

Solution aqueuses = applications

Dosages

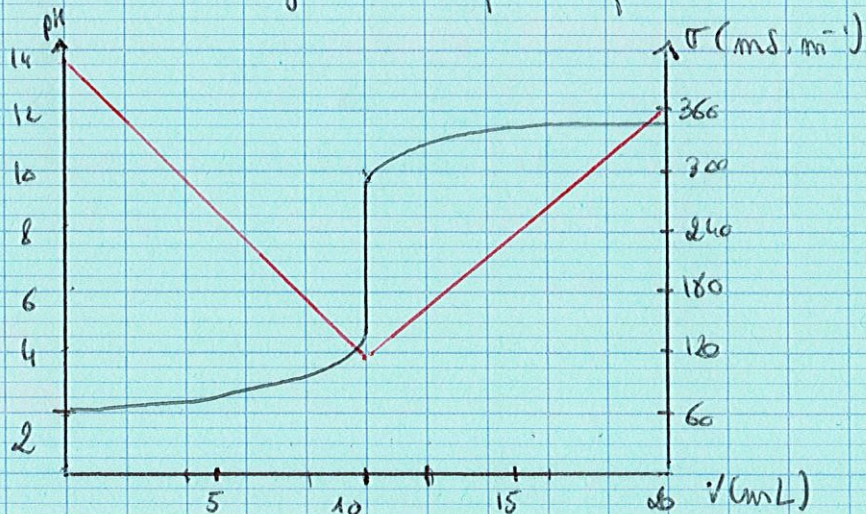
• Une réaction peut servir pour un dosage si elle est quantitative (si $K' > 10^4$) et rapide (lié à la cinétique).

Elle doit également être unique (pas de réactifs concurrentes). L'équivalence correspond au pt du dosage où le réactif titrant et le réactif titré sont en proportions stœchiométriques.

• Exemple : dosage de 10 mL de HCl de concentration C par de la soude ($C = 10^{-2} \text{ mol/L}$)
↳ acide fort

↳ la réaction de dosage $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ $K' = 1/K_e = 10^{14}$

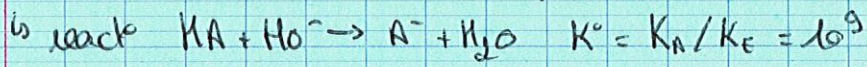
$$n(\text{H}^+_{\text{init}}) = C \times 10 = n(\text{OH}^-_{\text{ajouté}}) = C \times V_{\text{eq}} \rightarrow V_{\text{eq}} = 10 \text{ mL}$$



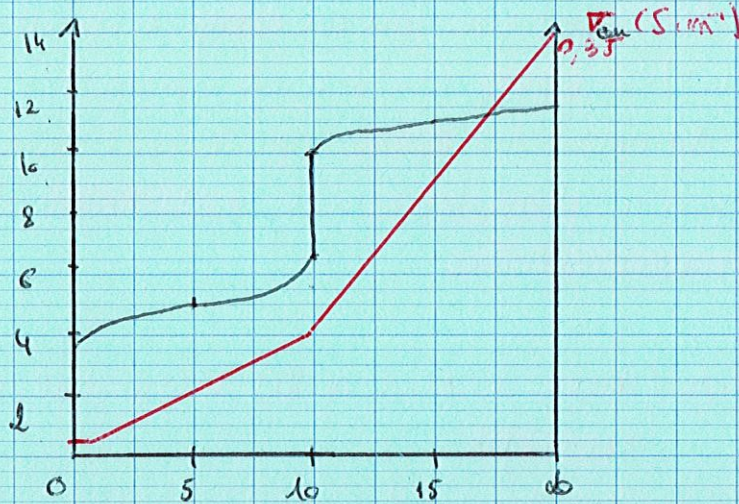
pH → suit de pH à l'équivalence - Pour $V=0 \text{ mL}$ $[\text{H}_3\text{O}^+] = C = 10^{-2} \rightarrow \text{pH} = 2$
à l'éq. $\text{pH} = 7$ (RP: autoprotolyse de l'eau) et pour $V=20 \text{ mL}$, excès de soude à la concentration $C/3$ qui impose le pH $\text{pOH} = -\log(C/3)$
 $\rightarrow \text{pH} = 11,5$

σ → Avant l'éq il y a appauvri d'ions Na^+ et diminution des ions H_3O^+ , la conductivité diminue (car la conduc. molaire molaire unique des H_3O^+ est plus grande que celle de Na^+). Après l'éq il y a excès des ions HO^- et Na^+ → $\sigma \uparrow$
 σ varie en $1/V_1$ car $V_1 = V_1 + V$ (loi de Kohlrausch)

