

CH7 EQUILIBRES CHIMIQUES

7.3 ACIDES ET BASES

7.3.1 INTRODUCTION - LES FONDEMENTS

① Acide:

- "piquant", "aigre", "agrumif", "caustique"
- Dû à la réactivité des ions H^+ (ou H_3O^+ ^{oxonium})
- réagissent avec les bases pour donner des sels

$HCOOH, H_2SO_4,$
 $HCl, HNO_3, HClO_4,$
 H_2CO_3

② Base

- "amer", toucher "nerveux", caustique
- réagissent avec les acides pour donner des sels

$NaOH, KOH, NH_3,$
 $CaO, Ca(OH)_2,$
 $CaCO_3$ ^{chaux}

③ acides et bases

- un $pH < 7 \Rightarrow$ solution acide
 - un $pH > 7 \Rightarrow$ solution basique
- $pH = -\log [H_3O^+]$

7.3.2 DEFINITIONS D'UN ACIDE ET D'UNE BASE

A) Arrhénius : (solution aqueuse)

- Un acide H_nA est une espèce donneuse d' H^+ dans l'eau
 - Une base $B(OH)_n$ est une espèce donneuse d' OH^- dans l'eau
 - $\rightarrow$ Réaction acide-base : $H^+(aq) + OH^-(aq) \rightleftharpoons H_2O(l)$
- La définition limite aux solutions aqueuses

B) Brønsted-Low

- Un acide est une espèce qui donne H^+
- Une base est une espèce qui accepte H^+
- $\rightarrow$ Réaction acide-base = transfert d'un proton de l'acide vers la base - $HA + B \rightarrow A^- + BH^+$

① Acide monoprotique

HCl, HNO_3, CH_3COOH

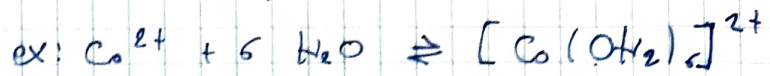
② Acide polyprotique

H_2SO_4, H_3PO_4

C) Lewis

- $\rightarrow H^+$ est un acide de Lewis car il peut se fixer à un doublet électronique
- ex: $NH_3 + H^+ \rightleftharpoons NH_4^+$

→ Un cation métallique peut accepter un doublet fourni par une base et former un complexe



→ Un acide est une espèce qui accepte les doublets électroniques

→ Une base est une espèce qui donne un doublet électronique

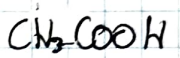
→ Réaction A-B : transfert d'un doublet électronique de la base vers l'acide

D) Acides et bases forts et faibles

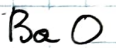
→ Acide fort : déprotonné en solution



→ Acide faible : partiellement déprotonné en solution



→ Base forte : complètement protonnée en sol.



→ Base faible : partiellement protonnée en sol.

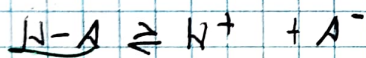


E) Neutralisation = réaction acide base

acide + hydroxyde métallique → sel + eau

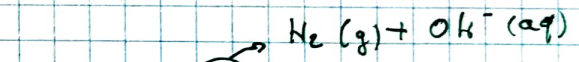
7.3.3 STRUCTURE MOLECULAIRE, ACIDITÉ ET BASICITÉ

A) Composés du type HA



Acide ex: H-Cl

si $\chi_{\text{H}} < \chi_{\text{A}}$



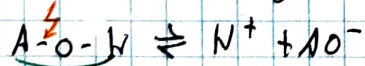
Hydruure

ex: Na-H

si $\chi_{\text{H}} > \chi_{\text{A}}$

Entre les deux ($\chi_{\text{A}} \approx 3,5$), on parle d'amphotère

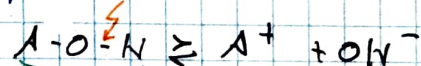
B) Composés du type AON (→ polarité)



acide (oxacide)

si $\chi_{\text{A}} \leq 1,8$

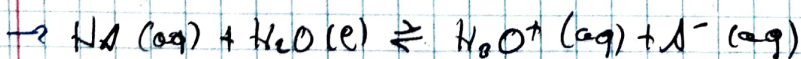
Le lien A-O rompu



base

si $\chi_{\text{A}} \geq 2,2$

Le lien O-H rompu



$$K_{\text{a}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} [\text{A}^-]_{\text{eq}}}{[\text{HA}]_{\text{eq}}} \quad \text{et} \quad \text{p}K_{\text{a}} = -\log K_{\text{a}}$$

