

Chimie I: Chimie Générale



SCIENCES DE LA
VIE ET DE LA TERRE



Shop



- Cahiers de Biologie + Lexique
- Accessoires de Biologie



Etudier



Visiter [Biologie Maroc](http://www.biologie-maroc.com) pour étudier et passer des QUIZ et QCM en ligne et Télécharger TD, TP et Examens résolus.



Emploi



- CV • Lettres de motivation • Demandes...
- Offres d'emploi
- Offres de stage & PFE



UNIVERSITE CADI AYYAD

Faculté Polydisciplinaire Safi



FILIÈRE SVI/S1

MODULE CHIMIE GÉNÉRALE

SUPPORT DE COURS

Prof : Said ALAHIANE

Année Universitaire 2020-2021

Elément 2

Chimie en solution

Plan du cours

I- GÉNÉRALITÉS.

II- RÉACTIONS ACIDO-BASIQUES.

III- PRODUIT DE SOLUBILITÉ.

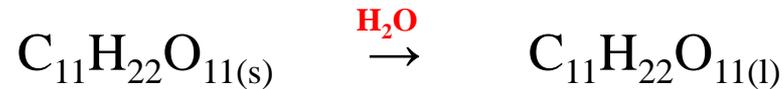
IV- OXYDORÉDUCTION.

I - GÉNÉRALITÉS

1. Solutions aqueuses

- **Solution** = mélange liquide **homogène** = **solvant** + **d'un ou plusieurs solutés**.
- **Dissolution** = Action de dissoudre le soluté dans le solvant.

➤ **Dissolution moléculaire** = lorsqu'un composé passe dans l'eau, il reste sous forme moléculaire.



➤ **Dissolution ionique** = lorsqu'un composé passe dans l'eau, il se dissocie en ions.



- **Electrolytes forts** = La réaction de dissociation est totale (K très élevée) :



- **Electrolytes faibles** = La réaction de dissociation est partielle (K peu élevée) :



2. Expressions de la concentration :

○ **Concentration molaire** = c 'est la quantité de matière de soluté présente dans un L de solution. $M(A) = C_A = \frac{n_A}{V}$ (**molarité M**) mol/l.

○ **Concentration massique** = c 'est la masse m de X contenue dans un L de solution.

$$C_m = \frac{m}{V} \quad (\text{g/l}).$$

○ **fraction massique p** = c 'est le rapport de la masse de composé X contenu dans un volume de solution divisée par la masse de ce volume de solution. $p(\%) = \frac{m_X}{m_s}$

○ **Fraction molaire x_A** = c 'est le rapport du nombre de moles A au nombre de moles de tous les constituants de la solution . $x_A(\%) = \frac{n_A}{\sum n_{(A, B, C \dots)}}$.

○ **Normalité** = C 'est le nombre d'équivalents-grammes de soluté par un L de solution.

$$N = \frac{n \text{ eq.g(soluté)}}{V(\text{solution})} \quad \text{Avec } n \text{ eq. g} = p \cdot n$$

L'unité de la normalité est l'**équivalent- gramme par litre (eq-g/L)** ou bien (**mol d'éq/L**).

La normalité peut être reliée à la molarité par : **$N = p \times M$** .

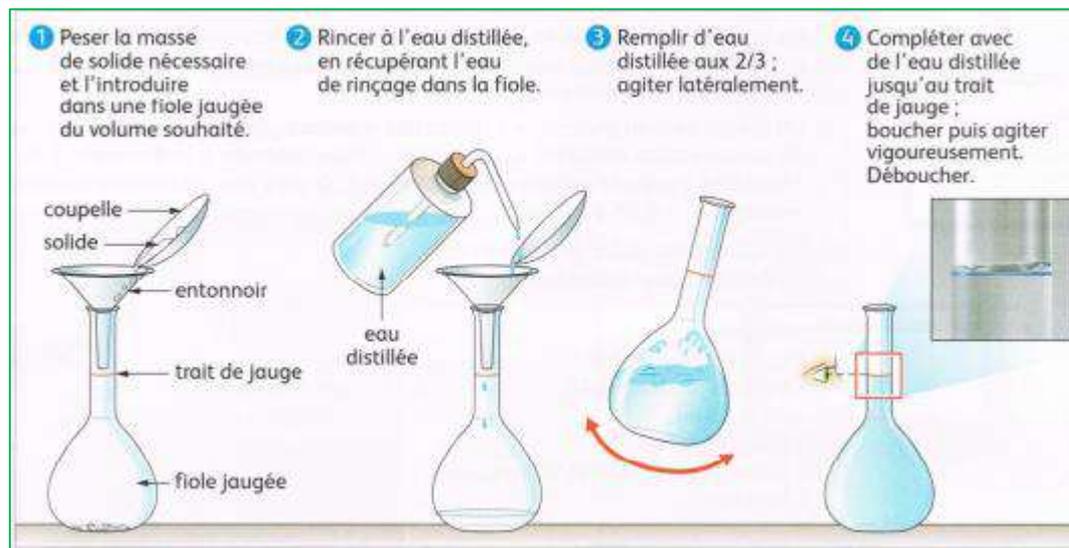
p : Le nombre d'équivalents contenus dans une mole (H^+ pour acide/base et e^- pour oxydo-réduction).

3. Préparation d'une solution:

3.1. Par dissolution d'un composé solide

Principe : Pour obtenir une solution de concentration donnée, une quantité donnée d'une espèce chimique est dissoute dans un volume donnée de solvant.

□ Protocol expérimental

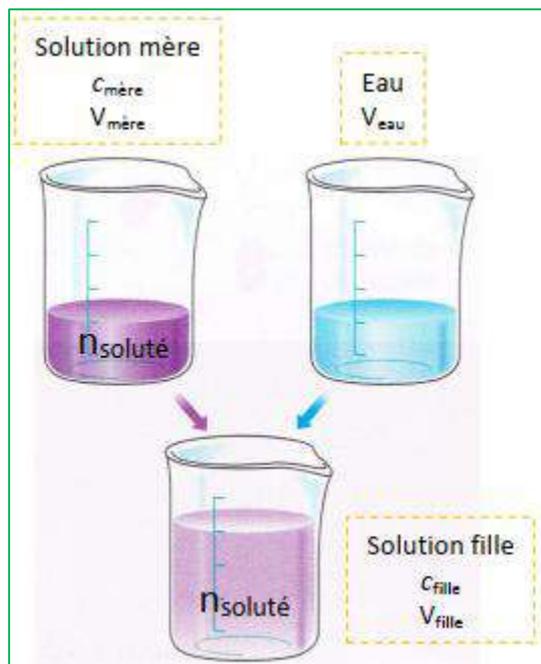


3.2. Par dissolution d'un gaz

Soit $V(G)$ le volume de gaz à dissoudre, V le volume de la solution, V_m le volume molaire des gaz dans les conditions de l'expérience, $n(G)$ la quantité de matière de gaz et $[G]$ la concentration molaire du gaz dans la solution. On a :

$$n = \frac{V(G)}{V_m} \Rightarrow [G] = \frac{V(G)}{V \times V_m}$$

3.3. Par dilution d'une solution mère



Lors d'une dilution, la quantité de matière de l'espèce chimique contenue dans le volume $V_{\text{mère}}$ de l'échantillon de solution mère prélevée se retrouve intégralement dans le volume V_{fille} de la solution fille préparée :

