



Cours Chimie des solutions

Lamia MAMMERI

2024 - 2025

AVANT-PROPOS

Le présent polycopié constitue un support pédagogique destiné à accompagner les étudiants dans l'apprentissage de la chimie des solutions aqueuses. Il s'adresse plus particulièrement aux étudiants de deuxième et troisième années de licence de l'enseignement supérieur en Ingénierie mécanique, Génie des procédés, ainsi qu'aux étudiants inscrits en Chimie analytique au sein des facultés des Sciences de la technologie, de Génie des procédés et des Sciences exactes.

L'objectif principal de cet ouvrage est d'aider l'étudiant à adopter une démarche méthodique et rigoureuse lui permettant de mettre en œuvre les concepts fondamentaux de la thermodynamique chimique pour comprendre et maîtriser les équilibres en solution aqueuse. À travers des explications claires, des exemples variés et une approche progressive, il vise à renforcer l'autonomie de l'étudiant dans l'analyse des systèmes chimiques en solution.

Le premier chapitre est dédié à l'étude des équilibres acido-basiques en solution aqueuse. Il aborde en détail la détermination du pH des solutions en s'appuyant sur des approximations judicieuses et sur la compréhension des courbes de titrage acido-basiques, élément clé dans de nombreuses applications pratiques.

Le deuxième chapitre traite des équilibres de précipitation et de dissolution. Il présente les conditions thermodynamiques nécessaires à la formation ou à la disparition d'un précipité, et discute également des réactions compétitives ou successives susceptibles de se produire dans une même solution.

Le troisième chapitre est consacré à la complexation en solution. Il introduit les notions essentielles liées à la formation des complexes, la stabilité des espèces formées, ainsi que les équilibres associés. Ce chapitre met en lumière le rôle des constantes de formation (K_f) et leur détermination, en s'appuyant notamment sur les applications analytiques.

Le quatrième chapitre constitue une introduction à l'électrochimie, domaine incontournable dans l'étude des réactions d'oxydoréduction. L'accent est mis sur l'aspect thermodynamique des systèmes électrochimiques, la formulation et l'interprétation de l'équation de Nernst, ainsi que la détermination des constantes d'équilibre à partir des potentiels redox.

Ce manuel a été conçu dans le but de favoriser une meilleure compréhension des phénomènes physico-chimiques en solution et d'en faciliter l'application dans des contextes aussi bien académiques que professionnels.

Lamia Mammeri

Sommaire

Chapitre I : Généralités sur les solutions

1. Définition d'une solution.....	1
2. Expressions de la proportion de soluté.....	1
2.1. Expressions des quantités.....	1
2.1.1. Masse.....	1
2.1.2. Volume.....	1
2.1.3. Nombre de moles.....	1
2.1.4. Équivalent (eq).....	3
2.2. Expression des concentrations.....	5
2.2.1. Concentration molaire (C_M) ou Molarité (M).....	5
2.2.2. Concentration massique (C_m).....	5
2.2.3. Normalité (N).....	6
2.2.4. Molalité (m).....	7
2.2.5. Fraction molaire.....	7
2.2.6. Pourcentages volumique et massique.....	8
2.2.7. Molarité d'une solution commerciale.....	9
3. Préparation d'une solution.....	10
3.1. Préparation par pesée.....	10
3.2. Préparation par dilution.....	10
4. Dissociation des électrolytes.....	11
5. Coefficient d'ionisation (α).....	12
6. Force ionique (I).....	13
7. Activité (a) et Coefficient d'activité (γ).....	14
7.1. Activité (a).....	14
7.2. Coefficient d'activité (γ).....	14
7.3. Variations des valeurs de l'activité.....	15
8. Conduction des solutions d'électrolytes.....	16
8.1. Passage du courant au sein d'une solution.....	16
8.2. Conductivité d'une solution.....	16
8.3. Conductivité molaire ionique.....	16
8.4. Conductivité molaire d'un électrolyte.....	17
8.4.1. En fonction des conductivités molaires ioniques.....	17
8.4.2. En fonction de la concentration de l'électrolyte et de la conductivité σ	18
8.5. Conductimétrie.....	18
8.6. Remarque importante concernant les unités.....	19
8.7. Titrage conductimétrique.....	20