↳ constante d'acidité

C) Influence de l'état d'oxydation sur l'acidité

si # oxydation est élevé, pKa grand, acide fort

2) Acidité des halogénures

Ⓐ

Ⓑ

Ⓒ

Ⓓ



→ Importance des forces de liaison (+ important que $\neq X$)

→ importance du solvant (ex: HF et lién H)

E) Composés organiques

C'est complexe

ex: $CH_3COOH \rightarrow pK_a = 4,75$ mais si on ajoute un H^+ , $pK_a \Delta$

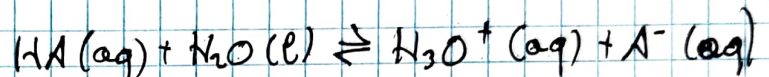
7.3.4

CONSTANTES D'ACIDITE, DE BASICITE & AUTOPROTOLYSE

Comment quantifier la "force" d'un acide ou d'une base?

K_a

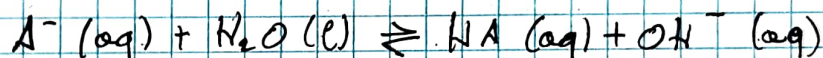
A) Constante d'acidité



$$K_a = \frac{[H_3O^+]_{eq} [A^-]_{eq}}{[HA]_{eq}}$$

↑ concentration fjr à l'équilibre

B) Constante de basicité

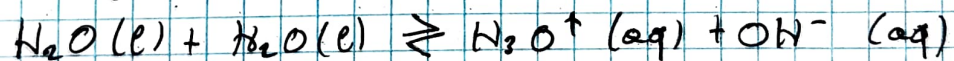


$$K_b = \frac{[HA]_{eq} [OH^-]_{eq}}{[A^-]_{eq}}$$

→ Si $K_a > 1 \Rightarrow$ acide fort

→ Si $K_b > 1 \Rightarrow$ base forte

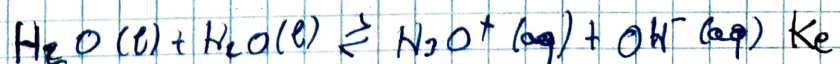
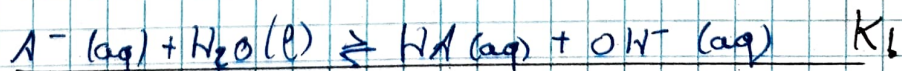
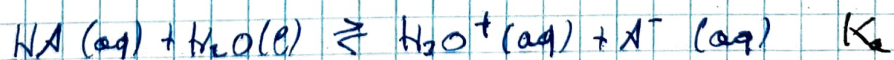
c) Auto protolyse de l'eau



$$K = [H_3O^+]_{eq} [OH^-]_{eq} = K_e = 10^{-14}$$

car $[H_3O^+] = [OH^-] = 10^{-7} \text{ mol/L}$ à $25^\circ C$.

⊙ Relation entre les K :



$$\rightarrow K_e = K_a K_b$$

* D) Degré de dissociation

$$\alpha = \frac{\# \text{ de moles qui se sont dissociées}}{\# \text{ de moles de composé mise en solution}}$$

$C_a \rightarrow [HA]_{eq} = C_a (1 - \alpha)$ avec C_a : concentration analytique de l'acide $\downarrow$ = au départ