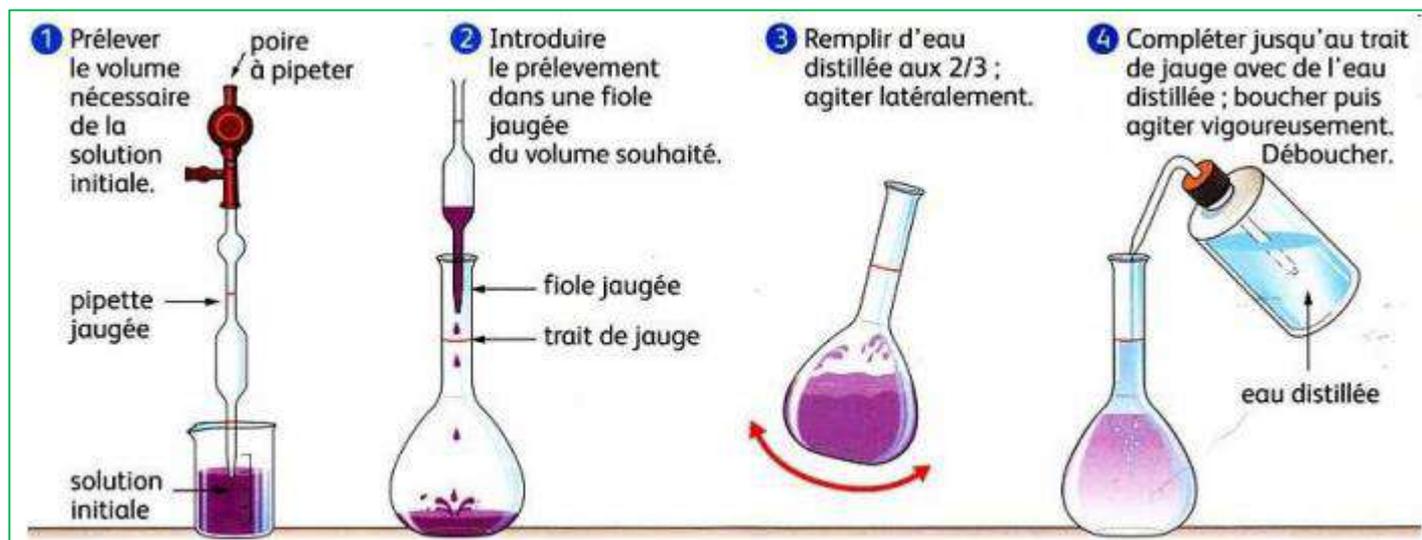
$$n_{\text{solution mère prélevée}} = n_{\text{solution fille préparée}}$$

(conservation de la quantité de matière)

$$c_{\text{mère}} \times V_{\text{mère}} = c_{\text{fille}} \times V_{\text{fille}}$$

Les concentrations sont exprimées en mol.L^{-1} et les volumes en L

Protocol expérimental



- 1 Prélever le volume nécessaire de la solution initiale.
poire à pipeter
pipette jaugée
solution initiale
- 2 Introduire le prélevement dans une fiole jaugée du volume souhaité.
fiole jaugée
trait de jauge
- 3 Remplir d'eau distillée aux 2/3 ; agiter latéralement.
- 4 Compléter jusqu'au trait de jauge avec de l'eau distillée ; boucher puis agiter vigoureusement. Déboucher.
eau distillée

II - RÉACTIONS ACIDO-BASIQUES

1. Notions d'acide et de base

- **Un acide** = espèce chimique, susceptible de libérer un proton H^+ .



- **Une base** = espèce chimique susceptible de fixer un proton H^+ .



- **Couple acide/base** : Les deux espèces A^- et AH , sont dites conjuguées et forment un couple acide/base, noté par convention HA/A^- .

□ **Exemple** : H_3O^+/H_2O , HCl/Cl^- , CH_3COOH/CH_3COO^- , NH_4^+/NH_3

- **Amphotère (ampholyte)** : un composé amphotère se comporte à la fois comme un acide et comme une base.

□ **Exemple : H_2O**



- **Réaction acido-basique** = combinaison de deux couples qui échangent un proton.

2. Force des acides et des bases

a. Acides forts et bases fortes

Ce sont des électrolytes forts : La réaction de dissociation est totale :



b. Acides faibles et bases faibles

Ce sont des électrolytes faibles : La réaction de dissociation est partielle :



3. Constantes d'acidité et de basicité

* Soit HA un acide faible : $\text{AH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{A}^- + \text{H}_3\text{O}^+$

$$K_a = \frac{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{AH}]} = \frac{[\text{base}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{acide}]}$$

K_a : constante d'acidité de HA et $\text{p}K_a = -\log K_a$

□ Un acide est d'autant plus fort que son K_a est grand et que son $\text{p}K_a$ est petit

* Soit A^- une base faible : $A^- + H_2O \rightleftharpoons AH + OH^-$

$$K_b = \frac{[OH^-][AH]}{[A^-]} = \frac{[acide][AH]}{[base]}$$

K_b : constante de basicité de A^- et $pK_b = -\log K_b$

➤ Une base est d'autant plus forte que son K_b est grand et que son pK_b est petit

	pK_a	pK_b	NaOH, KOH
H_2O	14	0	OH^-
Acides			Bases conjuguées
HCO_3^-	10,2	3,8	CO_3^{2-}
HCN	9,4	4,6	CN^-
NH_4^+	9,2	4,8	NH_3
H_2S	7,2	6,8	HS^-
CH_3COOH	4,8	9,2	CH_3COO^-
H_3PO_4	2	12	$H_2PO_4^-$
H_3O^+	0	14	H_2O
HCl, HNO_3 , $HClO_4$ →			

acidité croissante ↓

↑ basicité croissante

* Relation entre k_a et k_b :

$$k_a \times k_b = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[AH]} \times \frac{[OH^-][AH]}{[A^-]} = [H_3O^+][OH^-] \rightarrow [H_3O^+][OH^-] = k_e = 10^{-14} \text{ à } 25 \text{ °C.}$$

k_e : produit ionique de l'eau, sa valeur ne dépend que de la température

Cette relation est générale, elle s'applique à toute solution aqueuse quelle que soit l'origine des ions H_3O^+ et OH^- et quelles que soient les autres espèces présentes en solution.

$$pK_a + pK_b = pK_e = 14$$

□ Remarques :

- La base conjuguée d'un acide fort est une base infiniment faible (espèce indifférente).
- L'acide conjugué d'une base forte est un acide infiniment faible (espèce indifférente).
- La base conjuguée d'un acide faible est une base faible.
- L'acide conjugué d'une base faible est un acide faible.

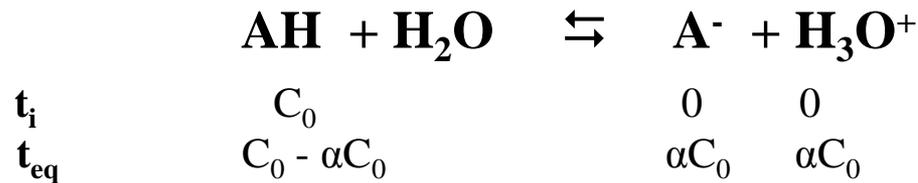
4. Coefficient de dissociation d'un acide faible

Pour caractériser l'état d'un électrolyte en solution il est commode d'introduire un nombre α , appelé coefficient de dissociation ($0 < \alpha < 1$).

$$\alpha = \frac{\text{nombre de moles d'acide dissociées}}{\text{nombre initial de moles d'acide}}$$

- Pour un électrolyte fort, α est voisin de 1.
- Pour un électrolyte faible, α est inférieur à 1.

