

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE**  
**MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE**  
**SCIENTIFIQUE**

**UNIVERSITE BADJI MOKHTAR – ANNABA –**

**FACULTE DE MEDECINE**

**DEPARTEMENT DE MEDECINE**

**COURS DE CHIMIE GENERALE ET MINERALE**

**PREMIERE ANNEE MEDECINE**

**M. F.HALAIMIA**

### III. ELEMENTS DE CHIMIE MINERALE

#### III. LES ALCALINS

Les métaux alcalins sont les éléments du groupe I<sub>A</sub> : ( ${}^1\text{H}$ ,  $1s^1$ ) ; ( ${}^3\text{Li}$ ,  $2s^1$ ) ; ( ${}^{11}\text{Na}$ ,  $3s^1$ ) ; ( ${}^{19}\text{K}$ ,  $4s^1$ ) ; ( ${}^{37}\text{Rb}$ ,  $5s^1$ ) ; ( ${}^{55}\text{Cs}$ ,  $6s^1$ ) ; ( ${}^{87}\text{Fr}$ ,  $7s^1$ ).

Ils perdent facilement un électron pour donner des ions  $\text{Me}^+$ , (Me pour métal) ; leur chimie est par suite essentiellement ionique. De densité très faibles, ces métaux sont mous et leur point de fusion sont peu élevés.

Leur préparation est la méthode électrolytique (électrolyse des chlorures fondus).

#### Composés :

$\text{NaCl}$  (3% dans l'eau de mer ; sel gemme) ;  $\text{NaOH}$  (obtenu par électrolyse des saumures) ;  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  et  $\text{NaNO}_3$  (obtenus par réaction de  $\text{NaCl}$  avec les acides correspondants :  $\text{H}_2\text{SO}_4$  et  $\text{HNO}_3$ ).

$\text{Na}_2\text{CO}_3$  (obtenu par le procédé Solvay)

Procédé Solvay ou de la « soude à l'ammoniac » : réaction du bicarbonate d'ammonium ( $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ ) sur une solution de chlorure de sodium.

#### Etapes du Procédé Solvay :

a/ préparation de la saumure ammoniacale



b/ carbonatation



b/ Séparation et torréfaction du  $\text{NaHCO}_3$



d/ Récupération de l'ammoniac



#### Sodium (Na)

On prépare le sodium par l'électrolyse de ses sels fondus dans un bain électrolytique de Down. Le sodium frais a la couleur de l'argent, mais se ternit rapidement à l'air par suite de l'oxydation. Il brûle vivement dans l'air,  $\text{O}_2$  ou  $\text{Cl}_2$ . Il réagit violemment avec l'eau pour former de l'hydrogène. C'est pourquoi on le conserve dans un solvant inerte et anhydre (toluène).

#### IV. LES METAUX ALCALINO-TERREUX

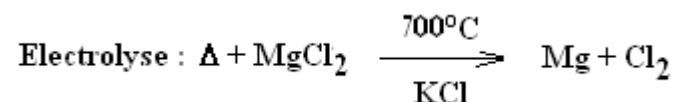
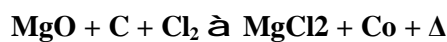
Ce sont les éléments du groupe II<sub>A</sub> : ( <sub>4</sub>Be, 2s<sup>2</sup> ) ; ( <sub>12</sub>Mg, 3s<sup>2</sup> ) ; ( <sub>20</sub>Ca, 4s<sup>2</sup> ) ; ( <sub>38</sub>Sr, 5s<sup>2</sup> ) ; ( <sub>56</sub>Ba, 6s<sup>2</sup> ) ; ( <sub>88</sub>Ra, 7s<sup>2</sup> ).

La petitesse des rayons atomique de ces éléments entraîne des densités plus fortes, des températures de fusion et d'ébullition beaucoup plus élevées et une dureté plus grande que celle des éléments du groupe I.

##### IV-1/ Magnésium (Mg)

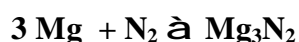
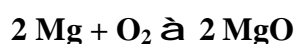
Existe sous forme de carbonates (Dolomit CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), silicates, chlorures et sulfates, l'eau de mer contient 0.35% de MgCl<sub>2</sub>.

Préparation par électrolyse de MgCl<sub>2</sub> fondu en présence d'un fondant :



Mg liquide (pF = 650°C) est léger et se trouve à la surface, où l'on peut recueillir.

Aux températures élevées le magnésium brûle dans l'air et produit une lumière vive en se combinant avec l'oxygène et avec l'azote.



##### IV-2/ Calcium

Existe sous forme de carbonates (calcaire, marbre), de sulfates (gypse : CaSO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O), de phosphates (apatite : Ca<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>F), de fluorures (spathfluor : ou fluorine).

On le prépare par électrolyse du chlorure de calcium fondu.

Composés :

CaH<sub>2</sub> (hydrure de ce calcium), CaCl<sub>2</sub>, Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, CaO

#### V. LES HALOGENES ( générateurs de sels)

Ce sont Les éléments du groupe VII<sub>A</sub>. Les quatre premiers halogènes existent dans la nature sous forme de combinaisons à cause de leur grande réactivité. Il y a des minéraux de fluor : CaF<sub>2</sub>(spathfluor), Na<sub>3</sub>[(AlF<sub>6</sub>)] (le cryolithe).

Le chlore est extrait des eaux de mer et des dépôts de sel gemme qui renferment des chlorures de sodium, de potassium, de magnésium et des sels doubles : (KCl.MgCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O), (KCl.MgSO<sub>4</sub>.3H<sub>2</sub>O)

V-1/ Propriétés

### V-1-1/ Propriétés physiques

	Fluor	Chlore	Brome	Iode
Masse atomique	19	35.5	79.9	126.9
Rayon atomique (Å)	0.72	0.99	1.14	1.33
P <sub>F</sub> (°C)	-219.6	-101	-7.3	114
P <sub>eb</sub> (°C)	-188	-34.1	58.8	183
Energie de 1 <sup>ère</sup> ionisation (eV)	17.3	13.0	11.8	10.6
Electronégativité ( échelle de Pauling)	4.0	3.0	2.8	2.5
Affinité électronique (kcal/mole)	-376.6	-387.7	-364.4	-331.4

### V-1-2/ Propriétés chimiques

#### Action de l'eau :

Tous sont oxydants en présence d'eau.

**Fluor** : décomposition de l'eau avec formation de HF, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et F<sub>2</sub>O

**Chlore** : l'eau de chlore se décompose lentement :  $\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCl} + \text{HOCl}$

Au soleil :  $\rightarrow 2\text{HCl} + 1/2 \text{O}_2$

**Brome** : l'eau de brome se décompose peu à peu :  $\text{Br}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HBr} + \text{HOBr}$

Au soleil :  $\rightarrow 2\text{HBr} + 1/2 \text{O}_2$

**Iode** : l'eau de iode est stable

Action sur les métaux : ils se combinent avec presque tous les métaux

## IV. FAMILLE DE L'AZOTE

Le groupe V<sub>A</sub> de l'azote (<sub>7</sub>N), comprend le phosphore (<sub>15</sub>P), l'astate (<sub>33</sub>As), l'antimoine (<sub>51</sub>Sb) et le bismuth (<sub>83</sub>Bi) de structure externe : ns<sup>2</sup>np<sup>3</sup>, n = 2,3,4,5,6 respectivement.

### IV-1/ L'AZOTE (<sub>7</sub>N)

Existence sous forme de gaz diatomique (N<sub>2</sub>) 79.09% en volume de l'air ; se trouve également à l'état combiné dans plusieurs sels : chlorure d'ammonium et le nitrate de sodium ( salpêtre de Chili).

#### IV-1-1/ Préparation :

L'azote est une molécule diatomique, possédant une triple liaison (1 liaison σ et 2 liaisons π) ; la longueur de la liaison est de 1.09 Å.

L'énergie de dissociation est de 255 kcal/mole, énergie assez élevée qui fait que aux températures ordinaires, l'azote est presque aussi inerte qu'un gaz rare.

a/ On peut obtenir de l'azote en retirant l'oxygène de l'atmosphère ou en réalisant la distillation fractionnée de l'air liquide.

b/ On peut également l'obtenir en chauffant du nitrite d'ammonium :  $\text{NH}_4\text{NO}_2 \rightarrow 3 \text{N}_2 + 2\text{Na}$

#### IV-1-2/ Composés azotés

a/ L'ammoniac ( $\text{NH}_3$ ) est préparé en chauffant un mélange formé d'un sel d'ammonium et d'une base non volatile :  $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NaOH} \rightarrow \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{NaCl}$ , c'est un bon exemple de déplacement d'une base faible ( $\text{NH}_3$ ) par une base forte ( $\text{NaOH}$ ).

Par traitement d'un nitrure par l'eau :  $\text{Mg}_3\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3 \text{Mg}(\text{OH})_2 + 2 \text{NH}_3$

Industriellement : par le procédé de Haber-Bosch consistant en la fixation de l'azote atmosphérique sur l'hydrogène :  $\text{N}_2 + 3 \text{H}_2 \xrightleftharpoons{\Delta} 2\text{NH}_3 + \Delta$



Ceci est un exemple de l'équilibre chimique déplacé dans le sens de la formation de l'ammoniac par une augmentation de la pression et un abaissement de la température. (pratiquement,  $p = 200$  à  $1000$  atm. et la réaction étant exothermique, on a un meilleur rendement à basse température).

On opère à  $400^\circ\text{C}$  pour une cinétique satisfaisante.

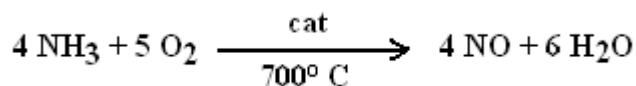
b/ L'hydrazine ( $\text{N}_2\text{H}_4$ ), composés azote-halogène ( $\text{NX}_3$ ) :  $\text{NF}_3$ ,  $\text{NCl}_3$

c/ Oxydes d'azote : oxyde nitreux ( $\text{N}_2\text{O}$ ), oxyde nitrique ( $\text{NO}$ ), dioxyde d'azote ( $\text{NO}_2$ ), pentaoxyde de diazote ( $\text{N}_2\text{O}_5$ ).