Chapitre II : Les acides et les bases

1. Définitions des acides et des bases.....	21
2. Couples acide-base dans l'eau.....	21
3. Rôle acido-basique de l'eau.....	23
4. Réaction acido-basique.....	23
5. Autoprotolyse de l'eau.....	23
6. Force des acides et des bases dans l'eau.....	24
6.1. Acides et bases forts (effet de nivellement).....	24
6.2. Acide faible.....	24
6.3. Base faible.....	25
6.4. Couple acide-base.....	25
7. Prévion des réactions acide – base.....	27
8. Notion de pH.....	29
8.1. Définition du pH.....	29
8.2. Échelle de pH.....	29
9. Diagramme de prédominance pour un couple acide-base faibles.....	30
10. Coefficient de dissociation.....	31
11. Calcul du pH des solutions aqueuses.....	32
11.1. pH d'une solution d'acide fort.....	32
11.2. pH d'une solution de base forte.....	34
11.3. pH d'une solution d'acide faible.....	36
11.4. pH d'une solution de base faible.....	39
11.5. pH de solution de polyacides et de polybases.....	43
11.6. pH d'une solution d'ampholyte.....	45
11.7. pH d'un mélange de deux acides.....	47
a) Mélange de deux acides forts.....	47
b) mélange d'un acide fort et d'un acide faible.....	47
c) mélange de deux acides faibles.....	49
11.8. pH d'un mélange de deux bases.....	50
a) mélange de deux bases fortes.....	50
b) mélange d'une base forte et d'une base faible.....	51
c) mélange de deux bases faibles.....	52
11.9. pH d'un mélange d'un acide fort et d'une base forte.....	54
11.10. pH d'un mélange d'un acide faible et de sa base conjuguée.....	55
11.11. pH d'un mélange d'un acide faible et d'une base faible non conjuguée.....	56
11.12. pH d'une solution d'un sel.....	57
a) Sel d'acide fort et de base forte.....	57
b) Sel d'acide fort et de base faible.....	57
c) Sel d'acide faible et de base forte.....	57
d) Sel d'acide faible et de base faible.....	57
12. Solutions tampons.....	58
12.1. Définition.....	58
12.2. Préparation d'une solution tampon.....	58

Sommaire

12.3. Propriétés des solutions tampons.....	58
12.3.1. Influence de la dilution.....	58
12.3.2. Influence de l'addition d'ions H_3O^+ ou d'ions OH^-	59
12.4. Pouvoir tampon.....	60
12.4.1. Exemple de calcul du pouvoir tampon.....	60
a) Acide fort + base forte.....	60
b) Mélange d'un acide faible et de sa base conjuguée + base forte.....	61
12.4.2. La somme des pouvoirs tampon.....	64
13. Indicateurs.....	65
13.1. Définition des indicateurs colorés.....	65
13.2. Zone de virage des indicateurs colorés.....	65
13.3. Conditions d'utilisation.....	67
13.4. Choix de l'indicateur.....	67
13.4. Effet de dilution.....	67
13. Titrages acido-basiques.....	68
14.1. Définitions et techniques.....	68
14.2. Conditions expérimentales du titrage.....	68
14.3. Titration d'un acide fort par une base forte.....	69
14.4. Titration d'un acide faible par une base forte.....	72
14.5. Titration d'une base faible par un acide fort.....	74

Chapitre III : Réactions de précipitation

1. Solubilité et produit de solubilité des électrolytes peu solubles.....	76
1.1. Solubilité.....	76
1.2. Produit de solubilité.....	77
1.3. Relation entre le produit de solubilité K_s et la solubilité s dans l'eau pure.....	78
1.4. Règles de Précipitation.....	79
1.5. Domaine d'existence du précipité.....	80
1.6. Précipitation sélective (compétitive).....	81
2. Facteurs influençant la solubilité des sels peu solubles.....	83
2.1. Effet de la température sur la solubilité.....	83
2.2. Effet d'ion commun sur la solubilité.....	84
2.3. Effet du pH sur la solubilité.....	85
2.3.1 Cas de sels peu solubles dont l'anion est base conjuguée d'un acide faible.....	85
2.3.2. Cas des sulfures métalliques.....	88
2.3.3. Cas des hydroxydes métalliques.....	89
2.3.4. Cas d'un hydroxyde amphotère.....	90
2.4. Effet de complexation sur la solubilité.....	94
2.4.1. Dissolution d'un précipité par formation de complexe.....	94
2.4.2. Évolution de la solubilité par formation de complexes.....	95
3. Dosage des ions halogénures par la méthode de Mohr : titrage par précipitation.....	96

Chapitre IV : Réactions de complexation

1. Définitions.....	97
2. Nomenclature des complexes.....	98

Sommaire

2.1. Formule et structure des complexes.....	98
2.2. Nomenclature des ligands.....	98
2.3. Préfixes multiplicatifs.....	98
2.4. Nom du complexe.....	98
3. Stabilité et dissociation des complexes.....	99
3.1. Constante de stabilité (K_f) et Constante de dissociation (K_d).....	99
3.2. Constantes successives et globales de formation.....	100
3.3. Diagramme de prédominance des complexes.....	101
3.3.1. Cas d'un complexe simple de type ML	102
3.3.2. Cas des complexes successifs de type ML_n	102
3.4. Facteurs internes influençant la stabilité des complexes (prévision de réactions).....	105
3.4.1. Compétition entre complexes d'un même ion central.....	105
3.4.2. Compétitions entre complexes d'un même ligand.....	107
4. Influence du pH sur la stabilité des complexes.....	107
4.1. Les complexes à ligand ayant des propriétés basiques.....	107
4.2. Les complexes avec un ion central formant des composés hydroxydes.....	110
5. Dissociation d'un complexe et précipitation.....	110
6. Titration complexométrique.....	111
6.1 Principe.....	111
6.2. Dosage complexométrique par colorimétrie.....	111
6.3. Dosage complexométrique par spectrophotométrie.....	111