La dissociation d'un acide faible AH peut donc s'écrire :



$$\alpha = \frac{[\text{A}^-]}{C_0} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{C_0} \quad \text{d'où} \quad k_a = \frac{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{AH}]} = \frac{(\alpha C_0)^2}{C_0 - \alpha C_0} = \frac{\alpha^2 C_0}{1 - \alpha}$$

➤ Si $C_0 \nearrow \Rightarrow \alpha \searrow$ ➤ Si $C_0 \searrow \Rightarrow \alpha \nearrow$

Cas limite : Si C_0 d'un acide faible $\rightarrow 0 \rightarrow \alpha \rightarrow 1$

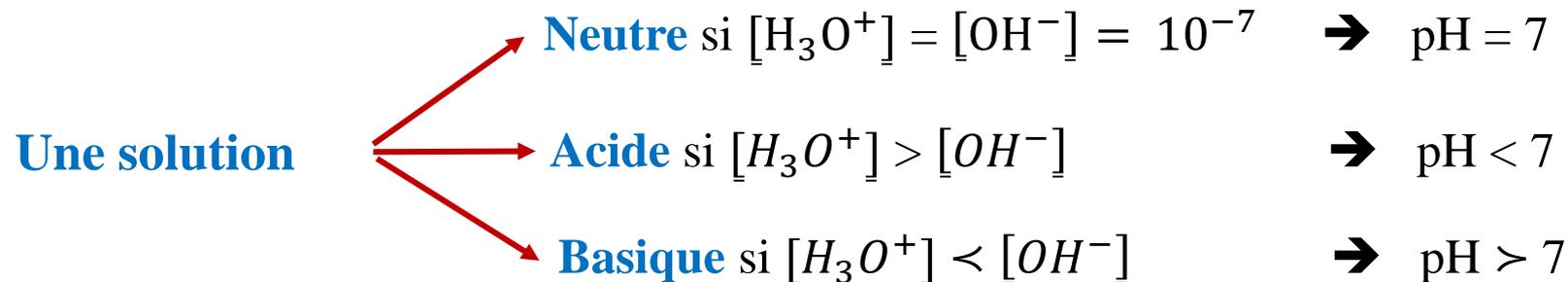
Donc à très faible concentration un acide faible se comporte pratiquement comme un acide fort.

4. Notion de pH

Le pH est une grandeur sans dimension (sans unité), mesure l'acidité ou la basicité d'une solution aqueuse. Il est défini par :

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

On a également : $\text{pOH} = -\log[\text{OH}^-]$ Or $[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}$ donc $\text{pH} + \text{pOH} = 14$



Remarques :

Le pH mesure l'**acidité** ou la **basicité** d'une solution et **non la force de l'acide ou la base** en solution, Alors que le **pk_a** mesure la **force propre de l'acide ou sa base** conjuguée indépendamment de la **concentration**.

5. Calcul de pH des solutions aqueuses

1. Identifier les espèces
2. Ecrire les réactions de dissociation
3. Loi d'action de masse : constante d'équilibre
4. E.N : [] des charges (-) = [] des charges (+)
5. Conservation de la masse
6. Faire des approximations

5.1. Cas d'un acide fort

- **Réactions chimiques qui ont lieu :**



- **Espèces chimiques présentes en solution :**



- **Relations entre les concentrations :**

- Loi d'action de masse : $K_e = [\text{H}_3\text{O}^+] [\text{OH}^-]$
- Conservation de la matière: $[\text{A}^-] = \text{C}$
- Neutralité électrique : $[\text{OH}^-] + [\text{A}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+]$

□ Approximation :

- **Cas de solution pas très diluée $C > 10^{-6.5} \text{ M}$** : la quantité d'ions H_3O^+ libérés par l'acide est importante par rapport à celle provenant de la dissociation de l'eau.
→ On néglige la contribution de l'auto ionisation de l'eau.

$$\text{Donc E.N devient : } [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{A}^-] = C \rightarrow \text{pH} = -\log C$$

- **Cas de solution très diluée : $C < 10^{-6.5} \text{ M}$** : La quantité d'ions H_3O^+ libérés par l'eau n'est pas négligeable devant celle provenant de l'ionisation de l'acide AH.

- On ne peut pas négliger l'auto ionisation de l'eau. Il faut donc résoudre l'équation du 2^{ème} degré : $[\text{H}_3\text{O}^+]^2 - C[\text{H}_3\text{O}^+] - K_e = 0$

La résolution de l'équation conduit à :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{C + \sqrt{C^2 + 4K_e}}{2} \rightarrow \text{Donc pH} = -\log\left(\frac{C + \sqrt{C^2 + 4K_e}}{2}\right)$$

5.2. Cas d'une base forte

- Réactions chimiques qui ont lieu :



- LAM : $K_e = [H_3O^+] [OH^-]$
- Conservation de la matière : $[BH^+] = C$
- Electroneutralité : $[H_3O^+] + [BH^+] = [OH^-]$

$$K_e + C[OH^-] = [OH^-]^2 \quad \Rightarrow \quad [OH^-]^2 - C[OH^-] - K_e = 0$$

❖ On néglige l'auto ionisation de l'eau si la concentration de la base n'est pas très faible ($C > 10^{-6.5}$ M).

E.N : $[BH^+] = [OH^-] = C$

$pOH = -\log [OH^-] = -\log C \rightarrow \mathbf{pH + pOH = 14 \Rightarrow pH = 14 - pOH \Rightarrow pH = 14 + \log C}$

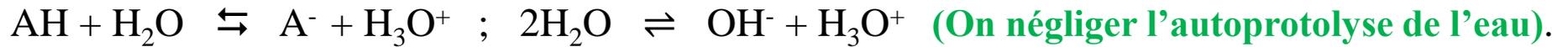
❖ Si la concentration de la base est très faible ($C < 10^{-6.5}$ M), il faut tenir compte de l'auto ionisation de l'eau :

Il faut résoudre l'équation du 2^{ème} degré : $[OH^-]^2 - C[OH^-] - K_e = 0$

$$[OH^-] = \frac{C + \sqrt{C^2 + 4K_e}}{2}, \quad \text{et } \mathbf{pH = 14 - pOH} \quad \text{Donc } \mathbf{pH = 14 + \log\left(\frac{C + \sqrt{C^2 + 4K_e}}{2}\right)}$$

5.3. Cas d'un acide faible

Soit HA acide faible de concentration $[\text{HA}]_0 = C$



- LAM : $K_a = \frac{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{AH}]}$

- Electroneutralité : $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{A}^-]$

- Conservation de masse : $[\text{AH}] + [\text{A}^-] = C$

En général, on admet que l'acide faible HA est très peu dissocié. Donc $[\text{HA}] \approx C$ (si $\frac{k_a}{C} \leq 10^{-2}$).

