

# Chimie

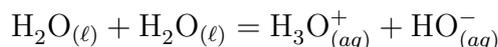
## Chapitre 2 - Réactions en solution aqueuse

Dans ce chapitre, on s'intéresse aux réactions acide-base et aux réactions d'oxydoréduction en solution aqueuse.

### I. Réactions acide-base

#### 1. Définition du pH

La réaction d'autoprotolyse de l'eau traduit l'échange de protons entre molécules d'eau dans une solution aqueuse :



Sa constante d'équilibre (appelée produit ionique de l'eau) est très faible :

$$K_e = [\text{H}_3\text{O}^+].[\text{HO}^-] = 10^{-14}$$

Dans l'eau pure, les concentrations en  $\text{H}_3\text{O}^+$  et  $\text{HO}^-$  sont égales :

$$K_e = [\text{H}_3\text{O}^+]^2 \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$$

Si on augmente la concentration des ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  en ajoutant une espèce acide dans la solution, la concentration en ions hydroxydes  $\text{HO}^-$  diminue immédiatement pour conserver la valeur de  $K_e$ . La concentration en ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  peut varier de plusieurs ordres de grandeur ( $10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$  dans l'eau pure,  $10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$  dans une solution d'acide chlorhydrique ...). On utilise alors l'échelle de pH, introduite par le chimiste danois S. Sorensen en 1909, pour décrire ces variations :

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

Le pH d'une solution aqueuse est compris entre 0 et 14. Dans le cas des solutions diluées, on assimile l'activité de  $\text{H}_3\text{O}^+$  à sa concentration et on écrit :

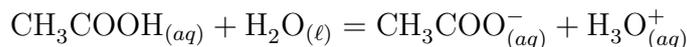
$$\text{pH} = -\log([\text{H}_3\text{O}^+]) \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}}$$

Valeur du pH	$[\text{H}_3\text{O}^+]$ (mol/L)	$[\text{HO}^-]$ (mol/L)
2		
7		
11		

- Pour un pH compris entre 0 et 6, les ions oxoniums  $\text{H}_3\text{O}^+$  prédominent, le milieu est **acide**.
- Pour un pH compris entre 6 et 8, les concentrations en  $\text{H}_3\text{O}^+$  et  $\text{HO}^-$  sont proches, le milieu est **neutre**.
- Pour un pH compris entre 8 et 14, les ions hydroxydes  $\text{HO}^-$  prédominent, le milieu est dit **basique**.

## 2 - pH et couple acide-base

L'acide éthanoïque  $\text{CH}_3\text{COOH}$  est un acide faible dont la réaction avec l'eau s'écrit :



Dans le chapitre 1, nous avons introduit la constante d'acidité  $K_a$  qui est la constante d'équilibre de cette réaction :

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

La concentration en  $\text{H}_3\text{O}^+$  est ainsi liée aux concentrations en  $\text{CH}_3\text{COOH}$  et  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \cdot \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}$$

On a alors :

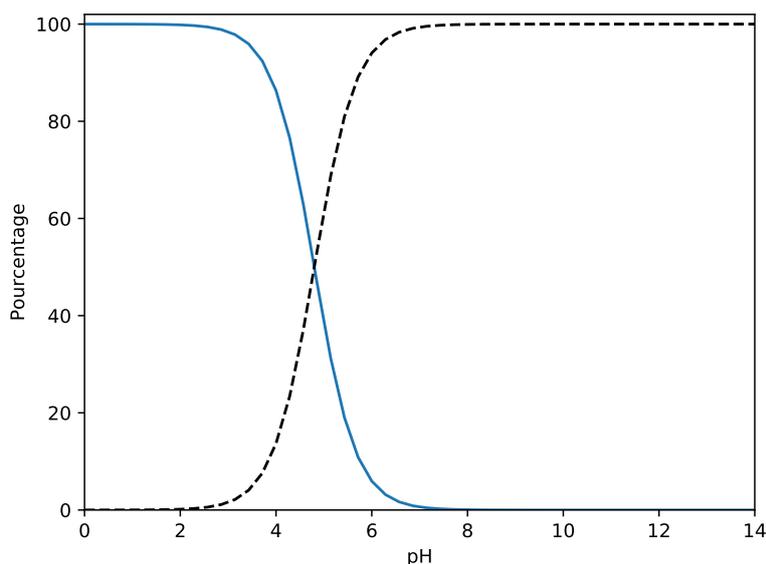
$$-\log([\text{H}_3\text{O}^+]) = -\log(K_a) - \log\left(\frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}\right)$$