Chapitre V : Réactions d'oxydo-réduction

1. Définitions.....	113
2. Nombre d'oxydation (n.o) (ou degré d'oxydation, d.o).....	114
3. Équilibrage des demi-équations redox.....	116
4. Équilibrage de la réaction redox par le nombre d'oxydation.....	117
5. Réaction de dismutation et antidismutation.....	118
6. Réalisation pratique des réactions d'oxydoréduction.....	119
6.1. Transfert direct d'électrons (Voie chimique).....	119
6.2. Transfert indirect d'électrons (Voie électrochimique).....	119
6.2.1. Les cellules galvaniques (piles électrochimiques).....	120
6.2.1.1. Définitions.....	120
6.2.1.2. La pile Daniell.....	120
6.2.1.3. Convention d'écriture d'une pile.....	121
6.2.1.4. Piles à électrodes inertes.....	121
6.2.1.5. Force électromotrice d'une pile.....	122
6.2.2. Les cellules électrolytiques.....	122
7. Formule de Nernst.....	123
8. Mesure du potentiel d'électrode et types d'électrodes.....	124
8.1. Électrode de référence; Électrode Normale à Hydrogène (E.N.H).....	124
8.2. Différents types d'électrodes.....	124
8.2.1. Électrode de Première Espèce.....	124

Sommaire

8.2.2. Électrode de Deuxième Espèce.....	125
8.2.3. Électrode de Troisième Espèce.....	126
8.3. Mesure du Potentiel d'Électrode.....	126
9. Potentiel d'un couple redox (Potentiel d'électrode, E).....	126
10. Potentiel standard d'électrode (E°).....	126
11. Classification des couples (Ox/Red).....	127
12. Prévion du sens des réactions d'oxydo-réduction.....	128
12.1. Prévion qualitative: règle du gamma.....	128
12.2. Prévion quantitative : détermination de la constante d'équilibre d'une réaction redox..	128
13. Détermination de K_f d'un complexe.....	130
14. Combinaison des demi-réactions.....	130
14.1. Détermination d'une constante thermodynamique.....	130
14.2. Détermination du potentiel standard d'une nouvelle réaction.....	131
15. Influence du pH sur le potentiel d'oxydoréduction.....	131
16. Influence de la précipitation sur le potentiel d'oxydoréduction.....	132
17. Influence de la complexation sur les propriétés oxydoréductrices.....	133

Chapitre I : Généralités sur les solutions

1. Définition d'une solution

Une solution est un mélange homogène (monophasique) de deux ou plusieurs substances. Le constituant majoritaire est appelé **solvant**, tandis que le ou les constituant(s) minoritaire(s) sont appelé(s) **soluté(s)**. Le soluté peut être sous forme solide, liquide ou gazeuse.

Une solution liquide est dite aqueuse lorsque le solvant est l'eau.

Une solution est dite saturée en un soluté donné lorsqu'elle contient la quantité maximale de ce soluté pouvant être dissoute dans le solvant, à une température et une pression données.

Remarque sur le pouvoir dissolvant de l'eau

La molécule d'eau (H_2O) est polaire, ce qui lui confère un **fort pouvoir solvant** vis-à-vis :

- des **composés ioniques** (ex. : $NaCl$), grâce à l'interaction électrostatique entre les ions et les dipôles de l'eau ;
- des **composés polaires** (ex. : éthanol, saccharose), qui peuvent former des liaisons hydrogène ou des interactions dipôle-dipôle avec l'eau.

2. Expressions de la proportion de soluté

Pour décrire une solution, il est nécessaire d'en préciser la composition.

2.1. Expressions des quantités

Une quantité de matière peut être exprimée de différentes manières :

2.1.1. Masse (m):

Exemple : 32 g d'oxygène (O_2).

La masse est une grandeur fondamentale, généralement exprimée en grammes (g) ou kilogrammes (kg)

2.1.2. Volume (V) (applicable aux gaz et liquides purs)

Exemple : 22,4 L d'oxygène (O_2) dans les conditions normales de température et de pression (CNTP).

Le volume dépend des conditions de pression (P) et de température (T).

2.1.3. Nombre de moles :

Exemple 1 mole d'oxygène (O_2).

• Définition d'une mole :

Une mole correspond à la quantité de matière contenant le même nombre d'entités élémentaires (atomes, ions, molécules, etc.) qu'il y a d'atomes de carbone dans 12 g de carbone-12 ($^{12}_6C$).

Ce nombre, noté N_A , est appelé constante d'Avogadro et vaut : $N_A = 6,023 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

Ainsi, une mole représente un « paquet » de $6,023 \cdot 10^{23}$ entités chimiques identiques.

• Calculs liés à la quantité de matière**➤ Nombre d'entités chimiques**

$$N = n \times N_A$$

N : nombre d'entités (atomes, ions, molécules, etc.)

n : quantité de matière (mol)

N_A : constante d'Avogadro ($6,023 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$)

➤ Masse d'un échantillon :

$$m = n \times M$$

m : masse de l'échantillon (g)

n : quantité de matière (mol)

M : masse molaire ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$), caractéristique de l'espèce chimique

➤ Calcul du volume d'une quantité de matière

Pour relier le volume d'un gaz à sa quantité de matière, on utilise la notion de volume molaire, notée V_m .