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{[\text{AH}]} \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+]^2 = K_a C \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = (k_a C)^{1/2}$$

$$\text{Acide faible : } \text{pH} = \frac{1}{2} \text{pk}_a - \frac{1}{2} \log C$$

Cas où l'acide n'est pas faiblement ionisé c'est -à-dire si : $\frac{k_a}{C} > 10^{-2} \text{ M}^{-1}$

$$[\text{AH}] = C - [\text{A}^-] \Rightarrow [\text{AH}] = C - [\text{H}_3\text{O}^+] \quad \text{Alors : } K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{C - [\text{H}_3\text{O}^+]}$$

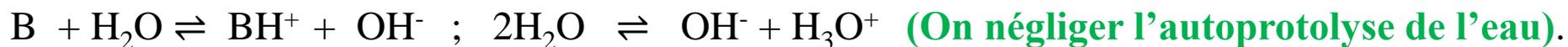
Il faut donc résoudre l'équation du 2^{ème} degré : $[\text{H}_3\text{O}^+]^2 + K_a [\text{H}_3\text{O}^+] - K_a C = 0$

La résolution de l'équation conduit à :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{-K_a + \sqrt{(K_a)^2 + 4K_a C}}{2} \quad \text{Donc} \quad \text{pH} = -\log\left(\frac{-K_a + \sqrt{(K_a)^2 + 4K_a C}}{2}\right)$$

5.4. Cas d'une base faible

Soit B acide faible de concentration $[B]_0 = C$



- LAM : $K_b = \frac{[BH^+][OH^-]}{[B]}$

- Electroneutralité : $[BH^+] = [OH^-]$

- Conservation de masse : $C = [BH^+] + [B] \Rightarrow [B] = C - [BH^+] = C - [OH^-]$

Si B est une base faible très peu dissocié, alors $[BH^+]$ est négligeable devant $[B]$ (si $\frac{k_b}{C} \leq 10^{-2}$).

$$C = [BH^+] + [B] \Rightarrow C = [BH^+] + [B]$$

$$k_b = \frac{[OH^-]^2}{C} \Rightarrow pOH = \frac{1}{2} (pk_b - \log C) \Rightarrow pH = 14 - pOH = 14 - \frac{1}{2} pk_b + \frac{1}{2} \log C$$

$$\text{Base faible : } pH = 7 + \frac{1}{2} pk_a + \frac{1}{2} \log C$$

Si B n'est pas très peu dissocié (si $\frac{k_b}{C} > 10^{-2}$). on ne peut pas négliger la concentration de $[BH^+]$ devant $[B]$.

$$\text{Donc } [B] = C - [BH^+] = C - [OH^-] \Rightarrow K_b = \frac{[OH^-]^2}{C - [OH^-]} \rightarrow [OH^-]^2 + K_b[OH^-] - K_b C = 0$$

La résolution de l'équation conduit à :

$$[OH^-] = \frac{-k_b + \sqrt{(k_b)^2 + 4k_b C}}{2}, \text{ et } pH = 14 - pOH \text{ Donc } pH = 14 + \log\left(\frac{-k_b + \sqrt{(k_b)^2 + 4k_b C}}{2}\right)$$

Tableau récapitulatif

Les expressions de pH

Nature du soluté	Approximation	Expression
Acide fort	$C > 10^{-6.5} \text{ M}$	$\text{pH} = -\log C$
	$C < 10^{-6.5} \text{ M}$	$\text{pH} = -\log\left(\frac{C + \sqrt{(C^2 + 4K_e)}}{2}\right)$
Base forte	$C > 10^{-6.5} \text{ M}$	$\text{pH} = 14 + \log C$
	$C < 10^{-6.5} \text{ M}$	$\text{pH} = 14 + \log\left(\frac{C + \sqrt{C^2 + 4K_e}}{2}\right)$
Acide faible	$\frac{k_a}{C} \leq 10^{-2}$	$\text{pH} = 1/2(\text{p}K_a - \log C)$
	$\frac{k_a}{C} > 10^{-2}$	$\text{pH} = -\log\left(\frac{-K_a + \sqrt{(K_a^2 + 4K_a C)}}{2}\right)$
Base faible	$\frac{k_b}{C} \leq 10^{-2}$	$\text{pH} = 7 + 1/2 \text{p}k_b + 1/2 \log C$
	$\frac{k_b}{C} > 10^{-2}$	$\text{pH} = 14 + \log\left(\frac{-k_b + \sqrt{(k_b^2 + 4k_b C)}}{2}\right)$

6. Solutions tampon

6.1. Définition de la ST

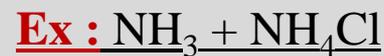
Une solution qui est constituée d'un mélange « équimoléculaire » d'un acide faible HA et de sa base conjuguée A⁻, dont le pH varie peu par dilution ou par addition d'une faible quantité d'acide ou de bases.

6.2. Préparation de la ST

○ Par mélange de [] voisines d'un **acide faible** et d'un **sel de sa base conjuguée**.

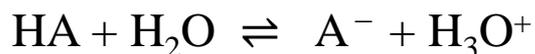


○ Par un mélange, de [] voisines d'une **base faible** et d'un **sel de son acide conjugué**.



6.3. Calcul du pH de ST

HA et A⁻ en équilibre :



$$K_a = \frac{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}]}$$

$$\text{Donc } \text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

7. Dosages acido-basiques – Courbes de neutralisation

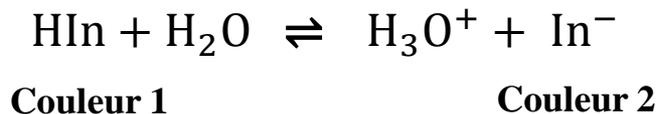
7.1. Définition

Un dosage consiste à déterminer le titre d'une solution à l'aide d'une autre solution de titre connu.

Deux techniques sont utilisées :

- Le dosage pH métrique.
- Le dosage volumétrique avec indicateur coloré.

Un indicateur coloré est un acide (ou base) faible dont les formes acide et base conjuguées ont des couleurs différentes :



Indicateur	Domaine pH	pK _a	Zone de virage de couleurs	Couleur
hélianthine	3,1- 4,4	4,2	rouge	Jaune
rouge de méthyle	4,2- 6,2	5,0	Rouge	Jaune
bleu de bromothymol	6,0- 7,6	7,1	Jaune	bleu
phénolphthaléine	8,0- 9,8	9,7	incolore	Rose