Soit :

$$\text{pH} = pK_a + \log\left(\frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}\right)$$

- Si  $\text{pH} = pK_a + 2$ ,  $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = 10^2 \cdot [\text{CH}_3\text{COOH}]$ .  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ , base du couple  $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$  est majoritaire dans la solution, on dit que  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  **prédomine**.
- Si  $\text{pH} = pK_a - 2$ ,  $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = 10^{-2} \cdot [\text{CH}_3\text{COOH}]$ , c'est la forme acide  $\text{CH}_3\text{COOH}$  qui **prédomine**.

En notant  $x$  la concentration en  $\text{CH}_3\text{COOH}$  et  $c_t - x$  la concentration en  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ , on peut exprimer  $x$  en fonction de la valeur du pH et tracer les courbes de répartitions des espèces en fonctions du pH.



Lorsque les courbes se croisent :

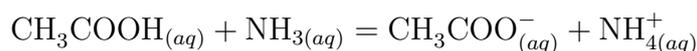
$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = [\text{CH}_3\text{COO}^-] \Rightarrow \text{pH} = pK_a$$

### 3 - Applications

Réaction acide-base :

**1** - Tracer les diagrammes de prédominances des couples  $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$  ( $pK_{a1} = 4,8$ ) et  $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$  ( $pK_{a1} = 9,2$ ).

**2** - Les espèces  $\text{CH}_3\text{COOH}$  et  $\text{NH}_3$  peuvent-elles coexister ? Que peut-on dire a priori de la réaction :



**3** - Déterminer l'expression de la constante d'équilibre de cette réaction en fonction de  $K_{a1}$  et  $K_{a2}$ . Faire l'application numérique. Commenter.

**4** - On mélange 30mL de solution d'ammoniac à  $2 \cdot 10^{-2}$  mol/L avec 10mL d'acide éthanoïque de concentration  $6 \cdot 10^{-2}$  mol/. Déterminer les concentrations initiales en ammoniac  $[\text{NH}_3]_o$  et en acide éthanoïque  $[\text{CH}_3\text{COOH}]_o$ .

**5** - Faire un tableau d'avancement et déterminer les concentrations des différentes espèces dans l'état final. En déduire la valeur du pH de la solution dans l'état final. Commenter.

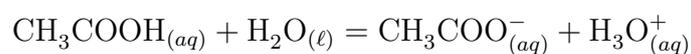
**pH d'une solution :**

On considère une solution d'acide chlorhydrique à  $10^{-2}$  mol/L.

**1** - Quelle est la valeur du pH de la solution ?

**2** - On considère cette fois une solution d'acide éthanoïque  $\text{CH}_3\text{COOH}$  à  $10^{-2}$  mol/L. Donner un encadrement de la valeur du pH de cette solution.

**3** - Pour déterminer la valeur exacte du pH de la solution d'acide éthanoïque, on écrit l'équation bilan de la réaction entre  $\text{CH}_3\text{COOH}$  et  $\text{H}_2\text{O}$  :



Quelle est la valeur de la constante d'équilibre de cette réaction ? La réaction considérée est-elle quantitative ou quasi-nulle ?

**4** - Faire un tableau d'avancement et déterminer les concentrations des différentes espèces dans l'état final. En déduire la valeur du pH de la solution dans l'état final. Commenter.

