks et S

Exemple1 :

 AgCl(s) Ag+ (aq) + Cl- aq

 t=o no 0 0

t équilibre (no - s) solide ss (dans un litre de solution)

Ks = [Ag+] (éq) [ Cl- ]éq= S2 ⇒ s=

Soit: s= = 1, 3. 10 -5 mol.L-1

Exemple 2:

calculer S du Al (OH)3 dans un litre de solution

ks [Al(OH) 3] = 3. 10 -34 à 25°C

Al (OH) 3(s) Al3+(aq) + 3 OH–(aq)

 Ks = [Al3+] [OH-]3 = S.(3S)3 = 27.S4 ⇒ S = (Ks/27)1/4 = 1.8x10-9 mol.L-1

## 3/Effet de l’addition d’un ion commun sur la solubilité

Soit un litre d’une solution saturée de AgCl. A cette solution on ajoute des ions Cl- sous forme de Nacl solide (le volume reste 1 l). D’après le principe de modération de le châtelier, l’équilibre se déplace dans le sens -1 ⇒ vers la formation de AgCl(s) ⇒ la solubilité de AgCl en présence de Nacl va **DIMINUER**

Exemple : Si on ajoute 10-2 mole de Nacl solide

1

 AgCl(s) Ag+ (aq) + Cl- aq

-1

 t=o no 0 0

t équilibre (no - o)S` (10-2 + S`)

Ks = [Ag+]éq. [ Cl- ]éq= S`(10-2 + S`)

Or on a vu que dans l’eau la **solubilité** S de (AgCl)= 1,3. 10-5 mol/l. puisque S`< S ,

on peut négliger S` devant 10-2.

D’où : Ks= S`.10-2 ⇒ S` = =

S` = 1,8 . 10-8 mol/L

 ⇒

**4/Effet d'un agent complexant**

La solubilité d’un sel peut également être modifiée par la formation d’un complexe. Si l’un des ions libérés lors de la dissolution du sel est susceptible de former un complexe stable avec un agent complexant, il en résulte une diminution de la concentration de cet ion en solution et un déplacement de l’équilibre dans le sens de la dissolution. On observera alors une augmentation de la solubilité apparente. On est alors dans la situation inverse de celle décrite au paragraphe 3.

**5/ Influence de la température**

* Le produit de solubilité Ks est une constante d’équilibre qui ne dépend que de la température. Elle obéit à la loi de Van’t Hoff.
* Une augmentation de température favorise le sens endothermique. Or, dans leur grande majorité, les réactions de dissolution de sels sont endothermiques. Une augmentation de température favorise donc la dissolution de ces sels.
* Au contraire, une diminution de température entraîne une précipitation.

**6/ Effet du pH**

Le pH est un facteur sur lequel il est facile, en pratique, d’influer. Celui-ci est susceptible d’affecter la solubilité de certains sels si les ions hydroxydes ou hydronium participent directement à l’équilibre de dissolution (exemple : hydroxydes métalliques) ou s’ils déterminent les concentrations d’espèces qui y participent par le jeu des équilibres acido-basiques.

* **Solubilité des hydroxydes**

Un certain nombre de cations peuvent donner des hydroxydes. Ces espèces sont généralement peu solubles. A titre d’exemple, on étudie le cas de l’hydroxyde de magnésium.

 Mg(OH)2(solide)  Mg2+(aq) + 2 OH-

Son produit de solubilité s’exprime alors

 Ks = [Mg2+] [OH-]2 = 10-11

On note que dans ce cas le pH influe directement sur la valeur de la solubilité.

**Exemple:**

Soit une solution de chlorure de magnésium MgCl2 à une concentration initiale de 10-1 mole/L. Le chlorure de magnésium est totalement dissocié (solution limpide) selon la réaction :

 MgCl2 Mg2+ + 2 Cl-

On ajoute de la soude à la solution limpide de MgCl2 jusqu'à ce que le premier germe d’hydroxyde apparaisse. La précipitation de Mg(OH)2 commence lorsque l’équation du

produit de solubilité est vérifiée. On dit alors que la solution est saturée. Dans le cas de la

solution considérée ici, cette condition est satisfaite si :

 [OH-]2 = = 10-11/ 101- = 10-10

Soit une concentration d’hydroxyde :

 [OH-] = 10-5 mol.L-1

La concentration hydroxyde augmente jusqu'à la valeur limite calculée ci-dessus correspondant à un pH égal à 9. Par conséquent la solution commence à précipiter à ce pH.