E) Acide et base conjugués

Un acide fort (AF) a pour base conjuguée une base inactive
ex: HCl / Cl^-

Un acide faible (Af) a pour base conjuguée une base faible
ex: HCN / CN^-

Une base faible (Bf) a pour acide conjugué un acide faible
ex: NH_3 / NH_4^+

Une base forte (BF) a pour acide conjugué un acide inactif
ex: $NaOH / Na^+$

F) Nivellement par le solvant

① Dans l'eau, l'acide le plus fort est H_3O^+

② Dans l'eau, la base la plus forte est OH^-

Les autres acides et bases vont être nivelés par le solvant

7.3.5 CALCUL DU PH D'UNE SOLUTION

$$pH = -\log_{10} [H_3O^+] \quad [H_3O^+] = 10^{-pH}$$

$$pOH = -\log_{10} [OH^-] \quad [OH^-] = 10^{-pOH}$$

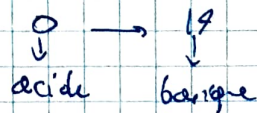
$$pK_a = -\log_{10} K_a$$

$$pK_e = -\log_{10} K_e = 14 \quad \text{à } T = 25^\circ C$$

$$pK_b = -\log_{10} K_b$$

$$\rightarrow \text{à } 25^\circ C : pH + pOH = 14$$

$$pH_{H_2O} = 7 \text{ (neutralité)}$$



③ Calcul du pH:

$\rightarrow$ bilan de matière et de charge

$\rightarrow$ Complexes en général, on va voir des cas simples:

a) Acide fort seul en solution

ex: HCl

Concentration	HCl	$H_3O^+(aq)$	$Cl^-(aq)$
initial	C_a	/	/
équilibre	/	C_a	C_a

$\rightarrow pH = -\log C_a$

b) Acide faible seul en solution:

ex: CH_3COOH

Concentration	CH_3COOH	$CH_3COO^-(aq)$	$H_3O^+(aq)$
initials	C_a	/	/
à l'équilibre	$C_a - x$	x	x

$$K_a = \frac{[CH_3COO^-][H_3O^+]}{[CH_3COOH]} = \frac{x \cdot x}{C_a - x} = \frac{[H_3O^+]^2}{C_a - [H_3O^+]}$$

$$[H_3O^+] = \frac{-K_a + \sqrt{K_a^2 + 4K_a C_a}}{2}$$

$\rightarrow$ si $\sqrt{K_a C_a} < \frac{C_a}{10}$, $[H_3O^+] \approx \sqrt{K_a C_a}$

c) Acide faible en présence d'acide fort en solution

ex: $HCl + CH_3COOH$
F f

Concentration	HCl	$Cl^-(aq)$	$H_3O^+(aq)$
initial	0,1	/	/
à l'équilibre	/	0,1	0,1

$[H_3O^+] = 0,1 + x$

$$K_a = \frac{x(0,1 + x)}{0,2 - x}$$

$x = 3,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$

$x \ll 0,1$

L'acide fort prédomine : on néglige l'apport des H_3O^+ de l'af.

d) Base forte seule en solution

$pOH = -\log_{10} C_b$ rappel: $pH = 14 - pOH$

$\hookrightarrow$ valable si $C_b \gg 2 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L}$

e) Base faible seule en solution:

$$[OH^-] = \frac{-K_b + \sqrt{K_b^2 + 4K_b C_b}}{2} \approx \sqrt{K_b C_b}$$

$\hookrightarrow$ valable si $\sqrt{K_b C_b} < \frac{C_b}{10}$

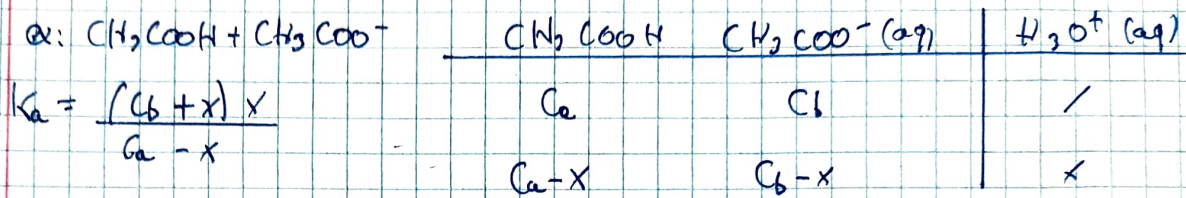
f) Base faible en présence de base forte en solution

→ on néglige la base faible

g) Solution tampon : Af en présence de sa base conjuguée

Af et Bf présent simultanément, la ΔpH va être faible en cas d'ajout d'acide ou de base, jusqu'à certaine limite.