### Titration acide faible - base forte :

Pour étudier les propriétés de l'acide méthanoïque  $\text{HCOOH}$  (sa base conjuguée est l'ion méthanoate  $\text{HCOO}^-$ ), on prépare une solution  $\mathcal{S}$  en diluant 1 mL d'acide méthanoïque concentré commercial dans une fiole jaugée de 250 mL. Le titrage d'un volume  $V=25,0$  mL de solution  $\mathcal{S}$  est suivi par pH-métrie. La solution titrante est une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium ( $\text{Na}^+, \text{HO}^-$ ) de concentration  $c_B = 0,20 \text{ mol/L}$ .

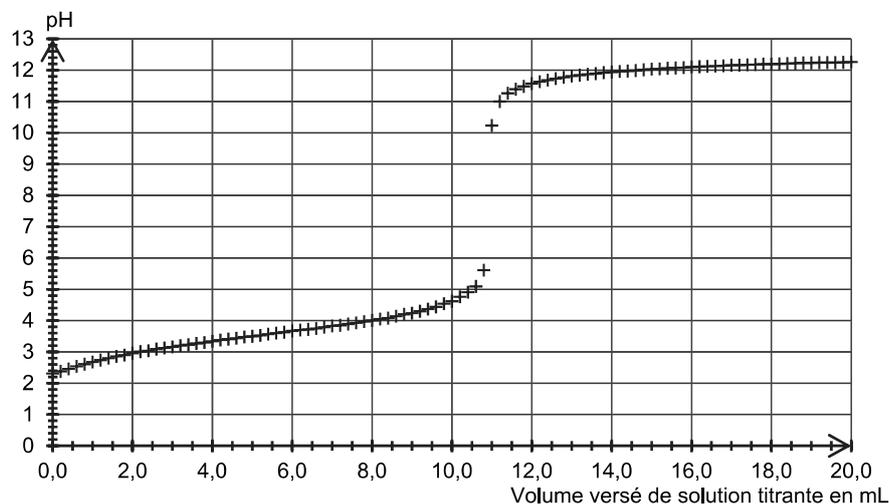


Figure 1. Courbe expérimentale du titrage par suivi pH-métrique

1. Écrire l'équation de la réaction support du titrage et déterminer l'expression de sa constante d'équilibre en fonction du  $K_a$  du couple  $\text{HCOOH}/\text{HCOO}^-$  notamment.
2. Déterminer la valeur de la concentration d'acide méthanoïque présent dans la solution  $\mathcal{S}$ .
3. La masse molaire de l'acide méthanoïque est de  $46 \text{ g/mol}$ . Sur l'étiquette du flacon d'acide méthanoïque concentré commercial, on lit que le titre massique minimum est de  $85\%$ . La densité de ce produit est de  $1,19$ . Comparer ces données avec le résultat du titrage.
4. L'exploitation des mesures du pH permet d'obtenir la figure ci-dessous. En déduire la valeur du  $pK_a$  du couple  $\text{HCOOH}/\text{HCOO}^-$ .

