

Chimie

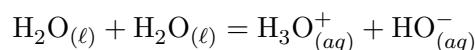
Chapitre 2 - Réactions en solution aqueuse

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 :

$$K_e = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{HO}^-] = 10^{-14} \quad \approx 25^\circ\text{C}$$

Dans l'eau pure, les concentrations en H_3O^+ et 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 H_3O^+ en ajoutant une espèce acide dans la solution, la concentration en ions hydroxydes HO^- diminue immédiatement pour conserver la valeur de K_e .

La concentration en ions H_3O^+ 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 (potentiel Hydrogène), introduite par le chimiste danois S. Sorensen en 1909, pour décrire ces variations :

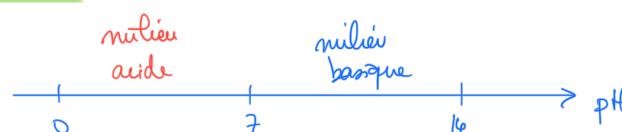
$$\text{pH} = -\log(a(\text{H}_3\text{O}^+))$$

Le pH d'une solution aqueuse est compris entre 0 et 14. Dans le cas des solutions diluées, on assimile l'activité de H_3O^+ à sa concentration et on écrit :

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

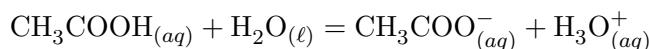
Valeur du pH	$[\text{H}_3\text{O}^+]$ (mol/L)	$[\text{HO}^-]$ (mol/L)
2	10^{-2}	10^{-12}
7	10^{-7}	10^{-7}
11	10^{-11}	10^{-3}

- Pour un pH compris entre 0 et 6, les ions oxoniums H_3O^+ prédominent, le milieu est **acide**.
- Pour un pH compris entre 6 et 8, les concentrations en H_3O^+ et HO^- sont proches, le milieu est **neutre**.
- Pour un pH compris entre 8 et 14, les ions hydroxydes HO^- prédominent, le milieu est dit **basique**.



2 - pH et couple acide-base

L'acide éthanoïque CH_3COOH 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 H_3O^+ est ainsi liée aux concentrations en CH_3COOH et CH_3COO^- :

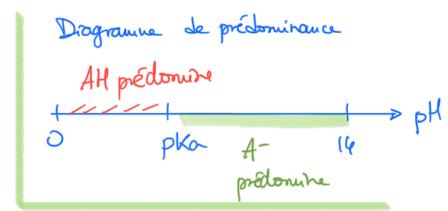
$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \cdot \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}$$

On a alors :

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

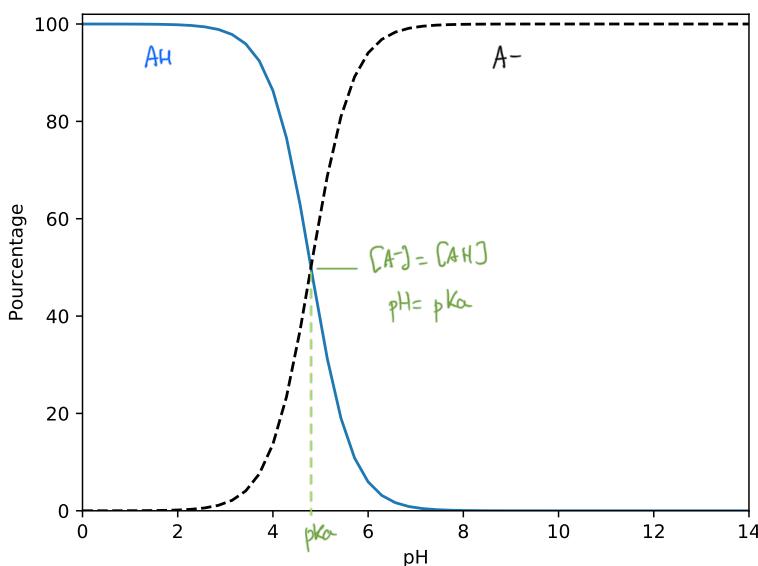
Soit :


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



- Si $\text{pH} = pK_a + 2$, $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = 10^2 \cdot [\text{CH}_3\text{COOH}]$.
 CH_3COO^- , base du couple $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$ est majoritaire dans la solution. On dit que CH_3COO^- 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 CH_3COOH qui prédomine.