→ présent dans le sang, en pH-métrie, etc.



$$[H_3O^+] = K_a \frac{C_a}{C_b}$$

$$pH = pK_a + \log \frac{C_b}{C_a} \quad \text{Equation de Henderson-Hasselbach}$$

o) Préparer un tampon:

- Af + Bf ou Af en excès + BF ou Bf en excès + AF

o Limites: dilution: pas d'effet sur le pH, mais sur le pouvoir

tampon.

$$\rightarrow pH = pK_a \pm 1 \quad \text{si } 0,1 < \frac{C_b}{C_a} < 10$$

h) Af + B conjuguée - formule générale

$$[H_3O^+] = K_a \frac{C_a - [H_3O^+] + [OH^-]}{C_b + [H_3O^+] - [OH^-]} \quad \text{c'est la grande formule!}$$

i) Indicateurs acido-basiques

→ La forme acide et basique ont des couleurs différentes

→ Au point de virage, $pH = pK_a$, indicateurs ± 1

↳ d'où vient la couleur d'un composé organique?

→ la liaison $C=C$ est chromophore (= qui porte une couleur)

→ l'existence de double liaisons conjuguées diminue ΔE entre le niveau fondamental et le niveau excité.

j) Polyacides / polybases / amphotères

Les polyacides (ex: H_3PO_4 , H_2SO_4 , ...) et polybases (NH_2CO_2) ont plusieurs fonctions successives.

Amphotère : molécule pouvant se comporter soit comme un acide soit comme une base.

condition isoélectrique : si l'amphotère se comporte autant comme un acide que comme une base.

$$K_{a1} \cdot K_{a2} \rightarrow [H_3O^+] = \sqrt{K_{a1} K_{a2}}$$

$$\rightarrow pH_{iso} = \frac{pK_{a1} + pK_{a2}}{2}$$

Application : séparation d'acides aminés par électrophorèse

si $pH < pH_{iso}$: z positive $\rightarrow$ borne négative

si $pH = pH_{iso}$: z neutre $\rightarrow$ Zwitterion

si $pH > pH_{iso}$: z négative $\rightarrow$ borne positive

7.3.6 TITRAGE ACIDE-BASE

a) Acide fort / base forte :

AF et BF sont totalement dissociés

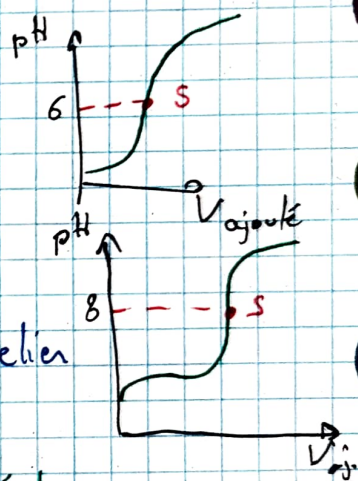
b) Acide faible / base forte :

AF est partiellement dissocié mais

$K = K_a / K_b \gg 1 \rightarrow$ réaction complète
↑
principe de Le Châtelier

c) Polyacide / base forte :

$\rightarrow$ Les trois réactions sont complètes et consécutives



7.4 EQUILIBRES DE SOLUBILITÉ

7.4.1 INTRODUCTION

Les équilibres de précipitation - dissolution se retrouvent :