Volume molaire : volume occupé par une mole d'un gaz, exprimé en $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$.

$$V = n \times V_m$$

V : volume du gaz (L)

n : la quantité de matière (mol)

V_m : volume molaire ($\text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$)

Remarque importante :

Sous les conditions normales de température et de pression ($T = 0^\circ \text{C} = 273,15 \text{ K}$ et $P = 1,013 \text{ bar} = 1 \text{ atm}$), tous les gaz parfaits ont le même volume molaire, soit : $V_m(\text{gaz}) = 22,4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$

Exemple

- Détermination de la quantité de matière correspondant à $1,5 \cdot 10^{24}$ molécules de sulfate de cuivre hydraté ($\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$).

$$n = \frac{N}{N_A} \quad ; \quad n(\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}) = \frac{1,5 \cdot 10^{24}}{6,023 \cdot 10^{23}} = 2,5 \text{ mol}$$

- Détermination de la masse de cet échantillon :

$$m = n \times M$$

$$m(\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}) = 2,5 \times 249,6 = 624 \text{ g}$$

- Nombre de molécules de butane (C_4H_{10}) dans un flacon de 25 mL dans les conditions normales de température et de pression ($V_m(\text{gaz}) = 22,4 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$)

$$N = n(C_4H_{10}) \times N_A$$

$$\text{or, } n(C_4H_{10}) = \frac{V}{V_m} \text{ donc } N = \frac{V}{V_m} \times N_A$$

$$\text{Ainsi, } N = \frac{25 \cdot 10^{-3}}{22,4} \times 6,023 \cdot 10^{23} = 6,7 \cdot 10^{20} \text{ molécules}$$

- Quantité de matière d'acide ascorbique ($C_6H_8O_6$) dans un comprimé de 500 mg.

Masse molaire de l'acide ascorbique $M(C_6H_8O_6) = 176 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

$$n(C_6H_8O_6) = \frac{m(C_6H_8O_6)}{M(C_6H_8O_6)}$$

$$\text{Ainsi, } n(C_6H_8O_6) = \frac{500 \cdot 10^{-3}}{176} = 2,84 \cdot 10^{-3} \text{ mol.}$$

2.1.4. Équivalent-gramme (eq-g) : L'équivalent-gramme est une notion relative qui dépend du type de réaction considérée (acido-basique, oxydo-réduction, etc.).

- **Dans les réactions acido-basiques :** le **proton** étant l'élément actif, l'équivalent correspond à la quantité de substance (exprimée en gramme) susceptible de céder ou de capter **une mole de protons**.

- **Dans les réactions d'oxydo-réduction :** l'**électron** étant l'élément actif, l'équivalent correspond à la quantité de substance (exprimée en gramme) susceptible de céder ou de capter **une mole d'électrons**.

La masse d'un équivalent-gramme est donnée par :

$$\text{l'équivalent - gramme (eq - g)} = \frac{M}{Z_{(H^+, OH^-, e)}}$$

où :

- M est la masse molaire ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$),
- Z est l'équivalence ; c'est un facteur dépendant du type de réaction :
 - **Pour un acide :** Z est le nombre de protons H^+ libérés par une mole d'acide.
Exemple: HCl ($Z = 1$), H_2SO_4 ($Z = 2$), H_3PO_4 ($Z = 3$).
 - **Pour une base:** Z est le nombre d'ions OH^- libérés par une mole de base.
Exemple : $NaOH$ ($Z = 1$), $Ca(OH)_2$ ($Z = 2$), $Al(OH)_3$ ($Z = 3$).
 - **Pour un sel:** Z est le produit du nombre de cations métalliques par leur valence.
Exemple: Na_2SO_4 ; ($2 Na^+$, SO_4^{2-}) ($Z = 2 \times (+1) = 2$).
 - **Pour une réaction d'oxydo-réduction:** Z est le nombre d'électrons échangés.
Exemple: $KMnO_4$; K^+ , $MnO_4^- + 8 H^+ + 5e^- \rightarrow Mn^{2+}$ ($Z = 5$).

Exemple d'application

Déterminer l'équivalent-gramme pour les substances suivantes :

Substance	Réaction	Z	Masse molaire (g/mol)
Acide chlorhydrique	$\text{HCl} \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \text{H}^+ + \text{Cl}^-$	1	36,5
Acide sulfurique	$\text{H}_2\text{SO}_4 \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} 2\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$	2	98
Hydroxyde de calcium	$\text{Ca(OH)}_2 \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \text{Ca}^{2+} + 2\text{OH}^-$	2	74
Dichromate de potassium	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14 \text{H}^+ + 6 \text{é} \rightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	6	294
Permanganate de potassium	$\text{MnO}_4^- + 8 \text{H}^+ + 5 \text{é} \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O}$	5	158

Corrigé

1 mole de HCl met en jeu 1 proton, soit 1 eq : $\text{eq} = \frac{M_{\text{HCl}}}{1} = \frac{36,5}{1} = 36,5 \text{ g}$

1 mole de H_2SO_4 met en jeu 2 protons, soit 2 eq : $\text{eq} = \frac{M_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{2} = \frac{98}{2} = 49 \text{ g}$

1 mole de Ca(OH)_2 met en jeu 2 OH^- , soit 2 eq : $\text{eq} = \frac{M_{\text{Ca(OH)}_2}}{2} = \frac{74}{2} = 37 \text{ g}$