$\text{NO}$  était obtenu industriellement (avant la réalisation de la synthèse de l'ammoniac) à 10 % de rendement par une réaction endothermique dans l'arc électrique à  $5000^\circ\text{C}$ . ( $\Delta n = 0 \Rightarrow$  pas d'influence de la pression) :

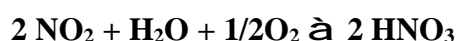
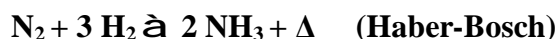


Actuellement, on l'obtient par l'oxydation catalytique de l'ammoniac par le procédé Ostwald :



d/ Acides oxygénés de l'azote : l'acide nitreux ( $\text{HNO}_2$ ) et l'acide nitrique ( $\text{HNO}_3$ ). Ce dernier est préparé au laboratoire par chauffage de nitrate de sodium et d'acide sulfurique concentré :  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NaNO}_3 \rightarrow \text{NaHSO}_4 + \text{HNO}_3$

Industriellement :



On obtient ainsi de l'acide nitrique dilué qu'on peut concentrer par distillation jusqu'à 68%  $\text{HNO}_3$ .

#### IV-2/ LE PHOSPHORE ( $_{15}\text{P}$ )

Etat naturel : phosphate de calcium. Les os de tous les vertébrés renferment du phosphate de calcium.

P existe sous plusieurs formes cristallines : P blanc ( $\text{P}_4$ ) instable ; P rouge : (P blanc à Prouge) ; P violet ; P noir (modification la plus stable du phosphore)

Préparation : par chauffage de minerais de phosphate avec du coke et du bioxyde de silicium dans un four électrique.

IV-2-1/ Oxacides du phosphore :  $\text{H}_3\text{PO}_2$  (acide hypophosphoreux) ;  $\text{H}_3\text{PO}_3$  (acide orthophosphoreux) ;  $\text{HPO}_2$  (acide métaphosphoreux) ;  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (acide orthophosphoreux) ;  $\text{HPO}_3$  (acide métaphosphorique).

Sur  $\text{H}_3\text{PO}_4$  :  $\text{Ca}_3(\text{PO})_2 + 3 \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{CaSO}_4 + 2 \text{H}_3\text{PO}_4$

$\text{H}_3\text{PO}_4$  est moins fort que  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ou  $\text{HNO}_3$ .

$\text{H}_3\text{PO}_4$  est utilisé pour acidifier certaines boissons et comme moyen de protection contre la corrosion (formation de  $\text{FePO}_4$  : couche protectrice).

Sur les phosphates : les phosphates naturels sont difficilement assimilables par les plantes, en raison de l'insolubilité du phosphate tricalcique  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ . La transformation de  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  en monocalcique, le rend plus assimilable par les végétaux :

$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 2 \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 + 2 \text{CaSO}_4$   
Super phosphate

#### V. FAMILLE DU CARBONE

Les éléments du groupe  $\text{IV}_A$  sont le carbone ( $_{6}\text{C}$ ), le silicium ( $_{14}\text{Si}$ ), le germanium ( $_{32}\text{Ge}$ ), l'étain ( $_{50}\text{Sn}$ ), le plomb ( $_{82}\text{Pb}$ ) de structure externe :  $ns^2np^2$ ,  $n = 2,3,4,5,6$ .

##### V-1/ Propriétés

	C	Si	Ge	Sn	Pb
Densité ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	diamant 3.5 graphite 2.2	2.3	5.3	Sn gris 5.7 Sn blanc 7.3	11.3
Potentiel d'ionisation (eV)	11.2	8.1	8.0	7.3	7.3
Electronégativité	~ 2.5	~ 1.8	~ 1.7	~ 1.7	~ 1.7
Chlorures	$\text{CCl}_4$	$\text{SiCl}_4$	$\text{GeCl}_2$ $\text{GeCl}_4$	$\text{SnCl}_2$ $\text{SnCl}_4$	$\text{PbCl}_2$ $\text{PbCl}_4$
Cations simples	—	—	—	$\text{Sn}^{2+}$	$\text{Pb}^{2+}$

## V-2/ LE CARBONE

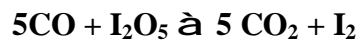
V-2-1/ Etat naturel : sous forme de carbonates dans la croûte terrestre (CaCO<sub>3</sub>, MgCO<sub>3</sub>), dans l'air en tant que CO<sub>2</sub>. Le carbone est présent dans tous les organismes vivants ou fossiles.

Il existe sous deux formes cristallines : diamant et graphite

V-2-2/ Oxydes de carbone : dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>), monoxyde de carbone (CO).

**Sur CO** : gaz incolore, inodore, moins lourd que l'air et peu soluble dans l'eau ; il brûle pour donner CO<sub>2</sub>. CO a environ 300 fois plus d'affinité que l'oxygène pour l'hémoglobine des globules rouges du sang. Il se fixe donc sur l'hémoglobine et en chasse l'oxygène.

Dans les mines, on décèle la présence de CO avec des tubes détecteurs contenant I<sub>2</sub>O<sub>5</sub> :



Le dégagement de I<sub>2</sub> entraîne un changement de couleur proportionnel à la quantité de CO.

## V-3/ LE SILICIUM

Sous forme de silicates, de silices SiO<sub>2</sub> et de silico-aluminates.

### V-3-1/ Propriétés physiques et chimiques :

Corps gris, P<sub>f</sub> = 1420° C, très dure ; cristallise en octaèdres.

Caractère réducteur très puissant ; les acides sont sans action, mais les alcalis dissolvent le silicium en formant des silicates :  $\text{Si} + 2\text{NaOH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}_2\text{SiO}_3 + 2\text{H}_2$

Le silicium pour la fabrication des semi-conducteurs doit être extrêmement pur

### V-3-2/ Composés

a/ Halogénures : tétrahalogénures de silicium : SiX<sub>4</sub>, X = F, Cl

b/ Hydrures : analogues à celles des alcanes (Si<sub>n</sub>H<sub>2n+2</sub>). On les appelle silanes.

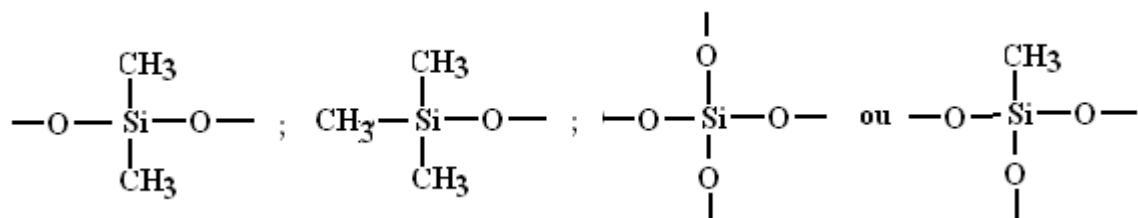


Ce sont des composés très réactifs.

c/ Composés oxygénés : la silice (SiO<sub>2</sub>)<sub>n</sub>

d/ les silicates : de squelette [SiO<sub>4</sub>]<sup>4-</sup>, neutralisées par des ions positifs : Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Al<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Zn<sup>2+</sup>... ; exemples : Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>.

e/ Les silicones : composés polymères formés par l'hydrolyse des halogénures de silicium alkyl-substitués ; quatre type d'unités structurales se rencontrent dans les silicones :



### III – CHIMIE DES SOLUTIONS

#### III-1/ INTRODUCTION A L'ETUDE DES SOLUTIONS

##### Aspect qualitatif

On appelle solution un mélange homogène de deux ou plusieurs corps purs ne réagissant pas chimiquement entre eux.

Exemple : eau + sucre, le sucre se dissout dans l'eau et une simple évaporation de l'eau permet de récupérer le sucre.

Le corps dissout est le soluté et le liquide de départ est appelé solvant; le soluté peut être un solide, un liquide ou un gaz.

La saturation : le pouvoir solvant vis-à-vis d'un soluté, à température et pression données, a une limite ; un soluté a donc une solubilité maximum dans un solvant ; la solution correspondante est dite saturée.

##### Aspect quantitatif

a/ Concentration pondérale : c'est le nombre de grammes de soluté par litre de solution.

Exemple : le soluté isotonique de sérum physiologique est solution aqueuse de chlorure de sodium à 9 g/L.

b/ La fraction pondérale (ou fraction massique) : elle est exprimée par le rapport de la masse de soluté à la masse de solution :

$$X' = m_1 / (m_1 + m_2) ; m_1 : \text{masse de soluté et } m_2 : \text{masse de solvant.}$$

c/ Le titre ( $\Theta$ ) : rapport entre masse de soluté et masse de solvant.

$$\Theta = m_1 / m_2$$

d/ La molarité (c) : c'est le nombre de moles n de soluté par litre de solution.

$$c = n / L.\text{de solution}$$

e / La molalité (m) : c'est le nombre de moles de soluté par kilogramme de solvant.

f/ La fraction molaire (x) : c'est le nombre de moles de soluté divisé par le nombre total de moles dans la solution.

$$x = n_1 / (n_1 + n_2) ; n_1 : \text{nbre de moles de soluté et } n_2 : \text{nbre de moles de solvant.}$$

g/ La normalité (N) : c'est le nombre d'équivalents-grammes que contient un litre de solution aqueuse.

### Définition de l'équivalent-gramme

A/ Equivalent-gramme acido-basique :

Un équivalent-gramme d'acide est la quantité de cet acide susceptible de libérer une mole d'hydrogène ionisable au cours d'une réaction de neutralisation.

Un équivalent-gramme de base est la quantité de cette base susceptible de neutraliser un équivalent-gramme d'acide.

B/ Equivalent-gramme oxydo-réducteur : c'est la masse molaire (de l'oxydant ou le réducteur) divisée par le nombre d'électrons qu'il gagné (oxydant) ou qu'il perd (réducteur).

h/ Densité relative ( $d_r$ ) : sans unités, c'est le rapport de deux masses de volumes équivalents.

$$d_r = m_{1(V)} / m_{2(V)} ; m_1 : \text{masse de solution de volume V et } m_2 \text{ masse du même volume V d'eau.}$$

i/ Masse volumique ( $\sigma$ ) : c'est le rapport de la masse par le volume ; exemple  $10 \text{ g} / \text{cm}^3$

### EXEMPLES DE CALCULS CHIMIQUES

1/ une solution normale ( $N = 1$ ) d'un monoacide tel que HCl, HNO<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>COOH,... contient une mole / litre ; par contre une solution normale d'un diacide tel que H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, contient une demi mole / litre.