Au point d'équivalence : $N_a V_a = N_B V_B$

7.2 Titrage d'un acide fort par une base forte

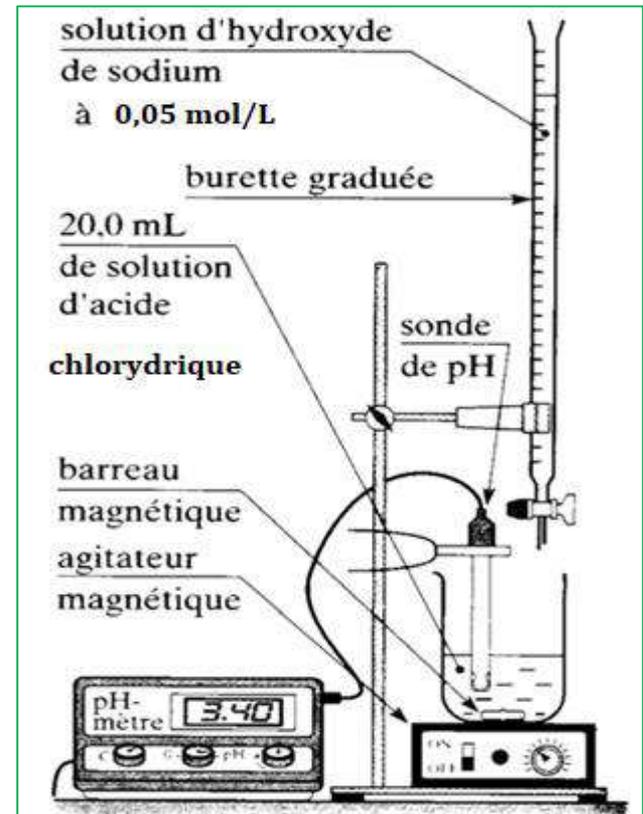
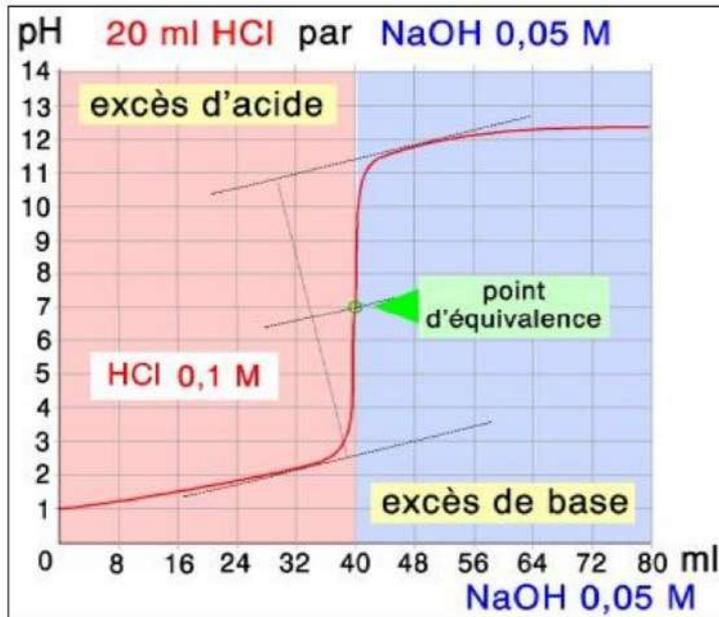
Exemple : Dosage de l'acide chlorhydrique (HCl) par hydroxyde de sodium (NaOH) :



Le choix de l'indicateur : il faut impérativement que la **zone de virage** de l'indicateur «encadre» la **zone de l'équivalence**.

A l'équivalence $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$ donc le $\text{pH} = 7$, alors l'indicateur coloré le plus adapté pour ce dosage est le Bleu de bromothymol (zone de virage 6 - 7,6).

Courbe obtenue : si on mesure l'évolution du pH à l'aide d'un pH-mètre, on obtient la courbe ci-dessous.



Courbe de titrage : Chaque fois on ajoute des ions OH^- , la quantité de H_3O^+ du mélange diminue, et par conséquent le pH augmente.

La courbe de dosage, $\text{pH} = \mathbf{f}(\mathbf{V}_{\text{NaOH}})$ peut se décomposer en trois parties différentes :

- 1^{er} partie : avant l'équivalence $\mathbf{n}_{\text{H}_3\text{O}^+} \gg \mathbf{n}_{\text{OH}^-}$
- 2^{ème} partie : à l'équivalence $\mathbf{n}_{\text{H}_3\text{O}^+} = \mathbf{n}_{\text{OH}^-}$
- 3^{ème} partie : après l'équivalence $\mathbf{n}_{\text{H}_3\text{O}^+} \ll \mathbf{n}_{\text{OH}^-}$

III - EQUILIBRE DE DISSOLUTION-PRECIPITATION

1. Solubilité et produit de solubilité

- **La solubilité s** d'un corps est la quantité maximale (g ou mol) que l'on peut dissoudre dans un litre de solvant à une température donnée.

La solubilité peut s'exprimer en :

$$\text{mol.L}^{-1} \longrightarrow s = \frac{n(A)}{V}$$

mol ← n(A)
L ← V

$$\text{g.L}^{-1} \longrightarrow s = \frac{m(A)}{V}$$

g ← m(A)
L ← V

- **Le produit de solubilité** (la constante de **solubilité**) noté **Ks** d'un solide ionique correspond à la constante d'équilibre de la réaction de dissolution de ce solide.

Soit une solution saturée en chlorure d'argent:



l.a.m

$$K = \frac{[\text{Ag}^+] \times [\text{Cl}^-]}{1} \quad (\text{activité de AgCl(solide)} = 1)$$
$$K_s = [\text{Ag}^+] \times [\text{Cl}^-] \quad (\text{mol}^2 \cdot \text{L}^{-2})$$

Ks est le produit de solubilité de AgCl, ne dépend que de la température

Plus le composé est soluble, plus Ks est grand plus le pKs est petite.

Exemples

$\text{CaCO}_3 \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$	$K_s = [\text{Ca}^{2+}] [\text{CO}_3^{2-}] = S \times S = S^2$	$S = \sqrt{K_s}$
$\text{BaF}_2 \rightleftharpoons \text{Ba}^{2+} + 2\text{F}^-$	$K_s = [\text{Ba}^{2+}] [\text{F}^-]^2 = S \times (2S)^2 = 4S^3$	$S = (K_s/4)^{1/3}$
$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \rightleftharpoons 3\text{Ca}^{2+} + 2\text{PO}_4^{3-}$	$K_s = (3S)^3 (2S)^2 = 108S^5$	$S = (K_s/108)^{1/5}$

2. Effet d'ion commun sur la solubilité

On recherche la solubilité de AB dans une solution d'électrolyte fort AC.

Soit : $\text{AB} \rightleftharpoons \text{A}^+ + \text{B}^-$ et $\text{AC} \rightarrow \text{A}^+ + \text{C}^-$ AC : Electrolyte fort
A⁺ : ion commun

Qualitativement.

L'introduction de AC dans la solution va (↑) [A⁺] (ion commun) au niveau de l'équilibre.

Donc il y a perturbation de l'équilibre qui va évoluer dans le sens de (↓) [A⁺] c'est-à-dire dans le sens (2), donc sens de la précipitation de AB. Nous avons donc une diminution de la solubilité de AB.

IV - RÉACTIONS D'OXYDO-RÉDUCTIONS

Les phénomènes d'oxydation et de réduction

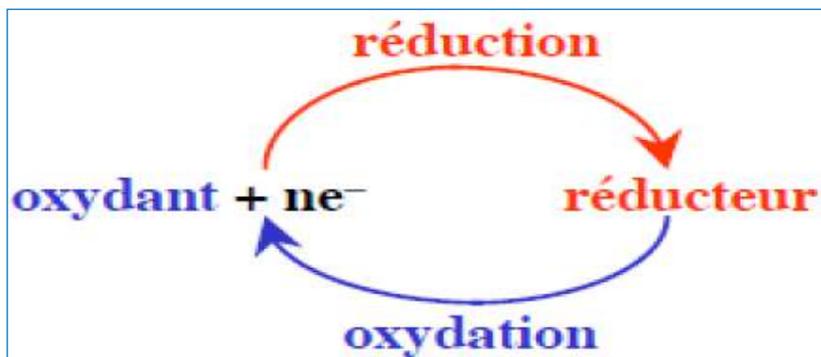
Expérience avec une barre de fer plongée dans une solution d'acide :



1. Définitions :

- L'**oxydant** est le corps accepteur d'électrons (Fe^{2+}).
- Le **réducteur** est le corps donneur d'électrons (Fe).