1 mole de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ met en jeu 6 électrons, soit 6 eq : $\text{eq} = \frac{M_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}}{6} = \frac{294}{6} = 49 \text{ g}$

1 mole de KMnO_4 met en jeu 5 électrons, soit 5 eq : $\text{eq} = \frac{M_{\text{KMnO}_4}}{5} = \frac{158}{5} = 31,6 \text{ g}$

• Complément sur les sels

Pour certains sels, l'équivalent est déterminé en fonction de la neutralisation des charges :

Exemple

NaCl (Na^+ , Cl^-) ($Z = 1 \times (+1) = 1$) : 1eq-g = 1 mole de NaCl

$\text{Fe(NO}_3)_3$ (Fe^{3+} , 3 NO_3^-) ($Z = 1 \times (+3) = 3$) : 1eq-g = 1/3 mole de $\text{Fe(NO}_3)_3$

CaCl_2 (Ca^{2+} , 2 Cl^-) ($Z = 1 \times (+2) = 2$) : 1eq-g = 1/2 mole de CaCl_2

$\text{Hg}_3(\text{PO}_4)_2, 4 \text{H}_2\text{O}$ (3 Hg^{2+} , 2 PO_4^{2-}) ($Z = 3 \times (+2) = 6$) : 1eq-g = 1/6 mole de $\text{Hg}_3(\text{PO}_4)_2, 4 \text{H}_2\text{O}$

Remarque importante

L'unité d'équivalent peut être adaptée aux quantités pratiques :

- **mmol** (millimole)
- **meq** (milliéquivalent)

2.2. Expression des concentrations

La concentration est une grandeur qui rend compte de la composition d'une solution, c'est-à-dire de la proportion de soluté présent dans un solvant. Elle peut être soit **molaire**, soit **massique**, selon que l'on considère la quantité de matière ou la masse du soluté.

2.2.1. Concentration molaire (C_M) ou Molarité (M)

La concentration molaire d'une espèce chimique en solution est la quantité de matière de cette espèce par litre de solution.

Pour une espèce « i », elle se note C_M ou $[i]$, et son unité est la mole par litre (mol.L^{-1}).

$$C_M = \frac{n_i}{V_{\text{Solution}}(L)} = [i]$$

n_i : quantité de matière du soluté « i » (mol)

V_{solution} : volume final de la solution (L)

2.2.2. Concentration massique (C_m)

La concentration massique, notée C_m , correspond à la masse de soluté dissous dans un litre de solution. Elle s'exprime en grammes par litre (g.L^{-1}).

$$C_m = \frac{m_i}{V_{\text{Solution}}(L)}$$

m_i : masse du soluté « i » (g)

V_{solution} : volume final de la solution (L)

• Cependant, ces deux expressions de la concentration sont liées entre elles : connaissant l'une, il est possible d'en déduire l'autre.

En effet,

$$m_i = n_i \times M_i \Leftrightarrow C_m = \frac{m_i}{V} = \frac{n_i \times M_i}{V}$$

On retrouve alors l'expression de la concentration molaire C_M du soluté « i ». Ainsi,

$$C_m = C_M \times M_i$$

Exemple

Sur l'étiquette d'une eau minérale, il est indiqué : « calcium 486 mg.L^{-1} ». Calculons la quantité d'ions calcium dans un verre de 150 mL.

$$C_m = 486 \times 10^3 \text{ g/L}$$

$$M(\text{Ca}^{2+}) = 40.1 \text{ g/mol}$$

La concentration molaire des ions calcium dans cette eau vaut :

$$[\text{Ca}^{2+}] = \frac{C_m}{M(\text{Ca}^{2+})} = \frac{486 \times 10^{-3}}{40.1} = 1.21 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

Quantité d'ions calcium dans 150 mL :

$$[\text{Ca}^{2+}] = \frac{n_{(\text{Ca}^{2+})}}{V_{\text{Solution}}} \Rightarrow n_{(\text{Ca}^{2+})} = [\text{Ca}^{2+}] \times V_{\text{Solution}}$$

$$n_{(\text{Ca}^{2+})} = 1,21 \times 10^{-2} \times 150.10^{-3} = 1,82.10^{-3} \text{ mol}$$

2.2.3. Normalité (N)

La normalité, notée N, est le nombre d'équivalents-grammes de soluté contenu dans un litre de solution.

$$N = \frac{n'_{\text{eq-g}}}{V_{\text{Solution}}(\text{L})}$$

$n'_{\text{eq-g}}$: nombre d'équivalent-gramme de soluté

V_{solution} : volume final de la solution (L)

N : normalité en eq-g.L⁻¹

$$n'_{\text{eq-g}} = n_{\text{mol}} \times Z_{(\text{H}^+, \text{OH}^-, \text{é})} = \frac{m_{\text{soluté}}}{M} \times Z_{(\text{H}^+, \text{OH}^-, \text{é})}$$

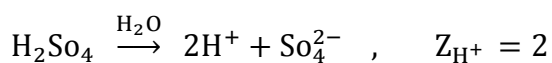
$$\Rightarrow N = \frac{m \times Z}{M \times V}$$