2/ Quel est le nombre d'équivalents-grammes (ég-g) d'une solution aqueuse à :

a/ 3.65 g de HCl ?

b/ 9.8 g de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ?

a/ A 1 mole de HCl (36.5 g), il correspond 1 mole de H<sup>+</sup>, soit 1 ég-g de HCl ; HCl  $\rightarrow$  H<sup>+</sup> Cl<sup>-</sup>

$$\text{à } 3.65 \text{ g } \dots\dots X \text{ ég-g}$$

d'où  $X = 1 \times 3.65 / 36.5 = 0.001 \text{ ég-g}$

b/ à 1 mole de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (98 g), il correspond 2 moles de H<sup>+</sup>, soit 2 ég-g de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ; H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>  $\rightarrow$  2H<sup>+</sup> + SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>

$$\text{à } 9.8 \text{ g } \dots\dots\dots X \text{ ég-g}$$

d'où  $X = 2 \times 9.8 / 98 = 0.2 \text{ ég-g}$

3/ Quelle est la normalité N et la quantité m en grammes d'acide sulfurique dans 150 ml de sa solution à 20.08% et de densité relative  $d_r = 1.140$  ?

20.08% : dans 100 g de solution de  $H_2SO_4$ , il y a 20.08 g de  $H_2SO_4$  pur (anhydre)

$$\begin{aligned} \dots\dots 100 / 1.140 &= 87.71 \text{ ml} \dots\dots\dots 20.08 \text{ g} \dots\dots\dots \\ &\text{dans 150 ml} \dots\dots\dots m \end{aligned}$$

$$\underline{m = 20.08 \times 150 / 87.71 = 34.34 \text{ g.}}$$

$$\begin{array}{l} 98 \text{ g de } H_2SO_4 \Rightarrow 2 \text{ éq-g} \\ 34.34 \text{ g} \dots\dots\dots X \text{ éq-g} \end{array} \left| \begin{array}{l} X = 2 \times 34.34 / 98 = 0.7 \text{ éq-g} \end{array} \right.$$

$$\begin{array}{l} \text{et } 0.7 \text{ éq-g dans 150 ml} \\ N \text{ éq-g} \dots\dots\dots 1000 \text{ ml} \end{array} \left| \begin{array}{l} N = 0.7 \times 1000 / 150 = 4.66 \text{ éq-g / L.} \end{array} \right.$$

4/ Quels sont les volumes  $V_1$  et  $V_2$  de 2 solutions  $S_1$  et  $S_2$  d'acide AH respectivement à X% (de densité  $d_{rX}$ ) et Y% (de densité  $d_{rY}$ ), qu'il faut mélanger pour préparer une solution  $S_3$  à Z% ?

**Solution** : on commence par chercher les rapports en poids (en masse)  $R_m$  et en volume  $R_v$  des 2 solutions, pour aboutir à la solution mélange  $S_3$ :

$$\begin{array}{l} \underline{\text{Sol. } S_1} : 100 \text{ g de solution de AH contient X g de AH pur (anhydre)} \\ \text{et } m_1 \text{ g} \dots\dots\dots \text{contient } M_1 \text{ g de AH pur} \end{array} \left| \Rightarrow M_1 = \frac{m_1 X}{100} \right.$$

$$\text{De même pour la solution } S_2 : M_2 = \frac{m_2 Y}{100}$$

$$\text{et } m_3 \text{ g} = (m_1 + m_2) \text{ g de solution } S_3 \text{ à Z\% (mélange) contient : } M_3 = \frac{m_3 Z}{100} = \frac{(m_1 + m_2) Z}{100}$$

$$\text{Comme il y a autant d'acide au début qu'à la fin, on a alors : } \frac{m_1 X}{100} + \frac{m_2 Y}{100} = \frac{(m_1 + m_2) Z}{100}$$

$$\text{ou : } m_1 X + m_2 Y = m_1 Z + m_2 Z, \text{ soit : } m_1 (X - Z) = m_2 (Z - Y) \Rightarrow \frac{m_1}{m_2} = \frac{(Z - Y)}{(X - Z)}$$

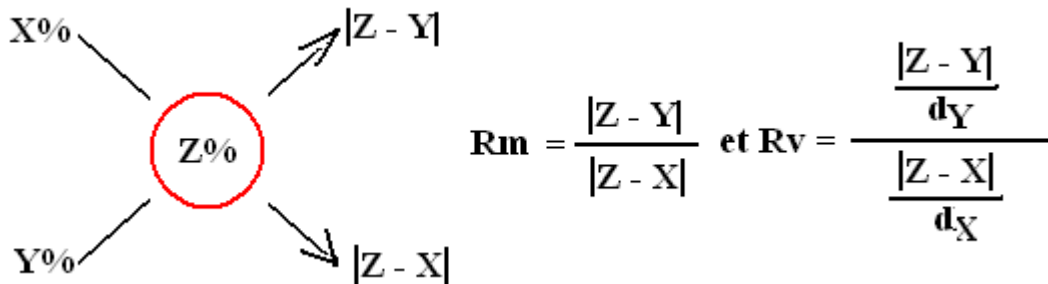
Ce rapport de masse :  $R_m = \frac{(Z - Y)}{(X - Z)}$  exprime, que pour (Z - Y) unités de masse de la solution à X%,

il faut prendre (X - Z) unités de masse de la solution à Y%, pour obtenir une solution à Z%.

A partir de  $R_m$ , on passe au rapport de volumes  $R_v$ , en utilisant les densités relatives :

$$R_v = \frac{\frac{(Z - Y)}{d_X}}{\frac{(X - Z)}{d_Y}} : \text{pour } (Z - Y) / dx \text{ unités de volumes de } S_1, \text{ il faut } (X - Z) / dy \text{ unités de volumes de } S_2.$$

### PROCEDE GRAPHIQUE D'ETABLISSEMENT DE Rm et Rv

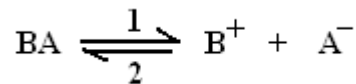


**N.B :** Le numérateur dans les rapports porte sur la solution X%

Si l'une des solutions à mélanger est de l'eau, alors le pourcentage en question est égale à 0%.

### III-2/ ETUDE QUANTITATIVE DES EQUILIBRES EN SOLUTION

Soit une solution d'un électrolyte BA, partiellement ionisé et de concentration molaire c dans le solvant ; c'est une réaction équilibrée représenté par :



A l'équilibre, les concentrations des espèces BA, B<sup>+</sup> et A<sup>-</sup> restent constantes à température donnée.

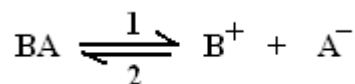
III-2-1/ LOI D'ACTION DE MASSE :  $K = [B^+] [A^-] / [BA]$

K : cte d'équilibre ou de dissociation n'est fonction que de la température, [B<sup>+</sup>], [A<sup>-</sup>] et [BA] représentent les molarités des espèces chimiques BA, A<sup>-</sup> et B<sup>+</sup>

On définit  $pK = -\log K$

### III-2-2/ DEGRE DE DISSOCIATION

Dissolvons c moles de BA dans un volume d'eau tel que le volume final égale 1 litre ; BA s'ionise partiellement :



$$\begin{array}{l} t = 0 : \quad c \qquad \qquad 0 \qquad 0 \\ \text{téq} : \quad c - x \qquad \qquad x \qquad x \end{array}$$

x est une partie de c => il existe  $\alpha$ ,  $0 < \alpha < 1$  tel que :  $x = \alpha c$  ; et par suite la loi d'action de masse s'écrit :  $K = [B^+] [A^-] / [BA] = c^2 \alpha^2 / c(1 - \alpha)$

$$K = \frac{c \alpha^2}{1 - \alpha}$$

$\alpha$  est appelé le degré de dissociation ou degré d'ionisation ou coefficient d'ionisation.

Cette expression de la loi d'action de masse est appelée loi de dilution d'Ostwald.

$K = f(\text{température})$ , l'expression ci-dessus montre que  $\alpha$  croît quand la concentration diminue.

$\alpha$  est utilisé souvent sous forme de pourcentage.

Exemples : variation de  $\alpha$  dans l'eau en fonction de  $c$  à 25 °C :

	$c$	$\alpha$
CH <sub>3</sub> COOH	1 M	0.004
	0.1 M	0.013
	0.001 M	0.043
	0.0001 M	0.75

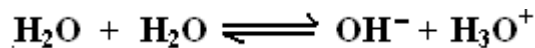
En général, pour un électrolyte A<sub>a</sub>B<sub>b</sub> qui se dissocie selon :



la loi d'Ostwald s'écrit : 
$$K = \frac{[A^{b+}]^a [B^{a-}]^b}{[A_a B_b]}$$

### III-2-3/ LA DISSOCIATION DE L'EAU

L'eau même très pure conduit encore très faiblement le courant électrique : il y a donc des ions dans l'eau pure provenant d'une auto-dissociation c'est-à-dire :



La loi d'action de masse pour cet équilibre s'écrit :  $K = [OH^-] [H_3O^+] / [H_2O]^2$

$$K = 3.24 \times 10^{-18} \text{ à } 25 \text{ °C}$$

La masse d'un litre d'eau à 25 °C est de 997 g ; et par suite  $[H_2O] = 997 / 18 = 55.4$

On a donc :

$$[OH^-] [H_3O^+] = K \times [H_2O]^2 = K \times (55.4)^2 = 3.24 \times 10^{-18} \times (55.4)^2 = 10^{-14} = K_e$$

$K_e = f(t^\circ)$  est le produit ionique de l'eau est égale à  $10^{-14}$  à 25 °C.