$\rightarrow$ formation et dissolution des roches

$\rightarrow$ purification de minerais et sels

7.4.2. PRODUIT DE SOLUBILITÉ K_s

$\rightarrow$ pour les solides ioniques se dissolvant dans des solutions aqueuses, à l'équilibre de saturation

$$\Delta K_s \neq 1$$

- Produit de solubilité : constante d'équilibre, dépend de $T, \Delta S, \Delta H$
- solubilité s : concentration max [mol/L] en soluté qui est dissoute à l'équilibre de saturation

$$K_s = \exp\left(\frac{-G^\circ_{\text{diss}}}{RT}\right) = \exp\left(\frac{\Delta S^\circ_{\text{diss}}}{R}\right) \exp\left(\frac{-\Delta H^\circ_{\text{diss}}}{RT}\right)$$

↳ à l'équilibre de dissolution: $\Delta G_{\text{diss}} = 0$ et donc

$$T_{\text{diss}} = \frac{\Delta H_{\text{diss}}}{\Delta S_{\text{diss}}} \approx \frac{\Delta H^\circ_{\text{diss}}}{\Delta S^\circ_{\text{diss}}}$$

① Soluble si $s > 2 \cdot 10^{-2}$ mol/L

insoluble si $s < 1 \cdot 10^{-5}$ mol/L

② Microscopiquement, une solution saturée observe un équilibre dynamique entre dissolution et précipitation.

③ $\text{Sel} \rightleftharpoons n \text{ cation} + m \text{ anion}$

$$K_s = [\text{cation}]^n \cdot [\text{anion}]^m$$

$$K_s = (n s)^n \cdot (m s)^m$$

7.4.3 MODIFICATIONS DE LA SOLUBILITÉ

a) Température

① K_s dépend de la température

$$\ln K_s = \frac{-\Delta H^\circ_{\text{diss}}}{RT} + \frac{\Delta S^\circ_{\text{diss}}}{R}$$

→ Le processus de dissolution peut-être endo ou exothermique.

↳ si exo et $\uparrow T$, la réaction sera accélérée mais moins spontanée.

b) Effet d'ion commun!

→ s peut être modifiée par l'addition d'un ion déjà présent dans la réaction à l'équilibre.

c) Couplage avec la complexation

Complexe: rx constitué d'un ion ou atome métallique central entouré par des ligands.

de coordination: # de ligands attachés à l'élément métallique.

Constante de complexation: constante d'éq. correspondant à la réaction de formation du complexe apd l'élément métallique et des ligands.

→ Si le complexe formé est soluble, la complexation ouvre donc une "nouvelle voie" de dissolution

d) Modification du pH.

Des ions en milieu aqueux sont susceptibles de réagir avec H_2O , H^+ ou OH^- via une réaction A-B.

↳ permet A ou B la solubilité.

↳ Un sel MX sera plus soluble en milieu acide si l'anion X^- est une base.

7.5 RÉACTIONS D'OXYDO-RÉDUCTION

7.5.1 Rappels

⊙ Redox: transfert d'électron d'un réducteur vers un oxydant

⊙ Oxydation: perte d'électrons ex: $K(s) \rightleftharpoons K^+(aq) + e^-$

⊙ Réduction: gain d'électron ex: $H^+(aq) + 1e^- \rightleftharpoons \frac{1}{2} H_2(g)$

⊙ L'ensemble oxydé/réduit forme un couple redox

Dans les tables, les couples sont donnés dans le sens de la réduction.

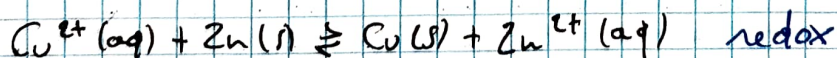
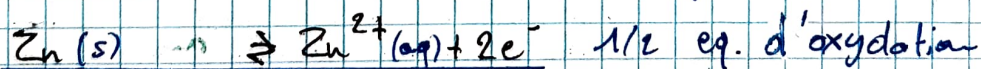
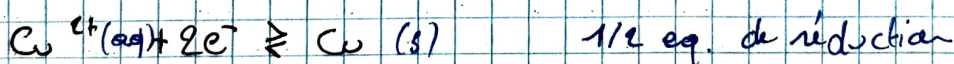
⊙ Une équation redox peut-être décomposée en 2 demi-réactions, impliquant chacune un des couples redox