La normalité (N) et la concentration molaire (C_M) sont reliées par la relation suivante :

$$N = C_M \times Z$$

Exemple

Quelle est la normalité d'une solution d'acide sulfurique contenant 12,25 g d'acide par 500 cm³ ?
M(H₂SO₄) = 98 g.mol⁻¹. V = 500 cm³ = 0,5 L



$$n_{\text{mol}} = \frac{m_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{M_{\text{H}_2\text{SO}_4}} = \frac{12,25}{98} = 0,125 \text{ mol}$$

$$n'_{\text{eq-g}} = n_{\text{mol}} \times Z_{(\text{H}^+)} = 0,125 \times 2 = 0,25$$

$$N = \frac{n'_{\text{eq-g}}}{V_{\text{Solution}}(\text{L})} = \frac{0,25}{0,5} = 0,5 \text{ N}$$

Ou directement:

$$C_M = \frac{n}{V} = \frac{0,125}{0,5} = 0,25 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$N = C_M \times Z_{(\text{H}^+)} = 0,25 \times 2 = 0,5 \text{ N}$$

2.2.4. Molalité (m)

La molalité d'un soluté « i » notée m_i , est la quantité de matière de soluté par kilogramme rapportée de solvant.

$$m_i = \frac{n_i}{m_{\text{solvant}}(\text{kg})}$$

n_i : quantité de matière du soluté « i » (mol)

m_{solvant} : masse du solvant (kg)

m_i : molalité (mol.kg⁻¹)

Exemple

On dispose d'une solution aqueuse d'acide acétique à 856 g d'acide par litre et de masse volumique 1,07 Kg.L⁻¹. Quelle est la molalité de cette solution ?

Corrigé

$m_{\text{soluté}}(\text{CH}_3\text{COOH}) = 856 \text{ g}$

$M_{\text{soluté}}(\text{CH}_3\text{COOH}) = 60 \text{ g/mol}$

Nombre de moles d'acide contenues dans un litre de solution :

$$n_{\text{CH}_3\text{COOH}} = \frac{m_{\text{CH}_3\text{COOH}}}{M_{\text{CH}_3\text{COOH}}} = \frac{856}{60} = 14,26 \text{ mol}$$

1 litre de solution pèse 1070 g :

$$m_{\text{eau}} = m_{\text{solution}} - m_{\text{soluté}} = 1070 - 856 = 214 \text{ g} = 0,214 \text{ kg}$$

$$\text{molalité } (m_{\text{CH}_3\text{COOH}}) = \frac{n_{\text{CH}_3\text{COOH}}}{m_{\text{eau}}(\text{kg})} = \frac{14,26}{0,214} = 66,63 \text{ mol.kg}^{-1}$$

2.2.5. Fraction molaire

La fraction molaire (x) d'un composant (i) d'une solution est le nombre de moles de ce composant rapporté au nombre total de moles de la solution.

$$x_i = \frac{n_i}{n_{\text{total}}} \quad \text{avec} \quad \sum x_i = 1$$

Soit n_1 le nombre de moles du soluté et n_2 le nombre de moles de solvant.

Dans ce cas, la fraction molaire du soluté sera : $x_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2}$

De même, la fraction molaire du solvant sera : $x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2}$ avec : $x_1 + x_2 = 1$

Exemple

Calculer les fractions molaires de l'éthanol et de l'eau dans un mélange (éthanol-eau) qui contient 70% en masse de l'éthanol.

Corrigé

$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH} \Rightarrow M(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}) = (12 \times 2) + 6 + 16 = 46 \text{ g/mol}, M(\text{H}_2\text{O}) = 18 \text{ g/mol}$

$$x_{1(\text{Et-OH})} = \frac{n_1}{n_1 + n_2} = \frac{70/46}{70/46 + 30/18} = 0,48 \quad , \quad x_{2(\text{H}_2\text{O})} = 1 - x_1 = 0,52$$

2.2.6. Pourcentages volumique et massique

Les pourcentages volumique et massique sont utilisés pour décrire la composition d'un mélange.

- **Le pourcentage volumique** correspond au volume du soluté contenu dans 100 mL de solution.

$$V(\%) = \frac{V_{\text{Soluté}}}{V_{\text{Solution}}} \times 100$$

$V_{\text{soluté}}$: volume du soluté (mL)

V_{solution} : volume de la solution (mL)

$V(\%)$: pourcentage volumique

- **Le pourcentage massique** correspond à la masse du soluté contenue dans 100 g de solution.

$$p(\%) = \frac{m_{\text{Soluté}}}{m_{\text{Solution}}} \times 100$$

$m_{\text{soluté}}$: masse du soluté (g)

m_{solution} : masse de la solution (g)

$p(\%)$: pourcentage massique

avec : $m_{\text{solution}} = m_{\text{soluté}} + m_{\text{solvant}}$ et $\rho_{\text{sol}} = \frac{m_{\text{solution}}}{V_{\text{solution}}} \Rightarrow m_{\text{solution}} = \rho_{\text{solution}} \times V_{\text{solution}}$

m_{solution} : masse de la solution (g)

ρ_{solution} : masse volumique de la solution (g.L⁻¹)

V_{solution} : volume de la solution (L)

Exemple

- Une solution de tertibutanol à 5% (v/v) contient 5 mL de tertibutanol dans 100 mL de solution, c'est-à-dire 5 mL de tertibutanol pour 95 mL d'eau.
- Une solution commerciale concentrée d'acide nitrique à 70% (P/P) contient 70 g de HNO₃ dans 100 g de solution, c'est-à-dire 70 g de HNO₃ pour 30 g d'eau.