Ex : dosage de 10 mL de l'acide faible AH de concentr^o C par de la soude ($C = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$) et $pK_a (AH/A^-) = 5$



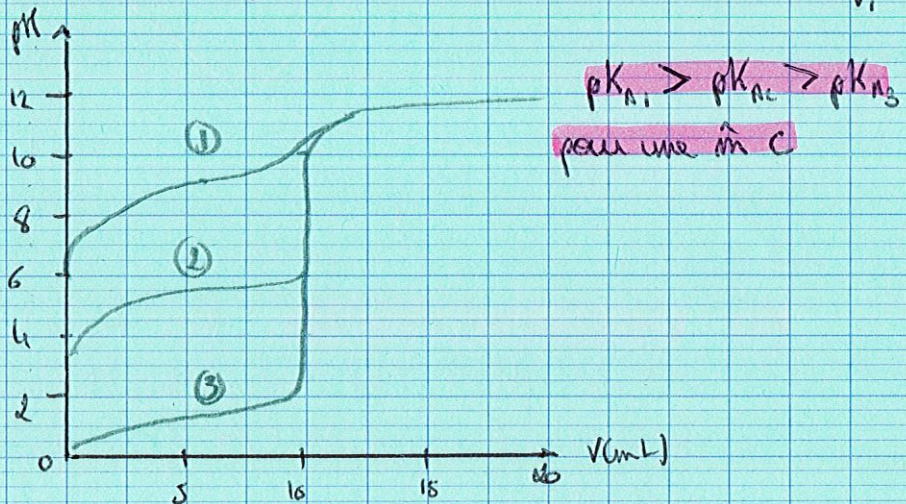
$V_{eq} \rightarrow m(AH)_{init} = C \times 10 = n_{HO^-} = C \times V_{eq} \Rightarrow V_{eq} = 10 \text{ mL}$

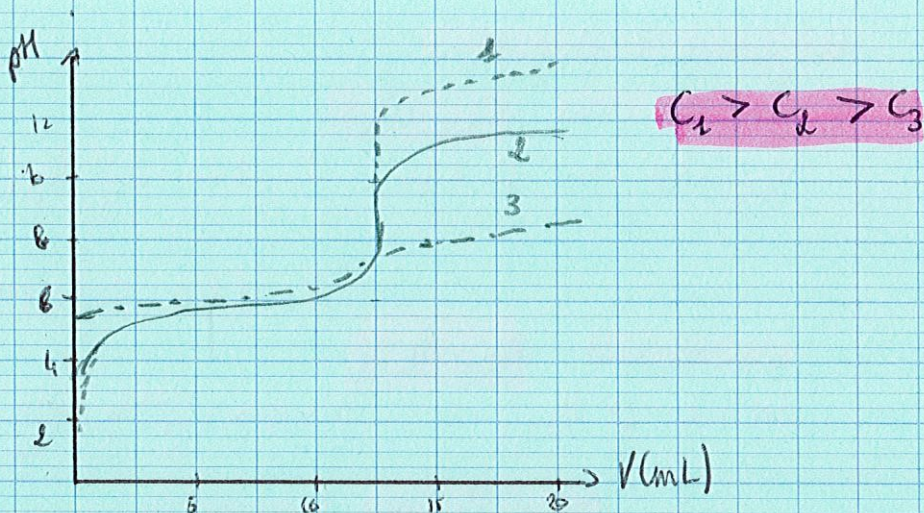


La courbe pH est caractérisé par un saut de pH à l'éq. et une inflex^o à la demi-équivalence ($pH = pK_a$ pour un mélange équimolaire)

Avant l'éq apparaît d'ions A^- et Na^+ $\rightarrow \nabla \nearrow$ ($d^o(OH^-) > d^o(A^-)$)

∇ varie en $1/V_i$ $V_t = V_i + V$ n le dilu^o négligeable ($V \ll V_i$) la courbe $\nabla = f(V)$ est constituée de segments. Ici par le cas $\rightarrow \nabla_{car} = \nabla \times \frac{V_t}{V_i} = f(V)$





• Si un diacide H_2A caractérisé par 2 ctes d'acidité K_{a1} et K_{a2} . Les 2 acidités sont dissociées séparément lorsqu'à la 1^{re} eq. H_2A est donc à hauteur de 99% alors que HA^- est donc à moins de 1%

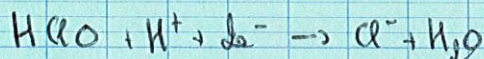
$$\rightarrow [H_2A] / [HA^-] \leq 1\% \Rightarrow pH \geq pK_{a2} + 2$$

$$[HA^{2-}] / [HA^-] \leq 1\% \Rightarrow pH \leq pK_{a1} - 2$$

$\Rightarrow pK_{a2} - pK_{a1} > 4$ pour dissocier les acidités séparément \rightarrow 2 sauts de pH.