ex: Cu^{2+}/Cu et Zn^{2+}/Zn

$$E^\circ = 0,342 V$$

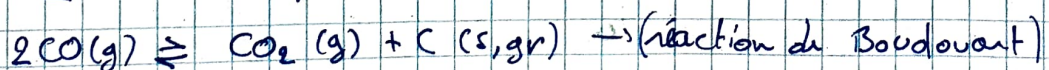
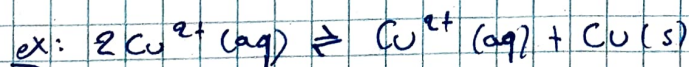
$$E^\circ = -0,762 V$$

→ Cu^{2+} est plus oxydant que Zn^{2+} , donc on écrit



⊙ Dismutation:

Réaction redox où le réactif joue le rôle d'oxydant et de réducteur.



⊙ Détermination des $\#$ d'oxydation (N.O.)

- N.O. (élément atomique) = 0
 - N.O. (ion monoatomique) = charge
 - N.O. (oxygène) = -2, sauf pour les peroxydes (= -1)
 - N.O. (H) = +1, sauf dans les hydrures (= -1)
- N.O. = charge de cet atome s'il était dans des liaisons ioniques pures
- } $\sum \text{N.O.} = \text{charge du composé}$

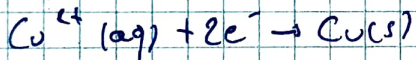
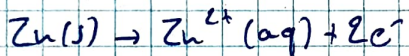
7.5.2 ELECTROCHIMIE : piles, potentiels, ΔG , eq. de Nernst

a) Cellule électrochimique:

- Objectif: transfert spontané d' e^- du réducteur $\rightarrow$ l'oxydant pour en extraire de l'E.

- Idée de base: séparer les couples redox en deux compartiments (électrodes)

ex: pont salin



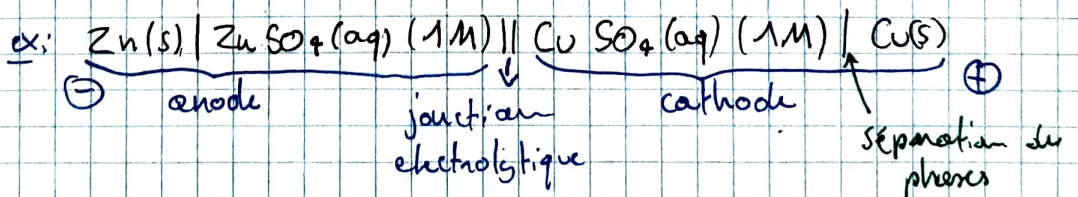
- 3 modes de fonctionnement:

- 1) Circuit ouvert (courant nul)

- 2) Mode galvanique (pile)

- ### 3) Mode électrolyse (imposition de courant)

- Notation simplifiée: chaîne électrochimique



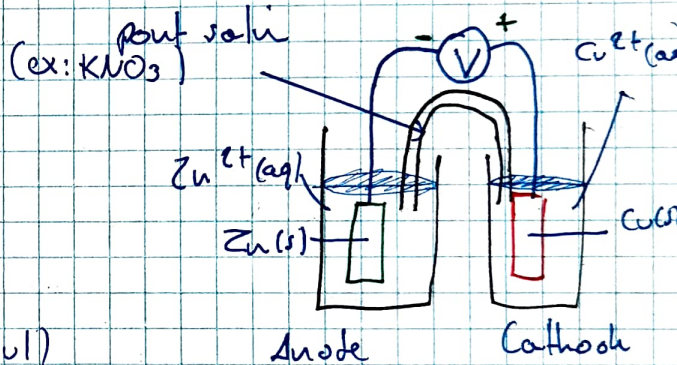
- Remarque: $\rightarrow$ cathode $\rightarrow$ Réduction
 $\rightarrow$ anode $\rightarrow$ oxydation