En notant x la concentration en CH_3COOH et $c_t - x$ la concentration en CH_3COO^- , 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 :

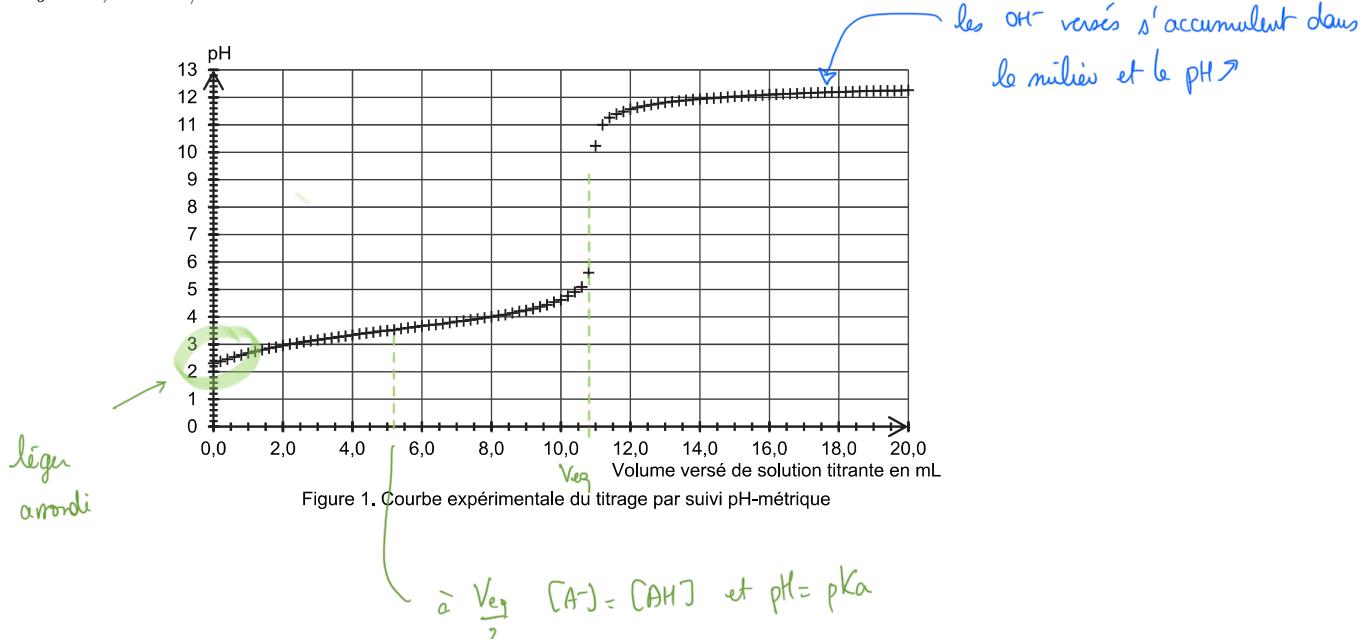
$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = [\text{CH}_3\text{COO}^-] \Rightarrow \text{pH} = pK_a$$

3 - Titrages acido-basiques

Titrage acide faible - base forte :

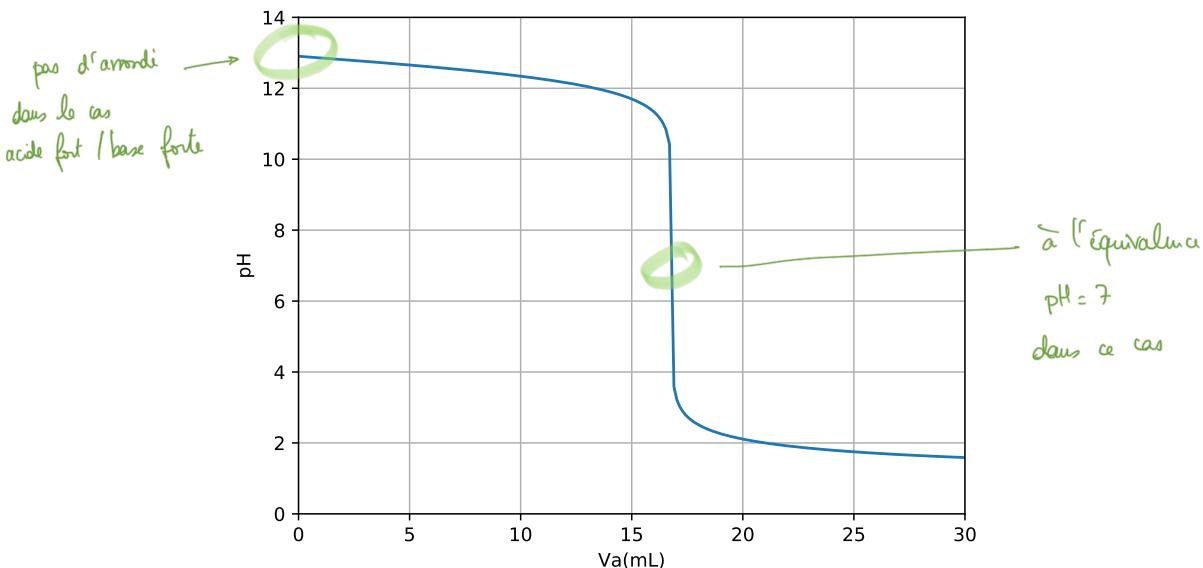
Pour étudier les propriétés de l'acide méthanoïque HCOOH , on prépare une solution \mathcal{S} en diluant 1mL d'acide méthanoïque concentré commercial dans une fiole jaugée de 250mL.