Dans toute solution aqueuse, le produit  $[OH^-] [H_3O^+]$  reste constant à température donnée ; dans l'eau pur, on a :  $[OH^-] = [H_3O^+] = 10^{-7}$

Toutes les solution où  $[OH^-] = [H_3O^+] = K_e^{1/2}$  sont dites neutres

OH<sup>-</sup> : hydroxyde et H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> : hydronium

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

Si  $[H_3O^+] < [OH^-]$  : solution basique

Pratiquement, on exprime la teneur d'une solution en ions hydronium par une fonction de la concentration , le pH.

$$pH = - \text{Log } [H_3O^+] \text{ et } pOH = - \text{Log } [OH^-]$$

$$[\text{OH}^-][\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-14} \Rightarrow \underline{\text{pH} + \text{pOH} = 14 \text{ à } 25^\circ\text{C}}$$

Solution acide :  $\text{pH} > 7$

Solution basique :  $\text{pH} < 7$

Solution neutre :  $\text{pH} = 7$

#### IV / ACIDES ET BASES – ASPECT THEORIQUE

##### IV-1/ Introduction

##### Théorie d'Arrhénius

Un acide est une substance qui, en solution aqueuse, se dissocie en un ou plusieurs ions  $\text{H}^+$  et un anion.

Une base est une substance qui, en solution aqueuse, se dissocie en un ou plusieurs ions hydroxydes  $\text{OH}^-$  et un cation.

Exemples :  $\text{HCl (gaz)} \rightleftharpoons \text{Cl}^- (\text{aq.}) + \text{H}^+ (\text{aq.})$



Le caractère acide est attribué à l'ion  $\text{H}^+$ .

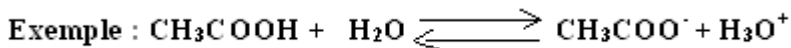
Le caractère basique est attribué à l'ion  $\text{OH}^-$ .

Cette théorie présente certains inconvénients, entre autres : limitée aux solutions aqueuses, alors que dans d'autres solvants autres que l'eau, on observe des réactions acido-basiques.

##### IV-2/ Théorie de Brosted et Lowry

- Un acide est une espèce chimique susceptible de donner un proton.

- Une base .....d'accepter un proton.



$\text{CH}_3\text{COOH}$  qui donne un proton à l'eau, est un acide.

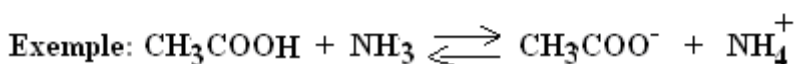
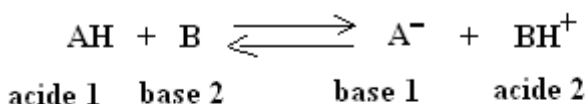
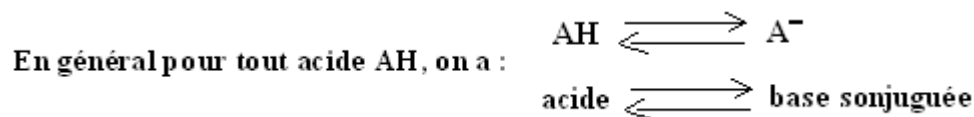
$\text{H}_2\text{O}$  qui accepte de proton, est une base.

$\text{H}_3\text{O}^+$  qui donne un proton à l'acétate ( $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ), est un acide.

$\text{CH}_3\text{COO}^-$  qui accepte ce proton, est une base.

On a les couples acido-basiques : ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ) et ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$ )

Dans chaque couple, chaque terme est le conjugué de l'autre.



Exemples d'acides et bases conjugués :

	- H <sup>+</sup>	
Acide	à	base conjuguée
	+ H <sup>+</sup>	
Acide conjugué	B	base
HCl		Cl <sup>-</sup>
HClO <sub>4</sub>		ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>
H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>		H <sub>2</sub> O
H <sub>2</sub> O		OH <sup>-</sup>
NH <sub>3</sub>		NH <sub>2</sub> <sup>-</sup>

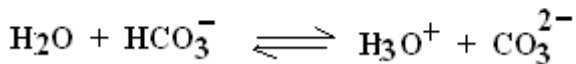
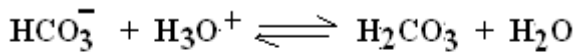
### LES AMPHOLYTES

Substances à la fois acides et basiques ; l'eau en est une :

HCl + H<sub>2</sub>O à H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> + Cl<sup>-</sup> ; H<sub>2</sub>O accepte H<sup>+</sup> de HCl, alors il joue le rôle d'une base

NH<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O ⇌ NH<sub>4</sub><sup>+</sup> + OH<sup>-</sup> ; H<sub>2</sub>O cède H<sup>+</sup> à NH<sub>3</sub>, il joue le rôle d'un acide

L'ion carbonate : HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> est également un ampholyte :

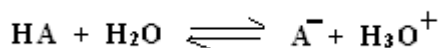


### IV-3/ FORCE DES ACIDES ET DES BASES

La force d'un acide est sa tendance à céder un proton.

La force d'une base est sa tendance à capter un proton.

Quantitativement on a pour un acide HA et une base B en solution aqueuse :



Loi d'action de masse :  $K = [\text{H}_3\text{O}^+] [\text{A}^-] / [\text{HA}] [\text{H}_2\text{O}]$

$[\text{H}_2\text{O}] \sim \text{Cte}$  (solution diluée) ; alors :  $K [\text{H}_2\text{O}] = K_a$

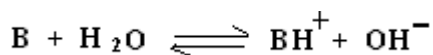
Il vient :  $[\text{H}_3\text{O}^+] [\text{A}^-] / [\text{HA}] = K_a$  ;  $K_a$  Cte d'acidité = f (température).

Ainsi l'acide est d'autant plus fort que  $K_a$  est plus élevé

Commodément, on utilise :  $\text{p}K_a = - \text{Log } K_a$

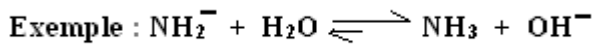
Un acide est donc d'autant plus fort que son  $K_a$  est plus élevé ou que son  $\text{p}K_a$  est plus faible.

Pour la base B, on a :



$[\text{BH}^+] [\text{OH}^-] / [\text{B}] = K_b$ , et  $\text{p}K_b = - \text{Log } K_b$

La base B est d'autant plus forte que  $K_b$  sera plus élevé et que le  $\text{p}K_b$  sera plus faible.



L'équilibre est déplacé vers la droite ;  $\text{NH}_2^-$  est une base très forte ( $\alpha \sim 1$ )

- Acide fort :  $(\text{pK} < 0)$
- Acide moyen :  $0 < \text{pK} < 4$
- Acide moyennement faible :  $4 < \text{pK} < 7$
- Acide faible :  $\text{pK} > 7$

#### RELATION ENTRE LA FORCE D'UN ACIDE ET CELLE DE SA BASE CONJUGUEE :

Pour un acide HA :  $[\text{H}_3\text{O}^+] [\text{A}^-] / [\text{HA}] = \text{K}_a$

Et pour sa base conjuguée  $\text{A}^-$ , on a :  $\text{A}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HA} + \text{OH}^-$

$[\text{HA}] [\text{OH}^-] / [\text{A}^-] = \text{K}_b$

Le produit  $\text{K}_a \cdot \text{K}_b$  est égal à :

$\text{K}_a \cdot \text{K}_b = [\text{H}_3\text{O}^+] [\text{A}^-] [\text{HA}] [\text{OH}^-] / [\text{A}^-] [\text{HA}] = [\text{H}_3\text{O}^+] [\text{OH}^-] = \text{K}_e = 10^{-14}$  à 25 °C.

$\text{pK}_a + \text{pK}_b = 14$  (dans l'eau à 25 °C)

Ainsi un acide est d'autant plus fort que sa base conjuguée est plus faible.

#### HYDROLYSE :

L'hydrolyse est la réaction avec un excès d'eau d'un acide ou d'une base faible (cas de  $\text{BH}^+$ ,  $\text{A}^-$  et les sels de certains cations métalliques :  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{CN}^-$ , ...)

#### IV-4/ ACIDES ET BASES DE LEWIS

Certaines réactions à caractère acido-basique, ne font pas intervenir des protons, d'où selon Lewis :

Un acide est une substance susceptible de se fixer sur une base par liaison covalente semi-polaire.

Un acide de Lewis aura donc une lacune électronique (charges positives ou orbitales vides) ;  
exemples :  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{BF}_3$ ,  $\text{AlCl}_3$ , ...

Une base de Lewis est une substance possédant un doublet libre qui permet la création d'une liaison de covalence semi-polaire ; exemples :  $\text{H}_2\ddot{\text{O}}:$ ,  $:\text{NH}_3$ ,  $\text{CH}_3 - \ddot{\text{O}} - \text{CH}_3$ , tous les anions ...

#### V/ ACIDES ET BASES EN SOLUTION AQUEUSE – APPLICATION PRATIQUES

- Acide fort :  $(\text{pK} < 0)$
- Acide moyen :  $0 < \text{pK} < 4$
- Acide moyennement faible :  $4 < \text{pK} < 7$
- Acide faible :  $\text{pK} > 7$

V-1/ Calcul du pH des solutions aqueuses.

Le pH de toute solution s'exprime comme :  $\text{pH} = -\text{Log} [\text{H}_3\text{O}^+]$ , Où :  $[\text{H}_3\text{O}^+] = c$ , exprime la normalité de la solution.

a/ pH D'UN ACIDE FORT (totalement ionisé en solution aqueuse) :  $\text{pH} = -\text{Log} [\text{H}_3\text{O}^+] = -\text{Log } c$ .