Masse volumique et densité

La densité et la masse volumique d'un corps sont deux grandeurs liées : la densité se définit par rapport à la masse volumique.

• La masse volumique

La masse volumique (notée ρ) correspond à la masse (m_{solution}) d'un certain volume (V) de solution. Cette grandeur s'exprime en grammes par litre (g.L⁻¹) ou en kilogrammes par mètre cube (kg.m⁻³).

$$\rho_{\text{solution}} = \frac{m_{\text{solution}}}{V_{\text{solution}}}$$

m_{solution} : masse de la solution (kg)

V_{solution} : volume de la solution (m³)

ρ_{solution} : masse volumique de la solution (kg.m⁻³)

Il est important de connaître la masse volumique de l'eau : $\rho_{\text{eau}} = 1000 \text{ kg.m}^{-3} = 1000 \text{ g.L}^{-1}$ (pour effectuer ces conversions, on rappelle que $1 \text{ dm}^3 = 1 \text{ L}$, $1 \text{ cm}^3 = 1 \text{ mL}$) cela signifie qu'un litre d'eau possède une masse d'un kilogramme.

• La densité

La densité (notée d) d'une solution s'exprime comme le rapport de la masse volumique de cette solution et celle de l'eau. La densité est donc une grandeur sans dimension.

$$d = \frac{\rho_{\text{solution}}}{\rho_{\text{eau}}}$$

ρ_{solution} : masse volumique de la solution (kg/m^3)

ρ_{eau} : masse volumique de l'eau (kg/m^3)

d : densité (sans unité)

$$d = \frac{\rho_{\text{solution}}}{\rho_{\text{eau}}} = \frac{\rho_{\text{solution}}}{1 \text{ Kg/L}} = \frac{\rho_{\text{solution}}}{1000 \text{ g/L}} \Rightarrow \rho_{\text{solution}} = d \times 1000 \text{ (g/L)}$$

2.2.7. Molarité d'une solution commerciale

Exprimons maintenant la concentration molaire du soluté en fonction des grandeurs données par le fournisseur.

La masse d'un litre de solution vaut :

$$m_{\text{solution}} = \rho_{\text{solution}} \times V_{\text{solution}} \quad \text{avec: } \rho_{\text{solution}} = d \times \rho_{\text{eau}} \\ \Rightarrow m_{\text{solution}} = d \times \rho_{\text{eau}} \times V_{\text{solution}}$$

La masse de soluté effectivement contenue dans la bouteille s'exprime grâce au pourcentage massique « p » :

$$m_{\text{soluté}} = \frac{p}{100} \times m_{\text{solution}} \Rightarrow m_{\text{soluté}} = \frac{p}{100} \times d \times \rho_{\text{eau}} \times V_{\text{solution}}$$

Connaissant la masse molaire du soluté, on en déduit la quantité de matière de soluté:

$$n_{\text{soluté}} = \frac{m_{\text{soluté}}}{M_{\text{soluté}}} \Rightarrow n_{\text{soluté}} = \frac{p \times d \times \rho_{\text{eau}} \times V_{\text{solution}}}{100 \times M_{\text{soluté}}}$$

Finalement, on aboutit à la concentration molaire de la solution commerciale :

$$C_M = \frac{n_{\text{soluté}}}{V_{\text{solution}}} \Rightarrow C_M = \frac{p \times d \times \rho_{\text{eau}}}{100 \times M_{\text{soluté}}}$$

Seule la masse volumique de l'eau est à connaître par cœur : $\rho_{\text{eau}} = 1000 \text{ g.L}^{-1}$

$$C_M = \frac{p \times d \times 1000}{100 \times M_{\text{soluté}}} \Rightarrow C_M = \frac{p \times d \times 10}{M_{\text{soluté}}}$$

Exemple

Sur le flacon (1 L) d'une solution d'acide chlorhydrique sont inscrites les informations suivantes:

HCl, P 34 %, $d = 1,17$, $M = 36,47 \text{ g.mol}^{-1}$

Lorsque l'on remplace les grandeurs par leurs valeurs dans la formule précédente, on obtient :

$$C_M = \frac{p \times d \times 10}{M_{\text{HCl}}} = \frac{34 \times 1,17 \times 10}{36,47} = 10,9 \text{ mol.L}^{-1}$$

3. Préparation d'une solution

Une solution peut être préparée soit par pesée du soluté, soit par dilution d'une solution mère :