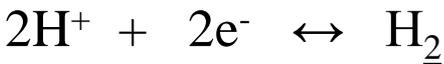
L'oxydation et la réduction sont des réactions réversibles :



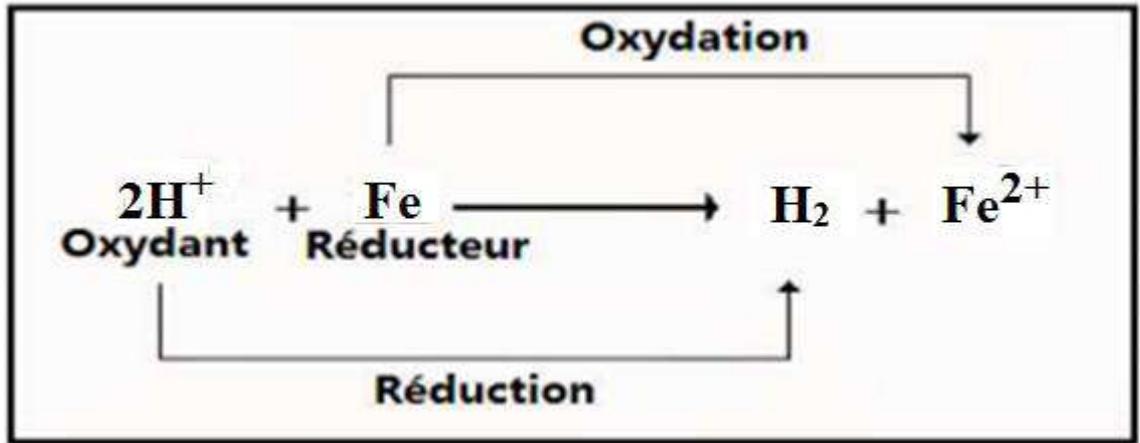
- Une **oxydation** est une transformation dans laquelle N.O augmente (↑). Elle s'accompagne d'une perte d'électrons:



- Une **réduction** est une transformation dans laquelle N.O diminue (↓). Elle s'accompagne d'un gain d'électrons:



Réaction d'oxydo-réduction = transformation avec échange d'électrons



Exemples :



2. Nombre d'oxydation (N.O)

Le **nombre d'oxydation (degré d'oxydation)** est la charge réelle ou fictive portée par un élément lorsqu'est tout seul ou engagé par des liaisons dans un composé chimique.

❖ Règles permettant de déterminer le NO d'un élément :

1. Atomes d'un élément à l'état libre (isolé) : $\text{NO} = 0 \Rightarrow$ **Exemple** : Na ; Al : $\text{NO} = 0$
2. Ions monoatomiques : le $\text{NO} =$ charge portée par l'ion \Rightarrow **Exemple** : Sn^{4+} : $\text{NO} = +\text{IV}$
3. Quand des électrons sont partagés dans des liaisons covalentes entre deux atomes de natures différentes, ils sont attribués à l'atome le plus électronégatif.

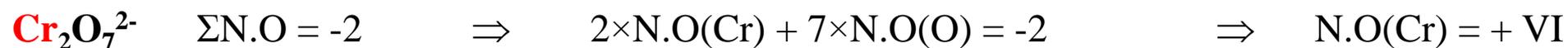
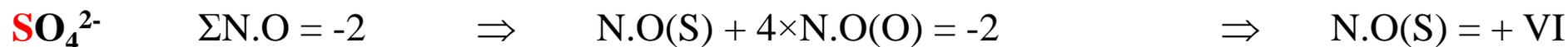
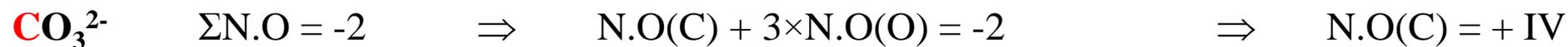
Exemple :

	H-H	Cl-Cl	CO	H ₂ S	2H-Cl
N.O	0 0	0 0	+2 -2	+1 -2	+1 -1

4. La somme algébrique des NO des atomes au sein d'une molécule (neutre) ou ionique = la charge de cette molécule.

Exemple : $\text{MnO}_4^- : \sum \text{N.O} (\text{MnO}_4^-) = \text{NO}(\text{Mn}) + 4 \text{NO}(\text{O}) = -1$

○ Exemples d'application :



3. Potentiel d'électrode - Loi de Nernst

3.1. Potentiel standard (normal)

Chaque couple redox est caractérisé par un potentiel standard d'oxydoréduction $E_{\text{ox/red}}^0$ (fixe) qui définit le pouvoir réducteur et oxydant.

3.2. Potentiel d'électrode - Loi de Nernst

La loi de Nernst permet d'écrire le potentiel en fonction du potentiel standard et des concentrations.

➤ Soit la réaction du couple Redox Ox/Red : $a\text{Ox} + ne^- \leftrightarrow b\text{Red}$

Le potentiel lié à ce couple s'écrit selon la **loi de Nernst** :

$$E = E_{\text{Ox/Red}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{[\text{Ox}]^a}{[\text{Red}]^b}\right)$$