* Pour pH < 9 L’hydroxyde solide ne se forme pas.
* Pour pH ≥ 9 Il y a formation d’hydroxyde au fur et à mesure de l’ajout de soude.

**III- les équilibres d’oxydo- réduction**

1. **Définitions**
* Oxydation : perte d’électrons Cu(s) Cu2+ + 2é
* Réduction : gain d’électrons Ag+ + 1é Ag(s)
* Oxydant : espèce susceptible de gagner des électrons
* Réducteur : espèce susceptible de perde des électrons

Une réaction d’oxydo-réduction ou « redox » est le siège d’une transformation avec échange d’électrons :

Réduction

 Oxydant + né réducteur

Oxydation

A chaque oxydant correspond un réducteur, et inversement ; ils forment ensemble un couple d’oxydo- réducteur ou couple redox noté oxydant/ réducteur

Exp I2 / I-

Oxydant ou forme oxydée réducteur ou forme réduite

 Réduction

 I2 + 2é 2 I-

 Oxydation

##  Nombre d’oxydation (NO)

**A/ Définition** :

* L’état ou le degré d’oxydation d’un élément est caractérisé par un nombre d’oxydation (NO)
* C’set un nombre entier positif, négatif ou nul, représente en chiffres romains.
* Il indique l’importance de la perte ou du gain d’é de l’élément, par apport à l’atome neutre.

**B/ Détermination du nombre d’oxydation**

Règles permettant de déterminer le NO d’un élément :

* Atome isolé neutre: NO = 0; exp: Na; Al: NO=0
* Combinaisons neutre formées d’un seul élément; NO=0

Exp: Br2; O2: NO=0

* Ions monoatomique: le NO = charge portée par l’ion

Exp: S2-(-II); Sn4+ (+IV)

* La somme algébrique des NO des atomes constituent un groupement atomique = charge globale du groupement

 Exp: H2O : 2NO (H) +NO (0) =0

 MnO-4 : NO (Mn) +4NO (0) =-I

* Le NO du fluor (élément le plus électronégatif) = -I (sauf dans F2 : NO=0)
* L’oxygène (élément le plus électronégatif après le fluor) a un NO = - II ; sauf si des liaisons F-O ou O-O sont présentes. exp : F2O [F (-I)]

 Soit x le nombre d’oxydation de l’oxygène dans F2O

 2(-I) + x =0 ⇒ x = +II dans F2O

 O

F F

 O O

H2O2 : 2(+I) + 2x = 0 ⇒ x = -I H H

* Le NO de H = +I sauf dans H2 : NO=0 et dans les hydrures

 (NaH; LiH………..) ; NO (H) = -I

**C/ Comment équilibrer une réaction d’oxydo-réduction ?**

* Repérer les éléments oxydés et réduits et calculer leur NO.

Dans un même couple, l’oxydant est celui ayant le NO le plus élevé.

* Ecrire les équations de demi –réaction redox mises en jeu pour chaque élément
* Ajuster les coefficients multiplicatifs de façon à ce que le nombre d’électrons mis en jeu dans chaque demi-réaction soit le même.
* Ecrire la réaction globale en additionnant les deux équations de demi- réaction (les électrons doivent disparaître)
* Equilibrer les charges, si nécessaire, avec des ions H+ (milieu acide) ou OH- (milieu basique) et compléter avec H2O

**Exemple:** Equilibrer la réaction suivante en milieu acide

MnO-4 + Br - Mn2+ + Br2

**Couple1:** **MnO-4 / Mn2**+ MnO-4: NO(Mn) + 4NO(O) = -I

 +VII +II x + 4 (-II) = -I x = +VII

 ∆NO = 5 (5é échangés) MnO-4 + 5é + 8H+ Mn2+ + 4H2O (réduction)

**Couple2 :** **Br2/ Br-**

1. –I

 ∆NO = 1 (1é échangé/ 1Br) 2Br- Br2 + 2é (oxydation)

[MnO-4 + 8H+ + 5é Mn2+ + 4H2O] x2

[2Br- Br2 + 2é] x5

2MnO-4 + 10Br- + 16H+ 2Mn2+ + 5Br2 + 8H2O (réaction d’oxydo-réduction)