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 de concentration $c_b = 0,20\text{mol/L}$.



Titrage base forte - acide fort :

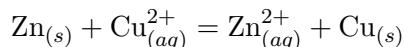
On considère le titrage d'un volume $V_b=20\text{mL}$ d'une solution d'hydroxyde de sodium par une solution d'acide chlorhydrique de concentration $c_a = 0,10\text{mol/L}$.



II. Oxydoréduction

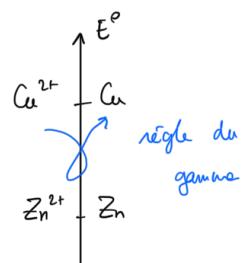
1 - Piles¹

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 Zn^{2+} qui prend la place de l'ion cuivre Cu^{2+} .

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

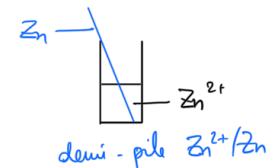


Demi-pile

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

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 :

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

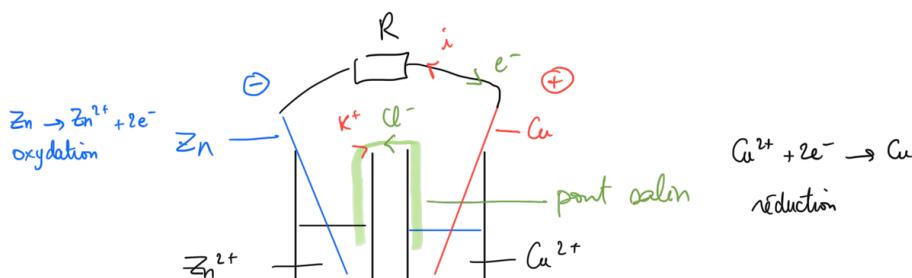


Comme l'ESH est difficile à mettre en œuvre expérimentalement on trouve d'autres électrodes de référence dont le potentiel est constant (électrode au calomel saturé par exemple).

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 K^+, 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 ; (oxydation - réduction)
- Cathode : électrode où se produit la réduction ; (réduction - consommation)
- **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 :

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

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

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

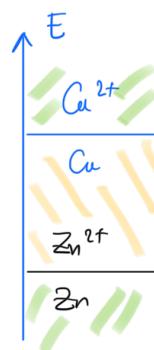
Soit :

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

Elle est maximale dans l'état initial et diminue lors du fonctionnement de la pile car Cu^{2+} est consommé et 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 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).



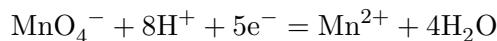
Les domaines de prédominance de Cu^{2+} et Zn^{2+} sont disjoints
 → ces deux espèces vont réagir pour former Cu et Zn^{2+} qui ont des domaines communs.

3 - Titrages

Titrages colorimétriques :

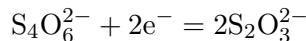
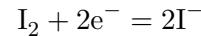
La manganimétrie et l'iodométrie sont deux méthodes permettant de déterminer le volume équivalent lors d'un titrage redox grâce à un changement de couleur.

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



L'ion permanganate MnO_4^- donne une coloration **violette** à la solution.

- Le diiode 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 thiocyanate (ou empois d'amidon) : la solution est alors **bleu foncé** 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 :

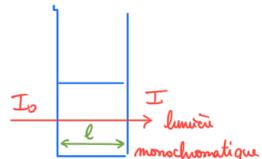
$$A = \log \left(\frac{I_o}{I} \right)$$

La loi de Beer-Lambert² relie l'absorbance A de la solution à la concentration c de l'espèce colorée lorsqu'on travaille à λ fixé :

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

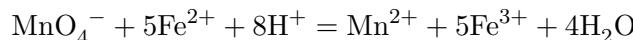
ε est le coefficient d'extinction molaire caractéristique de l'espèce colorée, ℓ désigne l'épaisseur de solution traversée, elle est caractéristique de la cuve utilisée.

- 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 λ_{max} longueur d'onde correspondant au maximum d'absorption de l'espèce colorée.



Titrages potentiométriques :

Considérons l'exemple du titrage des ions Fe^{2+} par le permanganate MnO_4^- d'équation bilan :

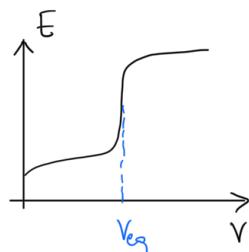


Avant l'équivalence, la solution comporte essentiellement des ions Fe^{2+} et Fe^{3+} . Le potentiel de la solution peut être calculé à l'aide de la formule de Nernst :

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

Après l'équivalence, les ions permanganate s'accumulent dans le milieu qui contient des ions 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.