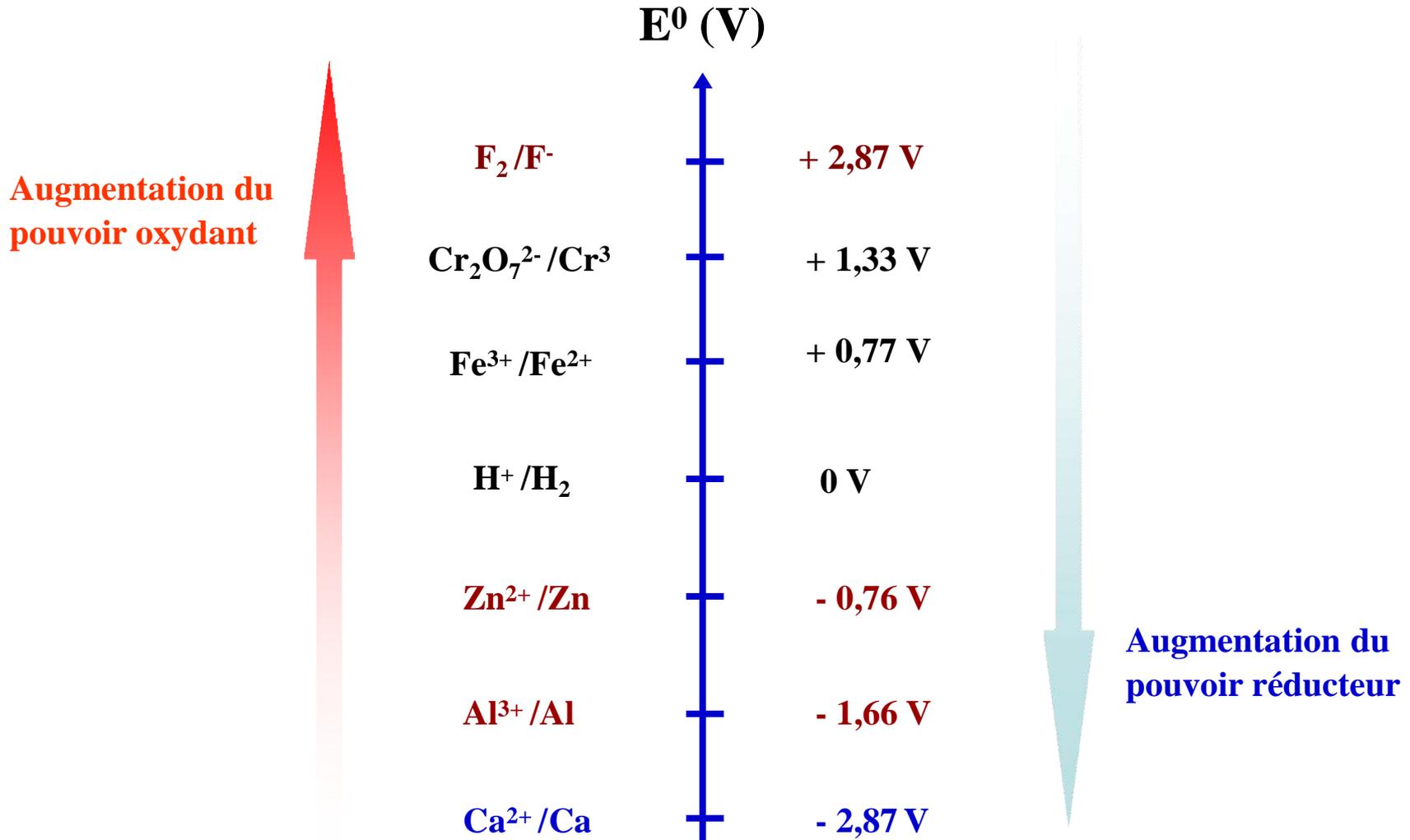
- $R = 8,31 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$
- T (K)
- $F = 96500 \text{ C.mol}^{-1}$
- n : nombre d'électrons échangés

$$\text{A } 25 \text{ }^\circ\text{C} \rightarrow T = 298 \text{ K on a } \frac{RT}{n} \ln 10 \sim 0,06 \text{ V}$$

Alors l'équation de Nernst s'écrit : $E = E_{\text{Ox/Red}}^0 + \frac{0,06}{n} \log\left(\frac{[\text{Ox}]^a}{[\text{Red}]^b}\right)$

Toutes les valeurs de E° sont alors repérées par rapport à $E^\circ (\text{H}^+/\text{H}_2) = 0 \text{ V}$.

○ Exemple :

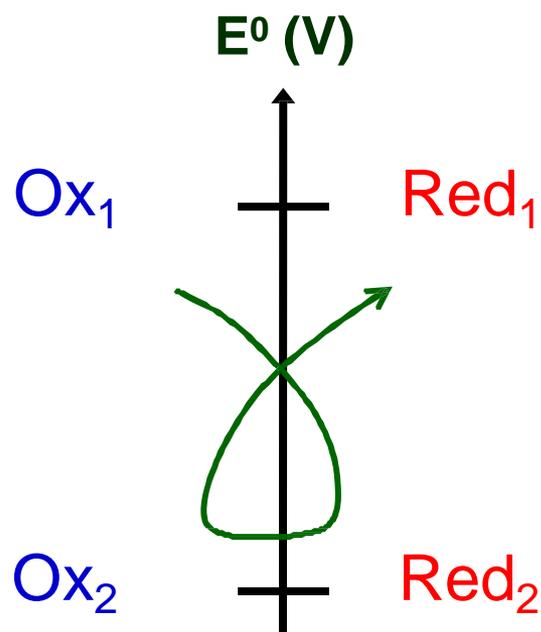


○ Exemple :

1. Couple $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$: $\text{Sn}^{4+} + 2e^- \leftrightarrow \text{Sn}^{2+}$ $E = E_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}}^0 + 0,03 \log\left(\frac{[\text{Sn}^{4+}]}{[\text{Sn}^{2+}]}\right)$
2. Couple Al^{3+}/Al : $\text{Al}^{3+} + 3e^- \leftrightarrow \text{Al}$ $E = E_{\text{Al}^{3+}/\text{Al}}^0 + 0,02 \log[\text{Al}^{3+}]$
3. Couple H^+/H_2 : $2\text{H}^+ + 2e^- \leftrightarrow \text{H}_2$ $E = E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0 + 0,03 \log\left(\frac{[\text{H}^+]^2}{P(\text{H}_2)}\right)$
4. Couple Cl_2/Cl^- : $\text{Cl}_2 + 2e^- \leftrightarrow 2\text{Cl}^-$ $E = E_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}^0 + 0,03 \log\left(\frac{P(\text{Cl}_2)}{[\text{Cl}^-]}\right)$
5. Couple $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$: $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e^- \leftrightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$
 $E = E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^0 + 0,03 \log\left(\frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]}\right)$

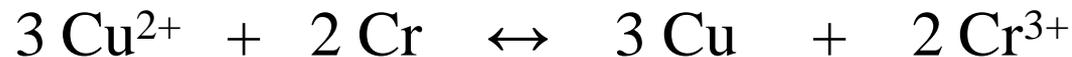
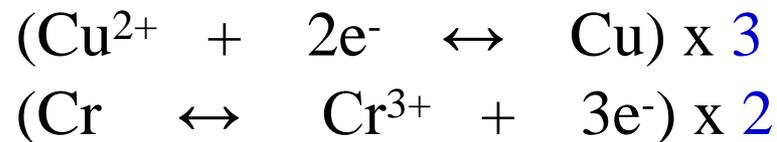
3.3. Prévision des réactions d'oxydoréduction

Pour que cette réaction se réalise dans le sens 1 il faut que $E^\circ(\text{Ox}_1/\text{red}_1) > E^\circ(\text{ox}_2/\text{red}_2)$ (condition thermodynamique). C-à-d $\text{ox}(\uparrow) + \text{red}(\uparrow) \rightarrow \text{ox}(\downarrow) + \text{red}(\downarrow)$.



Exemple: Réaction entre les couples rédox:
 $(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) E^\circ = 0,34 \text{ V}$ et $(\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}) E^\circ = -0,74 \text{ V}$

La réaction d'oxydoréduction spontanée qui se produit entre l'oxydant le plus fort et le réducteur le plus fort :