b) Force électromotrice et énergie libre

La force électromotrice est le ΔV aux bornes de la cellule

ist donc par $\Delta E = E_{\text{cathode}} - E_{\text{anode}}$

→ 1 coulomb soumis à une ddp de 1V libère un E de 1 J



→ La force électromotrice est liée à ΔG de la redox:

$$f.e.m. [V] = \Delta E [V] = \frac{W [J]}{q [C]} \text{ et donc}$$

$$\Delta G = -nF\Delta E \text{ ou } n \text{ est le \# de mole d'e}^-$$

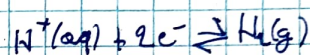
$$\text{et } F = \text{Faraday} = 96\,485 \text{ C/mole d'e}^- \\ = 1,602 \cdot 10^{-19} \cdot 6,02 \cdot 10^{23}$$

$$F = q_{e^-} \cdot N_A$$

• Condition de spontanéité: $\Delta E > 0$

c) Potentiels standard et constante d'équilibre

⊙ Chaque couple a un potentiel standard = potentiel du couple dans les condit° standard.



⊙ Le couple de référence: électrode standard à l'H H^+/H_2

ESH

E_0

⊙ Le potentiel standard E_0 est défini comme la ΔV entre le couple (borne +) et l'ESH (borne -)

⊙ Les valeurs des potentiels d'électrode sont déterminées à courant nul → équilibre dynamique à chaque électrode

$$\Delta E^\circ_{\text{acide}} \neq E^\circ_{\text{basique}}$$

⊙ Le E° d'un couple est lié à ΔG° de la demi équation correspondante:

$$\Delta G^\circ = -nF E^\circ$$

→ On peut alors exprimer le $\Delta_r G^\circ$ d'une redox:

$$\Delta_r G^\circ = -nF \Delta E^\circ$$

⊙ Conclusion: lien entre la constante d'équilibre et ΔE° :

$$K(T) = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}\right) = \exp\left(\frac{nF \Delta E^\circ}{RT}\right)$$

d) L'équation de Nernst

$\Delta 45$

vers redox.

⊙ Rappel: $\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q$

⊙ Pour chaque couple, nous avons:

8,314

quotient réactionnel

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln Q$$

équation de Nernst

#e⁻ libérés $nF \rightarrow e \cdot N_A$

$$E = E^\circ - \frac{0,0592}{n} \log_{10}(Q)$$

→ Il faut calculer E des électrodes séparément

E) Stoechiométrie d'une électrolyse

Quelle est la qte de matière créée / consommée quand un courant passe dans une cellule pendant un temps t ?

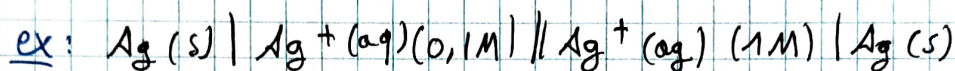
→ Si I est constant: $Q = I \cdot t = n_e \cdot F$

$$\hookrightarrow n_e = \frac{I \cdot t}{F}$$

Si on connaît la relation entre n_e et n_{moles} , on connaît la variation de masse.

7.5.3 APPLICATIONS ET EXEMPLES

- ① Pile de concentration: cellule dont les deux compartiments ont les même composants mais à ≠ concentrations



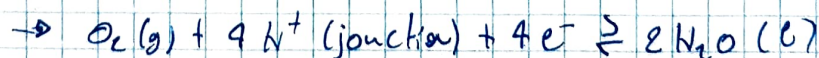
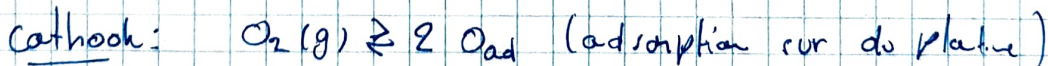
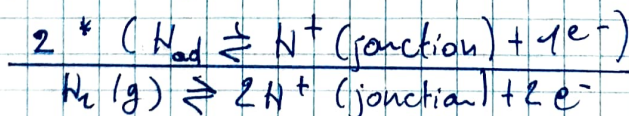
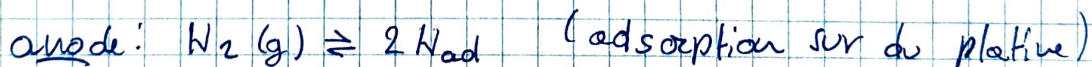
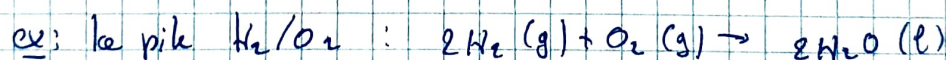
$$E_{\text{cathode}}(V) = E^\circ_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = 0,800V$$