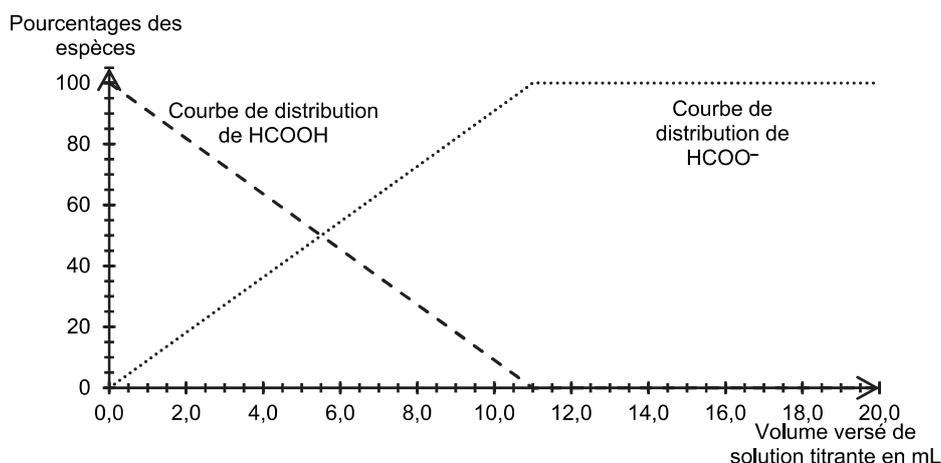
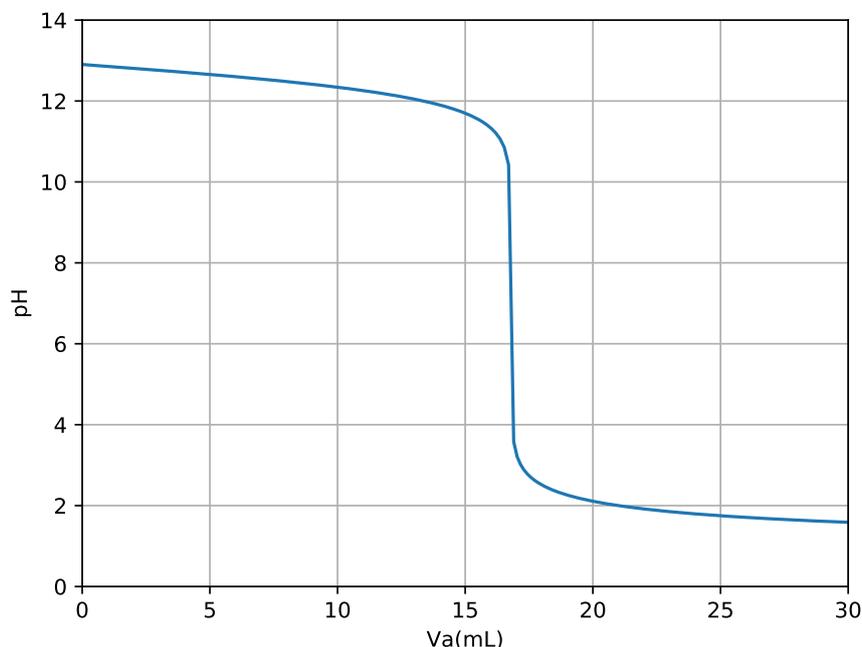


Figure 2. Courbes de distribution obtenues à partir des mesures de pH effectuées lors du titrage

### Titration base forte - acide fort :

La courbe ci-dessous correspond au titrage d'un volume  $V=20\text{mL}$  d'une solution d'hydroxyde de sodium par une solution d'acide chlorhydrique de concentration  $c_a = 0,10\text{mol/L}$ .



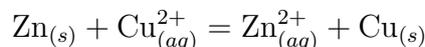
1. Écrire la réaction de titrage. Justifier que le pH du milieu vaut 7 à l'équivalence.
2. Déterminer le volume équivalent ainsi que la concentration  $c_b$  de la solution d'hydroxyde de sodium.
3. On aurait pu déterminer le volume équivalent en utilisant un indicateur coloré. Il s'agit d'une espèce chimique dont les formes acide et basique n'ont pas la même couleur. L'indicateur coloré est bien adapté au suivi d'un titrage si la valeur du pH à l'équivalence est incluse dans sa zone de virage. Choisir l'indicateur coloré adapté au suivi de ce titrage à l'aide du tableau ci-dessous.

Indicateur coloré	Teinte de la forme acide	Zone de virage	Teinte de la forme basique
Hélianthine	rouge	$3,1 < \text{pH} < 4,4$	jaune
Bleu de bromothymol	jaune	$6,0 < \text{pH} < 7,6$	bleu
Phénolphtaléine	incolore	$8,0 < \text{pH} < 10$	rosé

## II. Oxydoréduction

### 1 - Piles<sup>1</sup>

Les réactions d'oxydoréduction font intervenir un transfert d'électrons. Lorsqu'on place un morceau de zinc métallique dans une solution de sulfate de cuivre, une couche de cuivre métallique se dépose à la surface du zinc selon la réaction :



Un atome de zinc cède deux électrons à un ion cuivre (II) qui est alors réduit en atome de cuivre qui se dépose à la surface du zinc. L'atome de zinc qui a cédé les électrons forme un ion  $\text{Zn}^{2+}$  qui prend la place de l'ion cuivre  $\text{Cu}^{2+}$ .