3.4. Application de l'oxydoréduction :

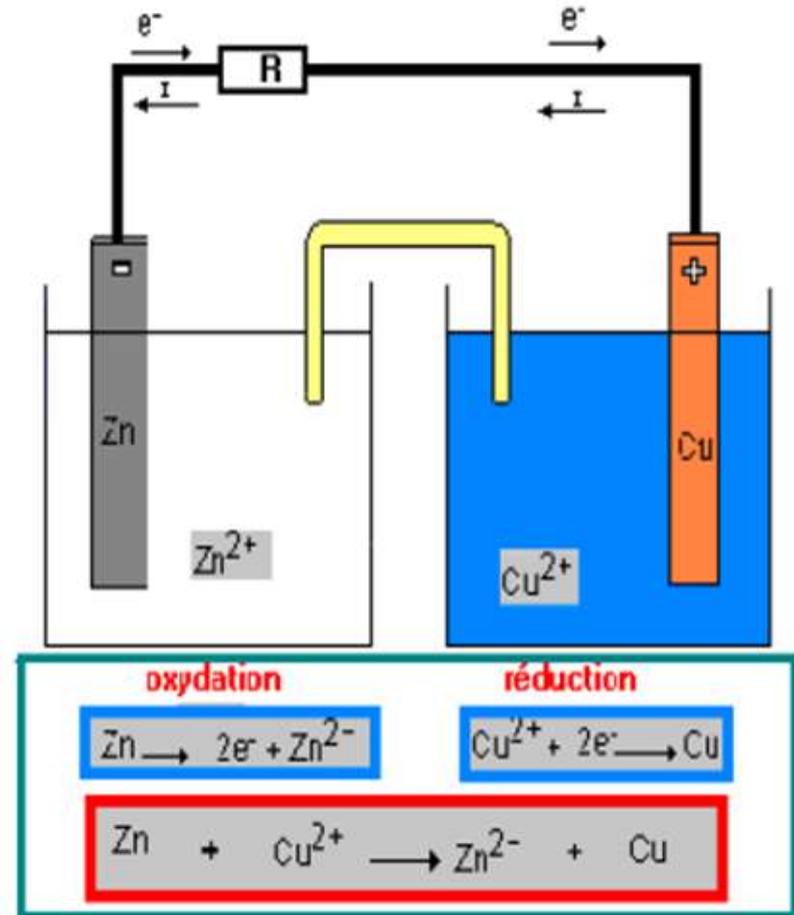
a. **La Pile Daniell**

Une pile est un dispositif à l'intérieur duquel se transforme l'énergie chimique en énergie électrique. Elle permet de mettre en évidence le transfert d'électrons entre les deux couples redox.

Constitution de la pile

- **Deux électrodes métalliques : Zn et Cu** plongent respectivement dans une solution de Zn^{2+} (ZnSO_4) et de Cu^{2+} (CuSO_4), reliées entre elles par une jonction électrolytique comme un **pont salin**.

- **Le pont salin** : permet d'assurer la conduction électrique entre les compartiments grâce aux migrations des ions et d'assurer l'électroneutralité des solutions dans les deux compartiments.



Représentation de la pile Daniell : **(-) Zn /Zn²⁺(aq) // Cu²⁺(aq) / Cu (+)**

○ fem de la pile

La f.e.m. La fem d'une pile mesure l'aptitude de la réaction de la pile à faire circuler les électrons à travers un circuit électrique, et se mesure expérimentalement à l'aide d'un voltmètre branché aux bornes de la pile.

$$\text{fem} = \Delta E = E^+_{(\text{cathode})} - E^-_{(\text{Anode})} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}$$



$$\Delta E = E_{\text{Cu}} - E_{\text{Zn}} = (E^{\circ}_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - E^{\circ}_{\text{Zn}^{2+}/\text{Cu}}) + \frac{0,06}{2} \text{Log} \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Zn}^{2+}]}$$

- $\Delta E > 0$: la pile est en marche, on dit qu'elle débite, la réaction a lieu dans le sens (1).
- $\Delta E = 0$: la pile est usée, on dit qu'elle est déchargée. L'équilibre est atteint.

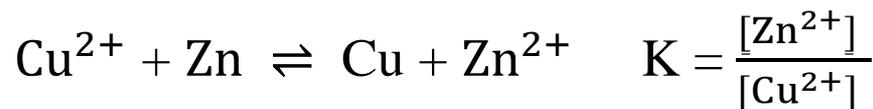
b. Expression de la constante d'équilibre :

A l'équilibre, la f.e.m de la pile est nulle, la pile cesse de débiter (la pile est usée).

$$\text{Donc : } \Delta E = E^+_{(\text{cathode})} - E^-_{(\text{Anode})} = 0 \quad \Rightarrow \quad E_c = E_a$$

$$\Delta E = (E^{\circ}_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - E^{\circ}_{\text{Zn}^{2+}/\text{Cu}}) + \frac{0,06}{2} \log \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Zn}^{2+}]} = 0$$

$$\text{d'où } \Delta E^{\circ} = (E^{\circ}_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - E^{\circ}_{\text{Zn}^{2+}/\text{Cu}}) = \frac{0,06}{2} \text{Log} \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]}$$



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

$$K = 10^{\frac{2}{0,06} \Delta E^{\circ}} \quad \text{A.N} \quad K_{\text{eq}} = 10^{\frac{2 \times 1,1}{0,06}} = 1,94 \cdot 10^{37}$$

La valeur de la constante d'équilibre K_{eq} est très élevée ce qui indique que la réaction est totale.

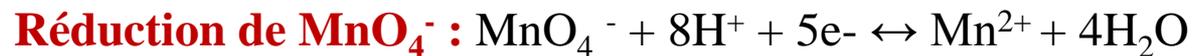
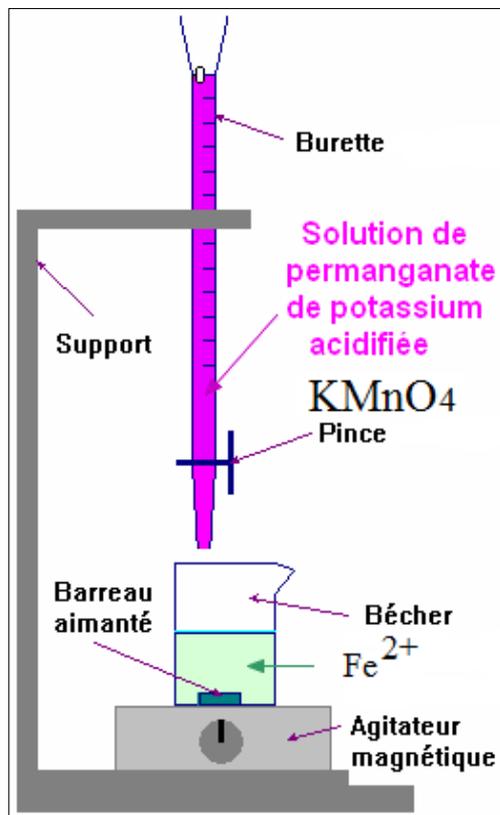
$$\text{D'une manière générale : } K = 10^{\frac{n}{0,06} (E_1^{\circ} - E_2^{\circ})}$$

4. Dosage d'oxydo-réduction

Titration = Dosage : déterminer la concentration d'une solution inconnue par emploi d'une solution titrante (concentration connue).

Il s'agit d'une réaction d'oxydo-réduction qui doit être **totale** et **rapide**.

Exemple de dosage redox : Manganimétrie (Dosage d'une solution de Fe^{2+} par une solution d'ions MnO_4^- en milieu acide)



Au point d'équivalence : $n(\text{MnO}_4^-) = n(\text{Fe}^{2+})/5$



Bon courage



LIENS UTILES 🙌

Visiter :

1. <https://biologie-maroc.com>

- Télécharger des cours, TD, TP et examens résolus (PDF Gratuit)

2. <https://biologie-maroc.com/shop/>

- Acheter des cahiers personnalisés + Lexiques et notions.
- Trouver des cadeaux et accessoires pour biologistes et géologues.
- Trouver des bourses et des écoles privées

3. <https://biologie-maroc.com/emploi/>

- Télécharger des exemples des CV, lettres de motivation, demandes de ...
- Trouver des offres d'emploi et de stage