Exemple : pour une solution de  $\text{HNO}_3$  à 0.25 M,  $\text{pH} = -\text{Log } 0.25 = 0.60$

b/ PH D'UNE BASE FORTE :

Si  $c$  est le nombre d'éq-g, on a :  $[\text{OH}^-] = c$  et comme :  $[\text{H}_3\text{O}^+] [\text{OH}^-] = K_e = 10^{-14}$  on tire :

$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-14} / c$  et  $\text{pH} = -\text{Log} [\text{H}_3\text{O}^+] = -\text{Log } 10^{-14} / c = 14 + \text{Log } c$

$\text{pH} = 14 + \text{Log } c$

Exemple : le pH d'une solution  $2 \times 10^{-3}$  M de baryte ( $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ) est :

1 mole de  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  donne 2 éq-g de base  $\text{OH}^-$  ;  $c = 4 \times 10^{-3}$  et par suite  $\text{pH} = 14 + \text{Log } 4 \times 10^{-3} = 11.60$ .

c/ PH D'UNE SOLUTION D'ACIDE PARTIELLEMENT IONISE



t = 0            c                            0        0

téq.            c -  $\alpha c$                              $\alpha c$      $\alpha c$

Loi d'action de masse :  $K_a = [\text{H}_3\text{O}^+] [\text{A}^-] / [\text{HA}] = c \alpha^2 / (1 - \alpha)$

2 cas :

1°/ HA très peu dissocié : (acide faible ou très faible et  $\alpha \ll 1$ ) ; on peut alors écrire :  $K_a \sim c \alpha^2$

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_a}{c}}$$

$$\text{Or } [\text{H}_3\text{O}^+] = c \alpha = c \sqrt{\frac{K_a}{c}} = \sqrt{K_a \cdot c}$$

$$\text{pH} = -\text{Log} [\text{H}_3\text{O}^+] = -\text{Log} \sqrt{K_a \cdot c} = -\text{Log} (K_a \cdot c)^{1/2} = -1/2 \text{Log } K_a + 1/2 \text{Log } c$$

$\text{pK}_a = -\text{Log } K_a$ , on obtient :  $\text{pH} = 1/2 \text{pK}_a - 1/2 \text{Log } c$

2°/ HA suffisamment dissocié et  $\alpha$  n'est plus négligeable devant 1.

Dans ce cas on tire  $\alpha$  de l'équation du 2<sup>ème</sup> degré :  $c \alpha^2 / (1 - \alpha) = K_a$ , d'est à dire :

$c \alpha^2 + K_a \alpha - K_a = 0$ , une seule racine convient puisque  $0 < \alpha < 1$  ; comme  $[\text{H}_3\text{O}^+] = \alpha c$ , alors :

$\text{pH} = -\text{Log} [\text{H}_3\text{O}^+] = -\text{Log } \alpha c$

Exemple : calcul du pH d'une solution 0.05 M d'acide iodique  $\text{HIO}_3$  dont le  $\text{pK}_a = 0.80$

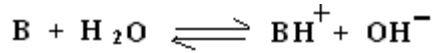
$\text{pK}_a = 0.80$  :  $\text{HIO}_3$  acide moyen et  $K_a = 10^{-\text{pK}_a} = 0.16$ .

$0.05 \alpha^2 + 0.16 \alpha - 0.16 = 0$  ou :  $5 \alpha^2 + 16 \alpha - 16 = 0 \Rightarrow \alpha_1 = -4$  et  $\alpha_2 = 4/5 = 0.8$ .

$\alpha_2$  est la racine qui convient, et  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 0.05 \times 0.8 = 0.04$  ;  $\text{pH} = -\text{Log } 0.04 = 1.40$

L'application de la formule  $\text{pH} = 1/2 \text{pK}_a - 1/2 \text{Log } c$ , donnerait  $\text{pH} = 1.05$  (valeur erronée).

#### d/ pH D'UNE SOLUTION DE BASE PARTIELLEMENT IONISEE



t = 0            c                            0            0

téq            c -  $\alpha c$                              $\alpha c$              $\alpha c$

$$K_b = [\text{BH}^+] [\text{OH}^-] / [\text{B}] = c \alpha^2 / (1 - \alpha)$$

Si B peu ionisée ( $\alpha \ll 1$ ), alors :  $K_b = c \alpha^2$ ,  $\alpha = (K_b/c)^{1/2}$  et  $[\text{OH}^-] = c \alpha = (c K_b)^{1/2}$

$$\text{pOH} = -\text{Log} [\text{OH}^-] = -\text{Log} (c K_b)^{1/2} = 1/2 \text{pK}_b - 1/2 \text{Log } c$$

Comme  $\text{pOH} = 14 - \text{pH}$  et  $\text{pK}_b = 14 - \text{pK}_a$ , alors :

$$\underline{\underline{\text{pH} = 7 + 1/2 \text{pK}_a + 1/2 \text{Log } c}}$$

**Exemple** : pH ? d'une solution 0. M d'acétate de sodium ( $\text{CH}_3\text{COONa}$ )

$$\text{pK}_a (\text{CH}_3\text{COONa}) = 4.75 ; \text{pH} = 7 + 1/2 \times 4.75 + 1/2 \text{Log } 0.5 = 9.23.$$

#### e/ pH D'UNE SOLUTION D'UN MELANGE D'ACIDE FAIBLE ET DE SA BASE CONJUGUEE

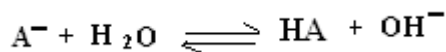
- pH d'une solution d'acide faible et son sel :

Acide HA faible et son sel  $\text{M}^+\text{A}^-$  de concentrations respectives : c et c' mole / litre.

- Ionisation de HA :



- Hydrolyse de  $\text{A}^-$  :



Il faut calculer  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  en passant par une équation du 3ème degré, difficile à résoudre. On fait alors des approximations :

La présence de  $\text{A}^-$  fait reculer l'ionisation de l'acide HA et la présence de HA fait reculer l'hydrolyse de  $\text{A}^-$ , aussi, on peut dire que :

$$[\text{HA}] \sim c \text{ et } [\text{A}^-] \sim c'$$

$$\text{Loi d'action de masse : } K_a = [\text{H}_3\text{O}^+] [\text{A}^-] / [\text{HA}] \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = K_a [\text{HA}] / [\text{A}^-] = K_a c / c'$$

$$\text{pH} = -\text{Log } K_a c / c' = \text{pK}_a + \text{Log } c' / c = \underline{\underline{\text{pK}_a + \text{Log} [\text{base}] / [\text{acide}]}}$$

**Exemple** : quel est le pH d'une solution 0.30 M de  $\text{CH}_3\text{COOH}$  et 0.50 M d'acétate de sodium ( $\text{CH}_3\text{COONa}$ ) ?

$$\text{pH} = 4.75 + \text{Log } 0.50 / 0.30 = 4.96$$

Dans le cas d'une base faible B, de concentration c, et de son sel BH<sup>+</sup>, de concentration c', on suppose que [B] ~ c et [BH<sup>+</sup>] ~ c', c'est-à-dire que B et BH<sup>+</sup> sont peu ionisés :

$K_b = \frac{[\text{BH}^+][\text{OH}^-]}{[\text{B}]}$  et comme  $K_b = K_e / K_a$  et  $[\text{OH}^-] = K_e / [\text{H}_3\text{O}^+]$ , on a :

$K_e / K_a = c' K_e / c [\text{H}_3\text{O}^+] \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = K_a c' / c$

et :  $\text{pH} = \text{p}K_a + \text{Log } c / c' = \text{p}K_a + \text{Log } [\text{base}] / [\text{acide}]$

**Exemple :** quel est le pH d'une solution 0.20 M en ammoniacque et 0.50 M en chlorure d'ammonium (NH<sub>4</sub>Cl) ?

$\text{pH} = 9.25 + \text{Log } 0.20 / 0.50 = 8.85$

**Résolution exacte de l'un des pH précédents :**

Pour la résolution des problèmes précédents, on a fait des approximations que nous allons justifier :

Prenons le cas de l'acide faible HA :

- Loi d'action de masse :  $K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$  (1)
- Ionisation de l'eau :  $K_e = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$  (2)
- Conservation de matière :  $[\text{HA}] + [\text{A}^-] = c$  (3)
- Electroneutralite :  $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{A}^-] + [\text{OH}^-]$  (4)

L'inconnue à calculer est [H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>] ; des équations (1), (2), (3) et (4) on trouve une équation du 3<sup>ème</sup> degré en [H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>] :  $K_a = \frac{([\text{H}_3\text{O}^+] - K_e / [\text{H}_3\text{O}^+][\text{H}_3\text{O}^+])}{c - [\text{H}_3\text{O}^+] + K_e / [\text{H}_3\text{O}^+]}$  (5)

Qua l'on devrait résoudre exactement si aucune simplification n'apparaissait possible. En fait on peut le plus souvent négliger  $K_e / [\text{H}_3\text{O}^+]$  devant [H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>], (si [H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>] = 10<sup>-4</sup> .... )

Alors (5) s'écrit :  $K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{c - [\text{H}_3\text{O}^+]}$  ou encore :  $[\text{H}_3\text{O}^+]^2 + K_a[\text{H}_3\text{O}^+] - cK_a = 0$  (6)

Equation du 2<sup>ème</sup> degré.

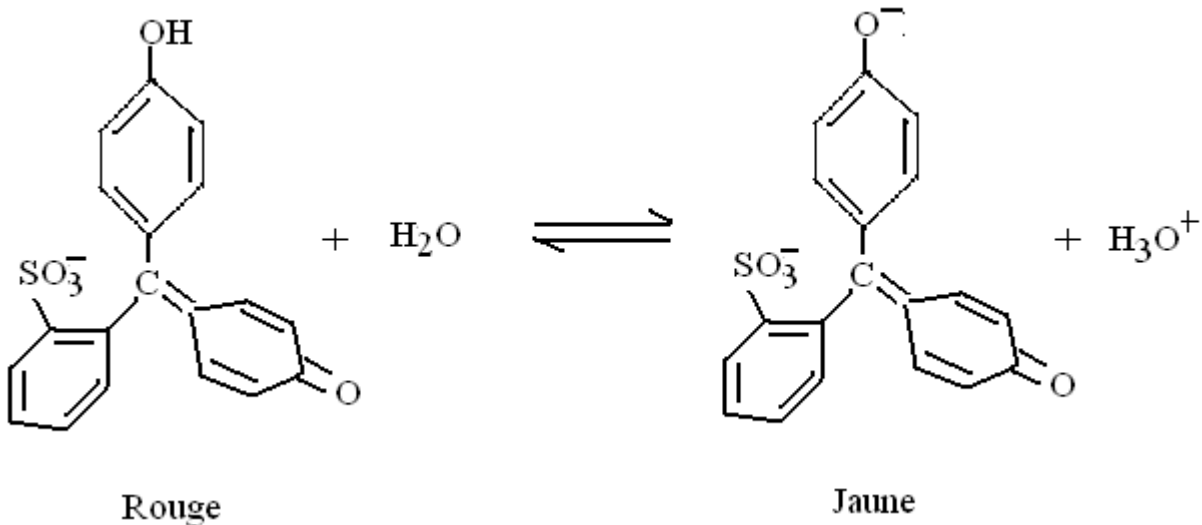
Elle se simplifie encore si  $[\text{H}_3\text{O}^+] \ll c \Rightarrow (\text{HA}) \sim c$ . On a alors :  $[\text{H}_3\text{O}^+] = (cK_a)^{1/2}$

**N.B :** la relation  $\text{pH} = \text{p}K_a + \text{Log } [\text{base}] / [\text{acide}]$  permet de calculer le pH des solutions tampons.