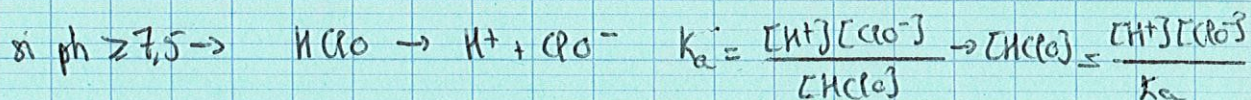
Diagramme E-pH

• Potentiel standard en fctⁿ du pH de ClO^- / ClO^- . $E^\circ (HClO / ClO^-) = 1.5V$
 $pK_a (HClO / ClO^-) = 7,5$



$$\rightarrow E = E^\circ + 0,03 \log \left(\frac{[H^+][HClO]}{[ClO^-]} \right) = E^\circ + 0,03 \log \left(\frac{[HClO]}{[ClO^-]} \right) - 0,03 pH$$

cte

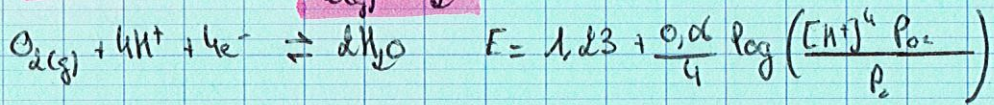


$$\rightarrow E = E^\circ + 0,03 \log \left(\frac{[ClO^-]}{K_a [H^+]} \right) - 0,06 pH$$

cte

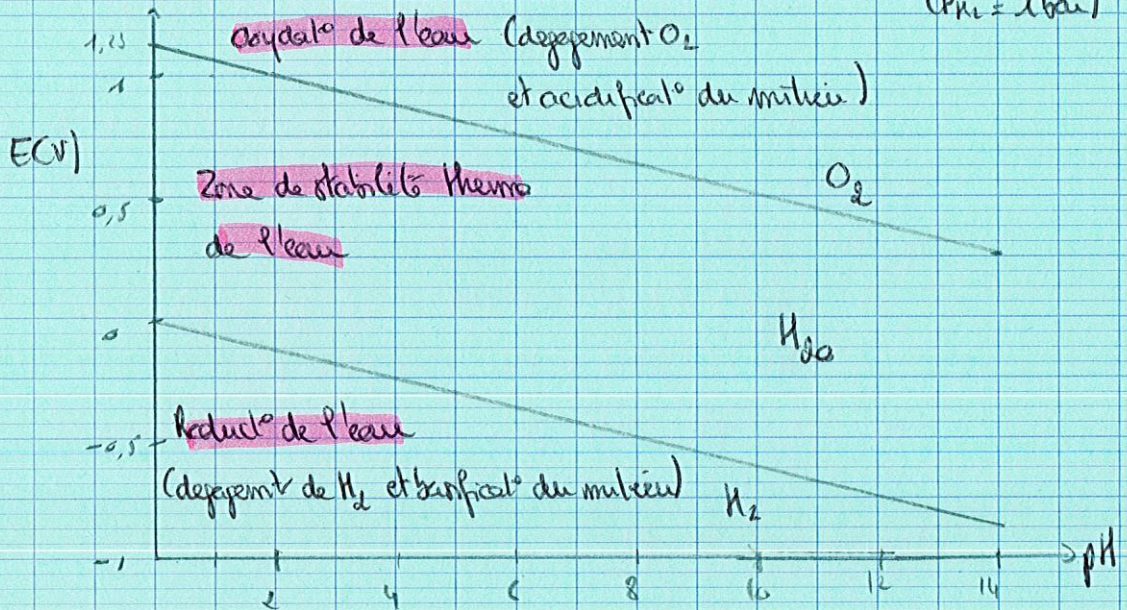
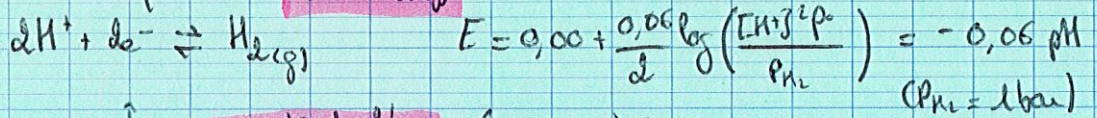
Diagramme E-pH de l'eau