$$E_{\text{anode}}(V) = E^\circ_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{1}{0,1}$$

$$\left. \begin{array}{l} E_{\text{cathode}}(V) = E^\circ_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = 0,800V \\ E_{\text{anode}}(V) = E^\circ_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{1}{0,1} \end{array} \right\} \Delta E_{\text{pile}} = E_{\text{cat}} - E_{\text{ano}} = 0,0592V$$

- ① Batterie: une pile (cellule) galvanique (ou un groupe de cellule galvanique reliés en série)

- ① Piles à combustible (fuel cells): cellule galvanique alimentée en continu en réactif où on remplace la combustion par une redox contrôlée.



- ① La jonction doit être capable de transporter les H^+ de l'anode à la cathode.

- ① Lutte contre la corrosion: protection par passivation

- ① pH-métrie: électrode ion sélective: ΔV en une électrode insensible (référence) et une sensible.

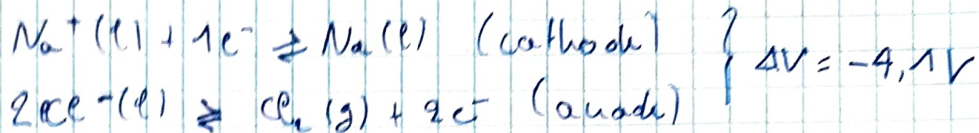
① Pile sèche : anode: $Zn(s) \rightleftharpoons Zn^{2+}(aq) + 2e^{-}$

cathode: $2NH_4^{+} + 2MnO_2 + 2e^{-} \rightleftharpoons Mn_2O_3 + 2NH_3 + H_2O$

② Electrolyse en sel fondu: $\rightarrow$ production de Na et de Cl à partir de NaCl

$\rightarrow$ on chauffe NaCl (aq) afin d'éliminer l'eau et obtenir

NaCl (l). Ensuite on électrolyse:



$\rightarrow$ extraction d'aluminium à partir de Al_2O_3

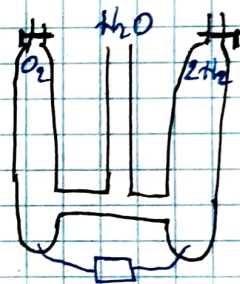
On rajoute Na_3AlF_6 pour baisser le point de fusion (mélange eutectique)

③ Electrolyse de l'eau

anode: $2H_2O(l) \rightleftharpoons O_2(g) + 4H^{+}(aq) + 4e^{-}$

cathode: $2H^{+}(aq) + 2e^{-} \rightleftharpoons H_2(g)$

$2H_2O(l) \rightleftharpoons 2H_2(g) + O_2(g)$



CH 8 CINÉTIQUE CHIMIQUE

8.1 CONCENTRATIONS & VITESSE DE RÉACTION

8.1.1 INTRODUCTION

Une réaction spontanée ne veut pas dire rapide

$\hookrightarrow$ Ici on étudiera les vitesses de réactions

8.1.2 DEFINITIONS

vitesse de réaction: variation de concentration d'un réactif (ou d'un produit) par intervalle de temps.

$$v_{\text{moy}} = - \frac{\Delta[R]}{\Delta t} \quad \text{pour un réactif} \quad \left. \vphantom{v_{\text{moy}} = - \frac{\Delta[R]}{\Delta t}} \right\} v_{\text{moy}} > 0$$

$$v_{\text{moy}} = \frac{\Delta[P]}{\Delta t} \quad \text{pour un produit}$$