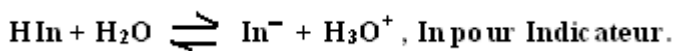
## V-2/ INDICATEURS COLORES

Un indicateur coloré est une substance organique dont la couleur en ions H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> dépend du milieu dans lequel elle se trouve. Cet indicateur est un acide faible de couleur différente de sa base conjuguée.

Exemple d'indicateur coloré : le rouge de phénol :



Ionisation qui s'écrit :



HIn : forme acide, rouge, du rouge de phénol et In<sup>-</sup> : forme basique, jaune.

Ki = Cte d'acidité de l'indicateur =  $\frac{[\text{In}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HIn}]}$  ou  $\frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} = \text{Ki} / [\text{H}_3\text{O}^+]$

La coloration dépend du rapport  $[\text{In}^-] / [\text{HIn}]$ , donc de  $[\text{H}_3\text{O}^+]$ .

En milieu acide,  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  élevée,  $[\text{HIn}] \gg [\text{In}^-]$  et on observe la couleur « acide » de l'indicateur et en milieu basique  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  faible,  $[\text{In}^-] \gg [\text{HIn}]$  et on observe la couleur « basique » de l'indicateur.

Quand  $[\text{H}_3\text{O}^+] = \text{Ki} \Rightarrow \text{pH de la solution} = \text{pKi}$ , on a :  $[\text{In}^-] = [\text{HIn}]$  et la solution a une teinte intermédiaire : « teinte sensible » de l'indicateur.

## V-2/ SOLUTIONS TAMPONS

Une solution tampon est une solution qui a la propriété de résister aux variations de pH quand on lui ajoute des substances qui produisent ou consomment des ions hydronium ou lorsqu'on la dilue.

On obtient de telles solutions par des mélanges d'acides faibles et de leurs bases conjuguées.

Si des  $\text{H}_3\text{O}^+$  sont produits, ils réagissent avec la base et accroissent la quantité d'acide conjugué ; au contraire, si des  $\text{H}_3\text{O}^+$  sont consommés, l'acide se dissocie pour compenser la disparition des  $\text{H}_3\text{O}^+$ .

Le résultat final est une légère variation du pH.

Exemple :

1°/ ajoutons 0.1 mole de HCl à un litre d'eau pure.

2°/ .....à une solution 1M en acide acétique et 1 M en acétate de sodium.

- Eau pure : pH initial = 7

Après addition de HCl, la solution contient 0.1 mole de  $\text{H}_3\text{O}^+$  et son pH est de 1 ; le pHa donc varié de 6 unités.

- Solution de  $\text{CH}_3\text{CCOH} + \text{CH}_3\text{COO}^-\text{Na}^+$

$\text{pH initial} = \text{pK}_a + \text{Log} [\text{base}] / [\text{acide}] = 4.75 + \text{Log} 1/1 = 4.75$

L'acide (HCl) ajouté réagit avec la base  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  et redonne l'acide non dissocié  $\text{CH}_3\text{CCOH}$ .

$[\text{base}] = 1 - 0.1 = 0.9$

$[\text{acide}] = 1 + 0.1 = 1.1$  et le nouveau pH est :  $\text{pH} = 4.75 + \text{Log} 0.9 / 1.1 = 4.75 - 0.09 = 4.66$

Le pH n'aura varié que de 0.09 unité =  $4.75 - 4.66$ .

On veut réaliser une solution tampon de pH égale à 4.26 en utilisant l'acide acétique et l'acétate de sodium. On calcule :

$\text{Log} [\text{base}] / [\text{acide}] = 4.26 - \text{pK}_a = 4.26 - 4.75 = -0.49 \Rightarrow [\text{base}] / [\text{acide}] = 10^{-0.49} = 0.234$

On aura le pH désiré en dissolvant 1 mole de  $\text{CH}_3\text{COOH}$  et 0.324 mole de  $\text{CH}_3\text{COONa}$  dans un litre d'eau.

Mais on aurait pu dissoudre ces mêmes quantités dans un volume V quelconque d'eau, le pH

obtenu aurait été le même : 
$$\frac{[\text{base}]}{[\text{acide}]} = \frac{\frac{0.324}{V}}{\frac{1}{V}} = 0.324$$

Par contre le pouvoir tampon aurait varié ; le pouvoir tampon est le rapport :  $\beta = \text{dc} / \text{dpH}$ , où dpH est la variation de pH suite à une addition d'une quantité dc d'acide fort (ou de base forte).

$\beta$  varie avec la concentration totale de l'acide et de sa base conjuguée, il augmente avec cette concentration :

On a vu que l'addition de 0.1 mole de HCl à un litre d'une solution molaire de  $\text{CH}_3\text{COOH}$  et  $\text{CH}_3\text{COONa}$ , fait varier le pH de 0.09 unité.

Le pouvoir tampon  $\beta_1$  de cette solution est donc :  $0.10 / 0.09 = 1.11$ .

Ajouton maintenant 0.1 mole de HCl à une solution 0.2 molaire en  $\text{CH}_3\text{COOH}$  et en  $\text{CH}_3\text{CCONa}$ .

Le pH initial est toujours 4.75.

La concentration en acide, après addition de HCl, est de :  $0.2 + 0.1 = 0.3$  ; celle de la base est :

$0.2 - 0.1 = 0.1$ .

Le nouveau pH est donc :  $4.75 + \text{Log} 0.1 / 0.3 = 4.27$

La variation de pH est cette fois de :  $\text{dpH} = 4.75 - 4.27 = 0.48$  unité et le pouvoir tampon devient :

$\beta_2 0.10 / 0.48 = 0.21$ , soit 5 fois moins élevé que le précédent.

Pour des solutions tampons à pHbasique, on fait un mélange d'une base faible et de son acide conjugué : ( solution équimolaire de  $\text{NH}_4\text{OH}$  et  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ).

Le pH du sang des mammifères est maintenu constant avec une précision de 0.01 unité de pH grâce à plusieurs systèmes tampons :  $\text{HCO}_3^- / \text{H}_2\text{CO}_3$  et  $\text{H}_2\text{PO}_4^- / \text{HPO}_4^{2-}$

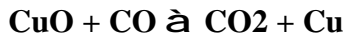
## VI/ OXYDO-REDUCTION

### VI-1/ Introduction et définitions

a/ L'oxydation est une fixation d'oxygène sur un corps ,

**Exemples** :  $\text{Mg} + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{MgO}$  ;  $\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$  ;  $\text{R-CH=O} + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{R-C(OH)=O}$  ;  $2\text{Fe} + \text{nO}_2 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3, \text{nH}_2\text{O} \dots$

Ou par des substances qui donnent l'oxygène et appelées oxydants, ex. CuO :



b/ L'inverse s'une oxydation s'appelle réduction (perte d'oxygène) :  $2\text{FeO}_3 \rightarrow 4\text{Fe} + 3\text{O}_2$

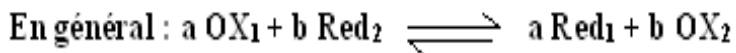
Fe : réducteur et FeO<sub>3</sub> : oxydant

Dans l'exemple :  $\text{CuO} + \text{CO} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{Cu}$ , CuO cède l'oxygène (c'est un oxydant) à CO qui le fixe (CO est le réducteur).

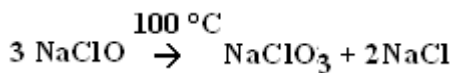
CuO, en cédant l'oxygène à CO, devient réduit en Cu : CuO (oxydant)  $\rightarrow$  Cu (réducteur).

Le réducteur CO accepte l'oxygène devient oxydé en CO<sub>2</sub>.

Il y a ainsi complémentarité entre l'oxydant et le réducteur : l'un donne et l'autre accepte ; il y a entre l'oxydant et le réducteur une réaction d'oxydo-réduction.



N.B : un même corps peut être en même temps l'oxydant et le réducteur :



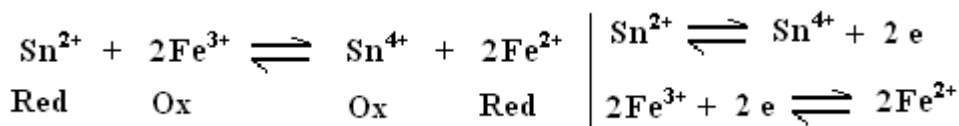
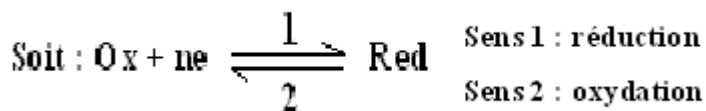
NaClO fixe O  $\Rightarrow$  NaClO réducteur

NaClO perd O  $\Rightarrow$  NaClO oxydant

O n dit que le corps a été dismuté et il s'agit d'une réaction de dismutation .

Il y a d'autres réactions d'oxydo-réduction qui ne font pas intervenir l'oxygène , d'où la définition plus générale :

- Une oxydation est une perte d'électrons
- Une réduction est un gain d'électrons



## VI-2/ NOMBRE D'OXYDATION ( DEGRE D'OXYDATION) : N.O

Un élément dans ses différentes combinaisons peut avoir différents états d'oxydation ; pour caractériser cet état d'oxydation, on donne à cet état un nombre, appelé nombre d'oxydation ou degré d'oxydation : N.O.

**Règles :**

- N.O d'un ion monoatomique est égale à sa charge ; ex : N.O (Fe<sup>2+</sup>) = + 2 ; N.O (Cl<sup>-</sup>) = - 1.