Imaginons que l'on sépare les réactifs tout en permettant le passage des électrons du zinc métallique aux ions cuivre  $\text{Cu}^{2+}$  à l'aide d'un fil : la réaction serait la même mais la circulation des électrons générerait un courant électrique que l'on pourrait utiliser.

#### Demi-pile

Prenons par exemple le couple  $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$  : on forme une demi-pile en plongeant une électrode de zinc  $\text{Zn}_{(s)}$  dans une solution contenant des ions  $\text{Zn}_{(aq)}^{2+}$ .

La demi-pile associée au couple  $\text{H}^+/\text{H}_{2(g)}$  sert de référence (on l'appelle électrode standard à hydrogène ESH). Son potentiel :

$$E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_{2(g)}) = 0\text{V}$$

Comme l'ESH est difficile à mettre en œuvre expérimentalement on trouve d'autres électrodes de référence dont le potentiel est constant (voir titrages potentiométriques).

Lorsque le couple rédox considéré ne fait pas intervenir de métal (comme dans le cas de l'ESH), il faut qu'un conducteur métallique chimiquement inerte (c'est-à-dire ne réagissant pas) transporte les électrons. On utilise par exemple du platine (Pt) dans le cas de l'ESH.

#### Exemple de la pile Daniell

En associant deux demi-piles on forme une pile. Pour que le potentiel de chaque demi-pile ne soit pas affecté par la présence d'autres ions lors du raccordement, les solutions associées à chaque demi-pile restent dans des compartiments séparés que l'on relie par un **pont salin**. Il s'agit typiquement d'un gel contenant une solution saline concentrée (souvent  $\text{K}^+, \text{Cl}^-$ ) dans un tube en U inversé. Le pont permet un flux d'ions qui sont choisis de façon à ne pas affecter le fonctionnement de la pile.

---

1. On parle normalement de cellule galvanique, une pile correspondant à une association série de cellules galvaniques.

**Vocabulaire :**

- **Anode** : électrode où se produit l'oxydation ;
- **Cathode** : électrode où se produit la réduction ;
- **Force électromotrice** : différence de potentiel entre les deux électrodes (à courant nul)

$$e = E_{cathode} - E_{anode}$$

Elle évolue au cours du fonctionnement de la pile car les concentrations des espèces varient.

- **Capacité** de la pile : c'est la charge que peut débiter la pile lors de son fonctionnement. Pour la déterminer il faut faire un tableau d'avancement en faisant apparaître les électrons dans le bilan (même si il y en a autant du côté réactif que du côté produit). On l'exprime parfois en A.h :

$$1\text{A.h} = 1 * 3600\text{A.s} = 3600\text{C}$$

Rappel : une mole d'électrons correspond à  $1\mathcal{F}$  soit 96500C.

- Le **pont salin** permet de fermer le circuit électrique en reliant les deux solutions. Le passage des ions dans le pont salin permet de maintenir la neutralité électrique de chaque compartiment.

La force électromotrice de la pile peut être déterminée à l'aide de la formule de Nernst. Par exemple dans le cas de la pile Daniel, on a :

- $E_1^o = 0,34\text{ V}$  pour le couple  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$
- $E_2^o = -0,76\text{ V}$  pour le couple  $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$

$$E_1 = E_1^o + \frac{0,06}{2} \log([\text{Cu}^{2+}])$$

$$E_2 = E_2^o + \frac{0,06}{2} \log([\text{Zn}^{2+}])$$

Soit :

$$e = E_1 - E_2 = E_1^o - E_2^o + 0,06 \log\left(\frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Zn}^{2+}]}\right)$$

Elle est maximale dans l'état initial et diminue lors du fonctionnement de la pile car  $\text{Cu}^{2+}$  est consommé et  $\text{Zn}^{2+}$  est produit. Dans l'état final,  $E_1 = E_2$ , le système n'évolue plus, il a atteint un état d'équilibre.