↳ eau réducteur $O_2(g) / H_2O$



$$E = 1,23 - 0,06 \text{ pH} \quad (P_{O_2} = 1 \text{ bar})$$

↳ eau oxydant $H_2O / H_2(g)$

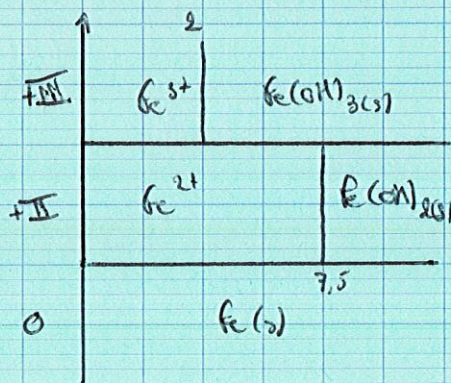


↳ **Diagramme E-pH du fer** en tenant compte des espèces $Fe(s)$, Fe^{2+} , Fe^{3+} , $Fe(OH)_2(s)$ et $Fe(OH)_3(s)$ pour une concentrat° en espèce dissoutes $c_f = 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}$

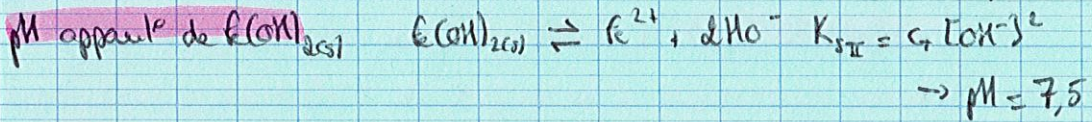
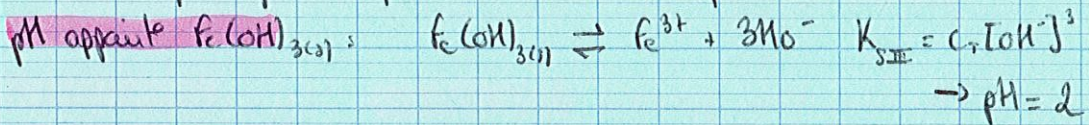
$$E^\circ(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = 0,77 \text{ V} ; \quad E^\circ(Fe^{2+}/Fe) = -0,44 \text{ V}$$

$$pK_{s,II}(Fe(OH)_2(s)) = 15 ; \quad pK_{s,III}(Fe(OH)_3(s)) = 38$$

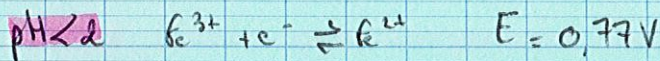
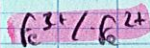
① **II** faut d'abord classer les espèces par degré d'oxydat° croissant



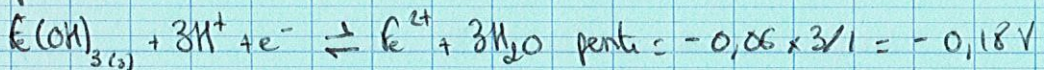
① Pour chaque degré d'oxydation déterminer les fonctions



② Fonction redox:

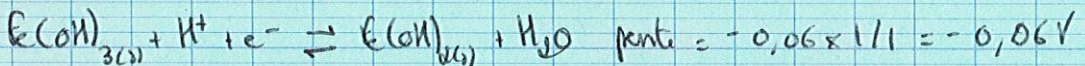


$2 < pH < 7,5$



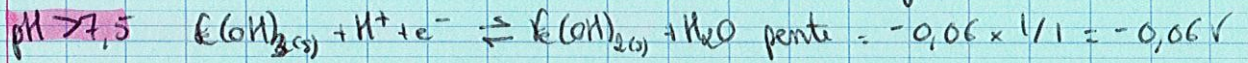
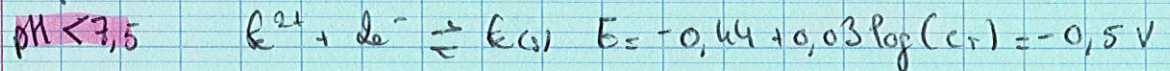
par continuité à $pH = 2$, $E = 1,13 - 0,18 pH$