Il s'ensuit qu'une perte d'un électron (oxydation), augmente le N.O de 1 et qu'un gain d'un électron (réduction), diminue le N.O de 1.

- Le N.O 'un élément dans un corps simple (sodium, fer, oxygène, chlore, ...) est nul.
- L'oxygène dans toutes ses combinaisons a pour N.O égale à - 2 sauf dans F<sub>2</sub>O et H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> , où N.O = + 2 et - 1 respectivement.
- L'hydrogène dans toutes ses combinaisons a N.O = + 1, sauf dans les hydrures ( NaH, LiH,..) où N.O = - 1.

**Exemple : N.O de M dans (M<sub>x</sub>O<sub>y</sub>H<sub>z</sub>)<sup>n+</sup>**

Soit d le N.O de M :  $dx - 2y + z = + n \Rightarrow d = (n - z + 2y) / x$

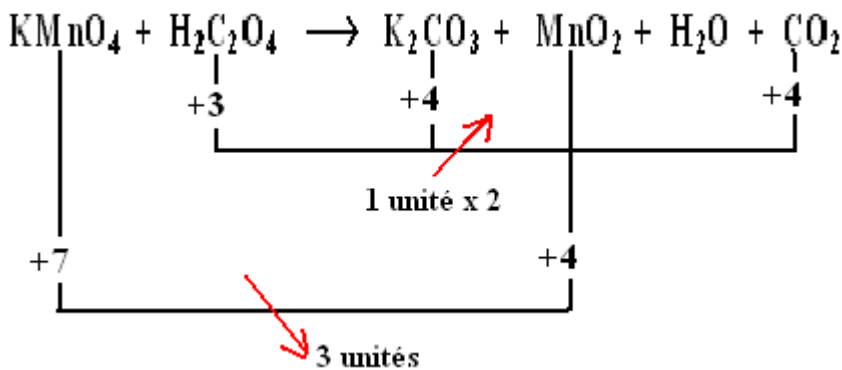
SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> ; x = N.O (S)                       $x - 2 \times 4 = - 2 \Rightarrow x = -2 + 8 = + 6$

**VI-3/ EQUILIBRAGE DES REACTIONS D'OXYDO-REDUCTION****2 METHODES :****1° METHODE DU N.O**

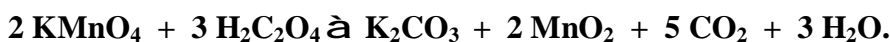
**Exemple 1 :** oxydation de H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> par KMnO<sub>4</sub> :



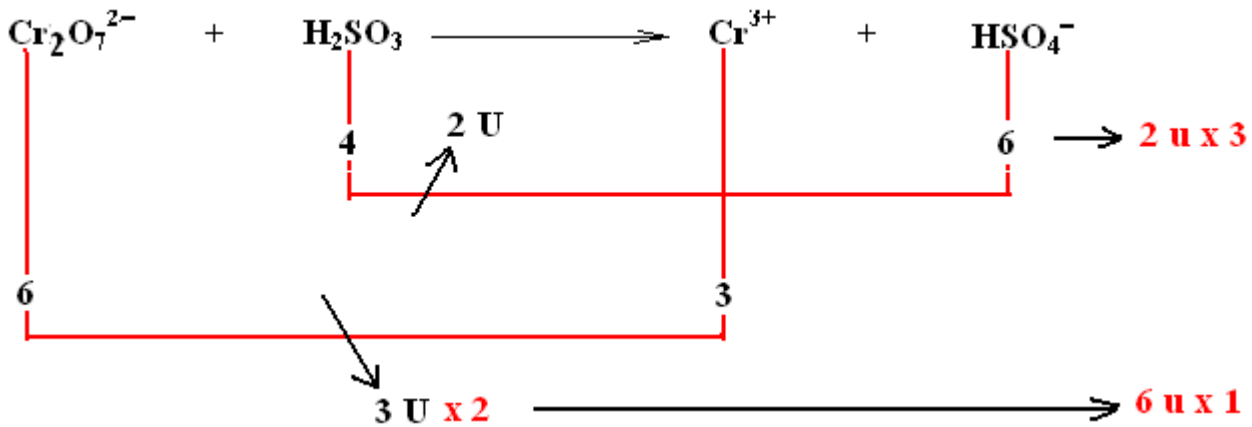
On procède comme suit :



Compensation : multiple commun = 6, soit : 2 unités x 3 et 3 unités x 2  $\Rightarrow$  2 KMnO<sub>4</sub> réagissent avec 3 H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, ce qui permet d'en déduire les coefficients dans le second membre, soit :

**Exemple 2 :**

Oxydation de H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> par Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> en milieu acide :



Soit :  $1 \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  réagit avec  $3 \text{H}_2\text{SO}_3 \Rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 3 \text{H}_2\text{SO}_3 + 5\text{H}^+ \rightarrow 2 \text{Cr}^{3+} + 3 \text{HSO}_4^- + 4 \text{H}_2\text{O}$

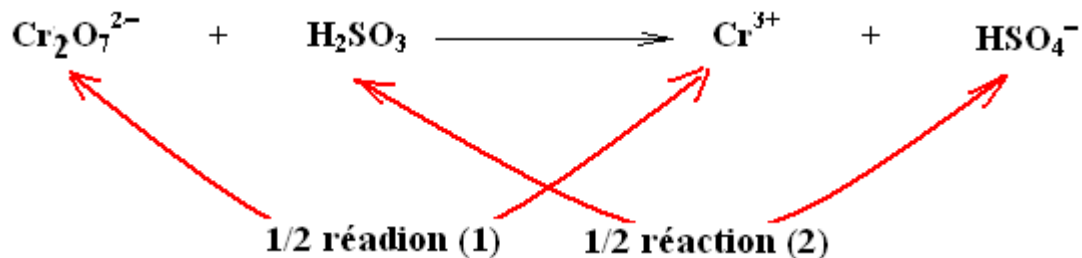
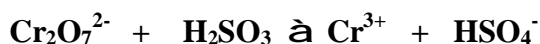
## 2°/ METHODE DES EQUATIONS PARTIELLES:

### a/ Réactions en milieu acide :

Règles :

- Sélectionner les 1/2 réactions
- Equilibrer en éléments autres que O et H.
- Equilibrer en O et H.
- Equilibrer en charges.
- Multiplier par n tel qu'on ait même nombre d'électrons en oxydation et en réduction.
- Additionner les 1/2 réactions.

**Exemple :** Oxydation de  $\text{H}_2\text{SO}_3$  par  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  en milieu acide :



**1ère 1/2 réaction :**  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$

- En élément Cr :  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} \rightarrow \text{Cr}^{3+} \Rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} \rightarrow 2 \text{Cr}^{3+}$
- en oxygène :  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} \rightarrow 2 \text{Cr}^{3+} + 7 \text{H}_2\text{O}$
- en hydrogène :  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14 \text{H}^+ \rightarrow 2 \text{Cr}^{3+} + 7 \text{H}_2\text{O}$

- en charges :  $\left. \begin{array}{l} \text{à gauche : } -2 + 14 = +12 \\ \text{à droite : } 2x(+3) = +6 \end{array} \right| \text{ alors ajouter 6 électrons à gauche :}$



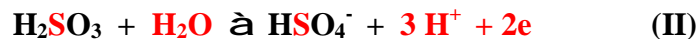
2ème 1/2 réaction :  $\text{H}_2\text{SO}_3 \rightarrow \text{HSO}_4^-$

- En élément S :  $\text{H}_2\text{SO}_3 \rightarrow \text{HSO}_4^-$

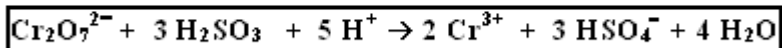
- en oxygène :  $\text{H}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HSO}_4^-$

- en hydrogène :  $\text{H}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HSO}_4^- + 3\text{H}^+$

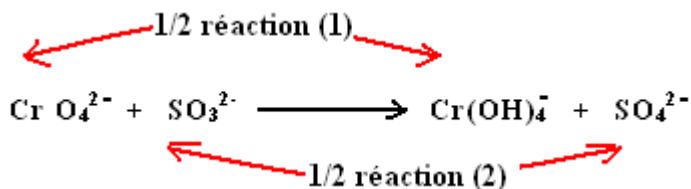
- en charges :  $\left. \begin{array}{l} \text{à gauche : } 0 \\ \text{à droite : } -1 + 3 = +2 \end{array} \right| \text{ alors ajouter 2 électrons à droite :}$



- Compensation et bilan (I) x 1 + (II) x 3 :



b/ Réaction en milieu basique (OH<sup>-</sup>) :



1ère 1/2 réaction :  $\text{CrO}_4^{2-} \rightarrow \text{Cr(OH)}_4^-$

- En élément Cr :  $\text{CrO}_4^{2-} \rightarrow \text{Cr(OH)}_4^-$

- milieu basique (OH<sup>-</sup>) : Soit n OH<sup>-</sup> et n' H<sub>2</sub>O à ajouter l'un à gauche, l'autre à droite :



On a alors :  $\left. \begin{array}{l} \text{par rapport à O : } 4 + n = 4 + n' \\ \text{à H : } n = 4 + 2n' \end{array} \right| \Rightarrow n = -4 \text{ et } n' = -4, \text{ il faut donc inverser:}$



- charges :  $\left. \begin{array}{l} \text{à gauche : } -2 \\ \text{à droite : } -1 - 4 = -5 \end{array} \right| \Rightarrow \text{on ajoute 3 électrons à droite}$



2ème 1/2 réaction :  $\text{SO}_3^{2-} \rightarrow \text{SO}_4^{2-}$



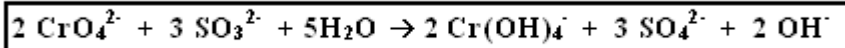
O/ :  $3 + n = 4 + n' \quad \left| \quad n' = 1 \right.$   
 H/ :  $n = 2n' \quad \left| \quad \Rightarrow \quad n = 2 \right.$