## 2 - Diagrammes de prédominance

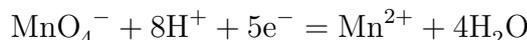
La formule de Nernst permet d'établir des diagrammes de prédominance pour les couples oxydant/réducteur comme on l'a fait pour les couples acide-base. Par convention, on utilise une échelle des potentiels verticale, les différentes espèces étant séparées par des frontières horizontales. Plus le degré d'oxydation d'une espèce est élevé, plus son domaine de prédominance est élevé. Les oxydants les plus forts se retrouvent ainsi dans la partie haute, les réducteurs les plus forts étant en bas. Dans le cas où la demi-équation bilan fait intervenir des ions  $\text{H}^+$ , la frontière entre l'oxydant et le réducteur dépend du pH de la solution (on utilise alors un diagramme potentiel-pH qui n'est pas au programme en MPI).

### 3 - Titrages

#### Titrages colorimétriques :

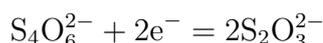
La manganimétrie et l'iodométrie sont deux méthodes permettant de déterminer le volume équivalent lors d'un titrage redox grâce à un changement de couleur.

- La manganimétrie fait intervenir le couple  $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$  :



L'ion permanganate  $\text{MnO}_4^-$  donne une coloration violette à la solution.

- Le diiode  $\text{I}_2$  est utilisé en iodométrie en association avec le thiosulfate  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  :



Le diiode donne une coloration orangée à la solution. Pour repérer l'équivalence de façon plus précise, on ajoute en général du thiodène (ou empois d'amidon) : la solution est alors bleu foncée en présence de diiode.

Le suivi de la réaction peut alors être fait par **spectrophotométrie** :

- On définit l'**absorbance** d'une solution comme le logarithme du rapport de l'intensité incidente de la lumière à l'intensité de la lumière transmise à travers l'échantillon :

$$A = \log \left( \frac{I_o}{I} \right)$$

La loi de Beer-Lambert<sup>2</sup> relie l'absorbance  $A$  de la solution à la concentration  $c$  de l'espèce colorée lorsqu'on travaille à  $\lambda$  fixé :

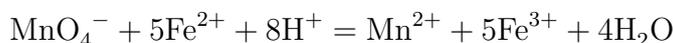
$$A_\lambda = \varepsilon(\lambda) \ell c$$

$\varepsilon$  est le coefficient d'extinction molaire caractéristique de l'espèce colorée,  $\ell$  désigne l'épaisseur de solution traversée, elle est caractéristique de la cuve utilisée.

- La mesure de l'absorbance permet ainsi de déterminer la concentration  $c$  de l'espèce colorée et de déterminer l'équivalence lors d'un titrage. Pour augmenter la sensibilité de la mesure, on se place à  $\lambda_{max}$  longueur d'onde correspondant au maximum d'absorption de l'espèce colorée.

#### Titrages potentiométriques :

Considérons l'exemple du titrage des ions  $\text{Fe}^{2+}$  par le permanganate  $\text{MnO}_4^-$  d'équation bilan :



Avant l'équivalence, la solution comporte essentiellement des ions  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$ . Le potentiel de la solution peut être calculé à l'aide de la formule de Nernst :

$$E = 0,77 + 0,06 \log \left( \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \right)$$

Après l'équivalence, les ions permanganate s'accumulent dans le milieu qui contient des ions  $\text{Mn}^{2+}$  formés lors du dosage. C'est la formule de Nernst associée à ce couple qui permet de calculer le potentiel de la solution :

$$E = 1,51 + \frac{0,06}{5} \log \left( \frac{[\text{MnO}_4^-] \cdot [\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]} \right)$$

L'équivalence peut alors être repérée par un saut de potentiel (tout comme le saut de pH permet de déterminer le volume équivalent lors d'un titrage acide-base).

2. Loi de Beer dans la littérature anglo-saxonne.