$pH > 7,5$



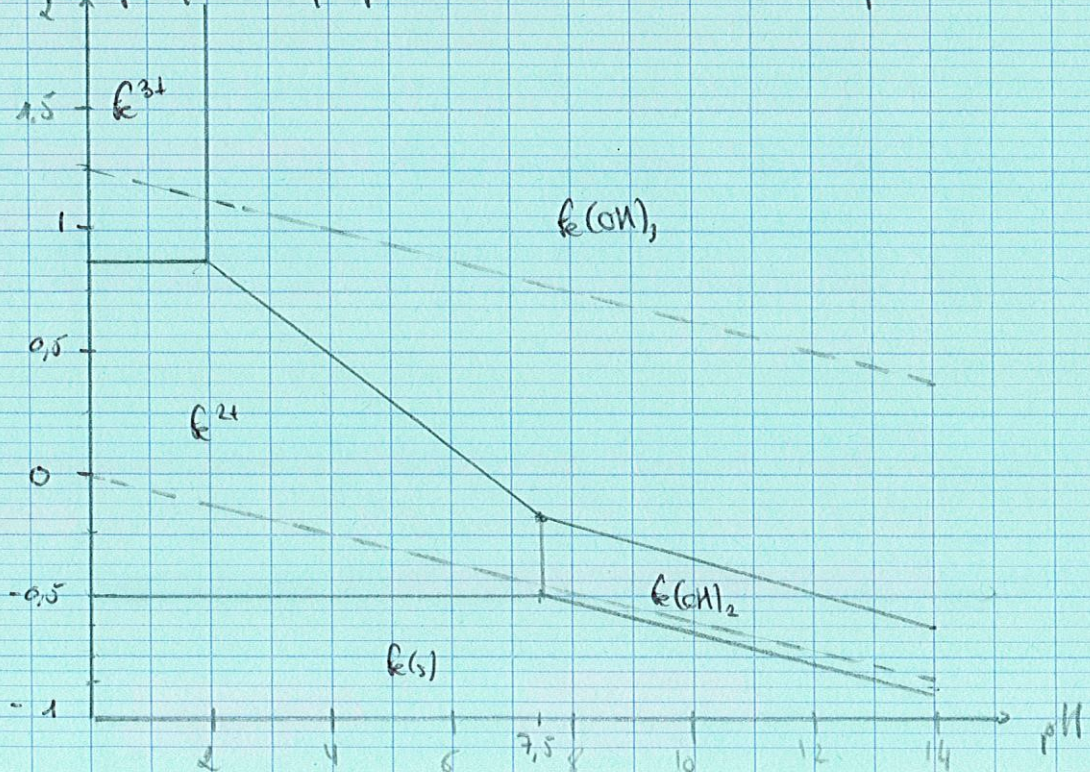
par continuité à $pH = 7,5$ $E = 0,23 - 0,06 pH$

Couple $Fe^{2+}/Fe(s)$



par continuité à $pH = 7,5$ $E = 0,05 - 0,06 pH$

③ On veut vérifier qu'il n'y a pas de croisement des courbes E-pH



Electrolyse

- Au cours d'un processus électrochimique, il y a déplacement de matière de réactifs de la solution (électrolyte, conduction ionique) vers la surface de l'électrode, échange électronique à la surface de l'électrode (conducteur électronique); déplacement de matière de produits de la surface de l'électrode vers la solution.
- Le déplacement de la matière est la somme de 3 phénomènes : diffusion (déplacement de matière due à une inhomogénéité de concentration); migration (déplacement des espèces ioniques sous l'influence du champ électrique entre les 2 électrodes); convection (déplacement d'ensemble du fluide).

Anode \rightarrow oxydation \rightarrow borne \ominus d'une pile mais \oplus d'un électrolyseur
Cathode \rightarrow réduction

- Un générateur externe permet la réalisation d'une transfé non spontanée = la réaction d'électrolyse (contraire d'une pile où une réaction spontanée génère le passage d'un courant). A l'anode (resp. cathode), l'oxydation (resp. la réduction) nécessitant le plus petit potentiel d'oxydation (resp. le plus grand potentiel de réduction) est majoritaire.

La tension U nécessaire à l'électrolyse tient compte des potentiels rédox thermodynamiques $E_1^0 - E_2^0$, de la chute ohmique Ri liée à la résistance R du syst.

électrolyte / électrodes, on a $U > U_{\min} = E_1^0 - E_2^0 + Ri$
chute ohmique

- En pratique il faut une tension $U > U_{\min}$ à cause des pics de surtension dus à la cinétique de la réaction.

Le faradaïque de m/M moles de substances fournies correspondent à l'échange de $m \cdot m \cdot F / M$ moles d'électrons ($X^{n+} + n e^- \rightleftharpoons X$) soit une charge $q = m \cdot m \cdot F / M$
L'intensité du courant d'électrolyse est :

$$I = \frac{q}{t} = \frac{m \cdot m \cdot F}{M t} \quad \text{soit} \quad m = \frac{I \cdot M}{n \cdot F}$$