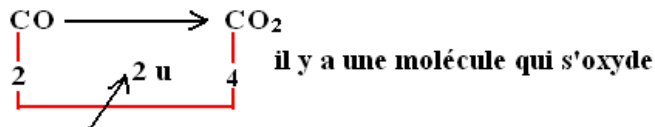
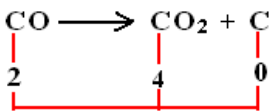
- charges :  $\left. \begin{array}{l} \text{à gauche : } -4 \\ \text{à droite : } -2 \end{array} \right| \Rightarrow \text{on ajoute 2 électrons à droite}$



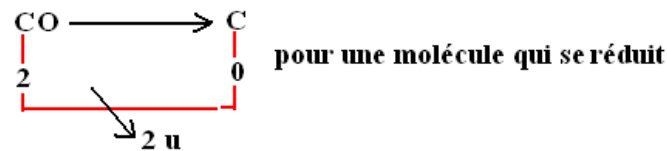
Bilan : (I)x2 + (II)x3 donne:



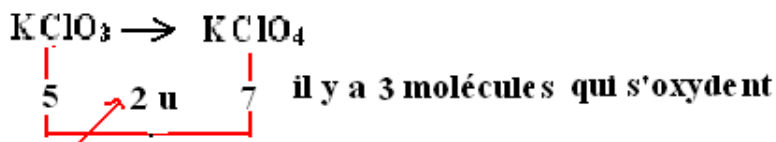
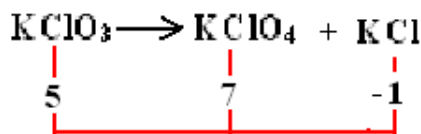
**Remarque:** Lorsqu'un élément subit à la fois une oxydation et une réduction, on dit qu'il se **dismute**, exemple :



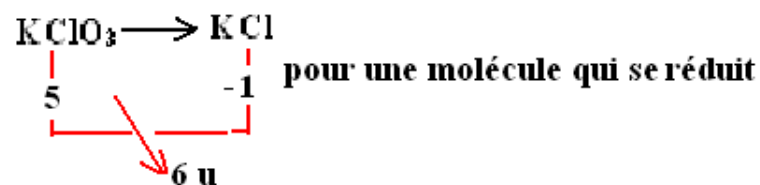
soit au total 2 molécules de CO:  $\boxed{2 \text{CO} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{C}}$



Autre exemple : dismutation de  $\text{KClO}_3$  :



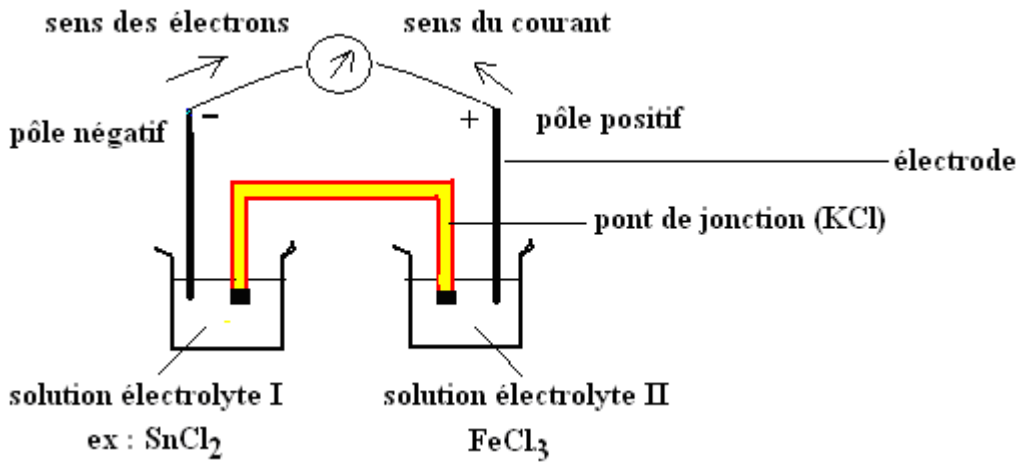
soit au total 4 molécules de  $\text{KClO}_3$  :



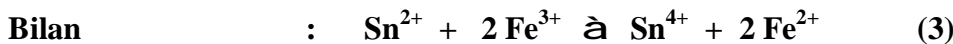
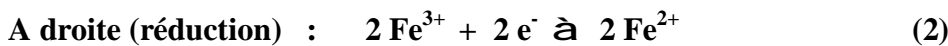
#### VI-4/ FONCTIONNEMENT D'UNE PILE à OXYDO-REDUCTION

Les réactions entre oxydants et réducteurs en solution aqueuse, se font par échange d'électrons ; cet échange peut se faire de deux façons :

- chimiquement : Ox + Red
- par pile :



**Réactions d'électrode :**



#### VI-5/ F.E.M d'une pile

**Convention :** l'électrode négative à gauche, l'électrode positive à droite, telle que le sens des électrons dans le circuit extérieur va toujours de gauche à droite.

Si  $E_D$  et  $E_G$  sont les potentiels respectifs des deux électrodes, on montre que la f.é.m de la pile a pour valeur :  $E = E_D - E_G$

Ainsi, le processus à gauche est une oxydation et à droite, une réduction.

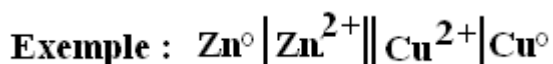
Représentation de la pile DANIEL :



**M : électrode**

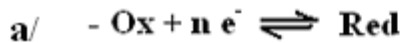
| jonction entre électrode et solution

|| jonction entre deux électrodes



#### VI-6/ VALEURS DU POTENTIEL DE REDUCTION

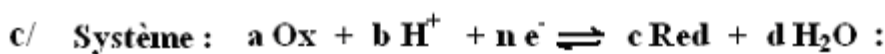
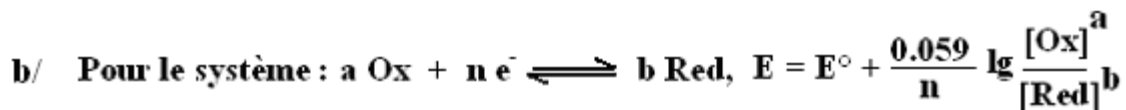
**Potentiels de réduction de différents systèmes Rédox :**



$$E = E^\circ + \frac{0.059}{n} \lg \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]}$$

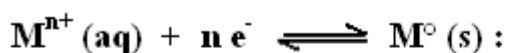
formule de Nernst à 25 °C

$E^\circ$  étant le potentiel normal d'électrode, lorsque  $\text{Ox} = \text{Red} = 1 \text{ M}$



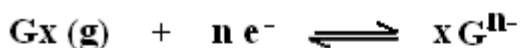
$$E = E^\circ + \frac{0.059}{n} \lg \frac{[\text{Ox}]^a [\text{H}^+]^b}{[\text{Red}]^c}$$

d/ Système d'un métal au contact avec une solution de ses propres cations :

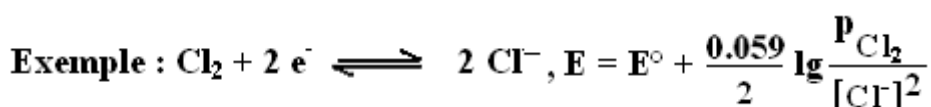


$$E = E^\circ + \frac{0.059}{n} \lg [\text{M}^{n+}]$$

e/ Système d'un gaz en équilibre avec une solution des ions correspondants :

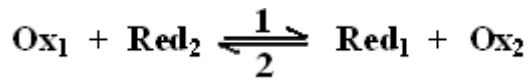


$$E = E^\circ + \frac{0.059}{n} \lg \frac{P_{\text{Gx}}}{[\text{G}^{n-}]^x}$$



## VI-7/ DOSAGES PAR OXYDO-REDUCTION

Dosons un réducteur  $\text{Red}_2$  par un oxydant  $\text{Ox}_1$ , on suppose la réaction totale dans le sens 1 :



Cherchons la valeur du potentiel au point d'équivalence :

Les deux systèmes rédox impliqués sont :



$$E = E^\circ + \frac{0.059}{n} \lg \frac{[\text{Ox}_1]}{[\text{Red}_1]}$$

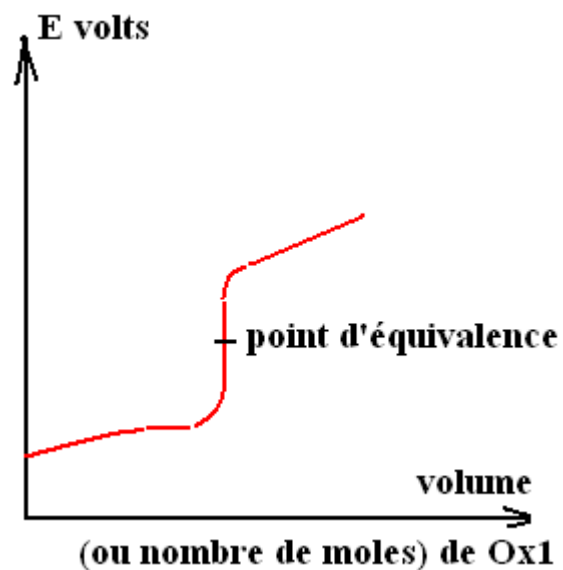
$$\text{et } E = E'^\circ + \frac{0.059}{n} \lg \frac{[\text{Ox}_2]}{[\text{Red}_2]}$$

Additionnons ces deux équations:

$$2E = E^\circ + E'^\circ + \frac{0.059}{n} \lg \frac{[\text{Ox}_1][\text{Ox}_2]}{[\text{Red}_1][\text{Red}_2]} \quad (1)$$

Au point d'équivalence, on a :  $[\text{Ox}_1] = [\text{Red}_2]$  et  $[\text{Red}_1] = [\text{Ox}_2]$ , alors dans (1) :

$$E = \frac{E^\circ + E'^\circ}{2}$$



Pour une réaction générale du type :  $a \text{Ox}_1 + b \text{Red}_2 \rightleftharpoons a \text{Red}_1 + b \text{Ox}_2$  ,

le potentiel E au point d'équivalence est :  $E = \frac{bE^\circ + aE'^\circ}{a + b}$

$E^\circ$  : potentiel normal du couple  $\text{Ox}_1 / \text{Red}_1$ ,  $E'^\circ$  celui du couple  $\text{Ox}_2 / \text{Red}_2$