3.1. Préparation par pesée

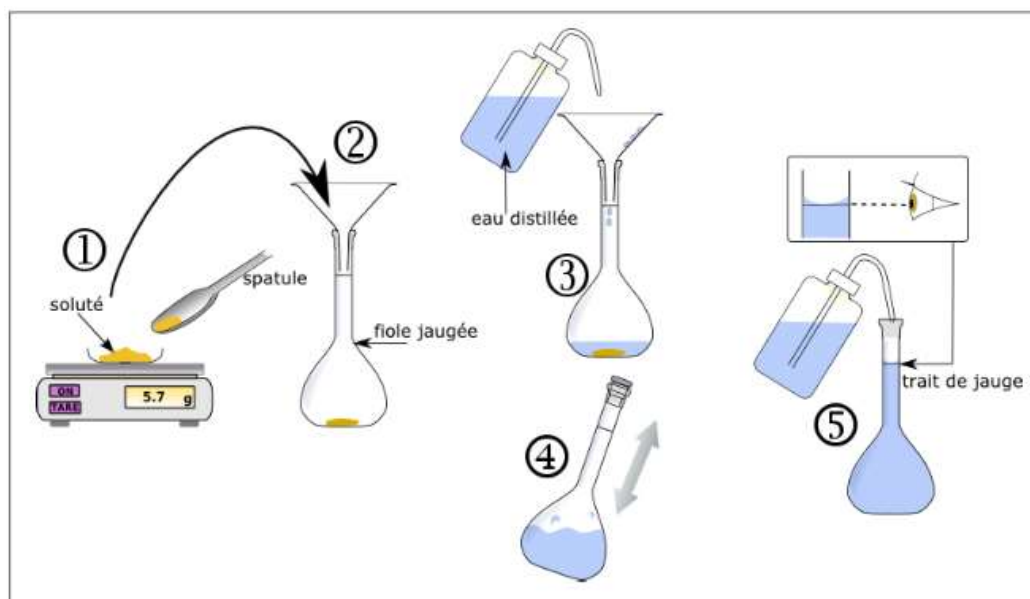
La masse de l'espèce X à peser est donnée par la relation :

$$m = [X] \times M \times V$$

avec: V le volume de la fiole jaugée choisie (en litre), [X] la concentration souhaitée (en mol.L⁻¹) et M la masse molaire du soluté (en g.mol⁻¹).

Si le soluté n'est pas pur, il faut corriger la masse à peser en tenant compte du pourcentage de pureté :

$$\text{masse à peser} = \frac{100 \times m}{\% \text{ pureté}}$$



3.2. Préparation par dilution

La dilution consiste à diminuer la concentration d'un constituant X d'une solution en ajoutant du solvant pur ou une solution moins concentrée.

*1^{er} cas : dilution par ajout de solvant pur

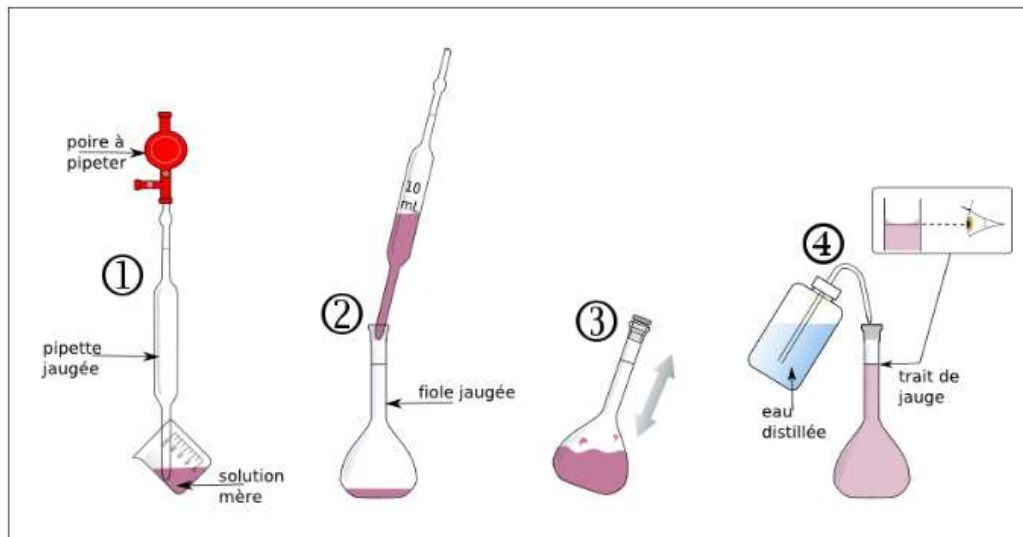
On utilise la conservation de la quantité de matière de soluté :

$$C_i V_i = C_f V_f$$

avec :

- C_i : concentration initiale (solution mère),
- V_i : volume de solution mère à prélever,
- C_f : concentration finale souhaitée,
- V_f : volume final de la solution.

On en déduit :
$$V_i = \frac{C_f \times V_f}{C_i}$$



*2^{ème} cas : mélange de deux solutions de concentrations différentes

Si l'on mélange un volume V_1 d'une solution de concentration C_1 avec un volume V_2 d'une solution de concentration C_2 , la concentration finale C_f est :

$$C_f = \frac{(C_1 \times V_1) + (C_2 \times V_2)}{V_1 + V_2}$$

4. Dissociation des électrolytes

Les électrolytes sont des solutés qui se dissocient totalement ou partiellement en ions lorsqu'ils sont dissous dans un solvant, généralement l'eau. Une solution électrolytique est ainsi capable de conduire le courant électrique grâce aux ions présents, qui sont solvatés (c'est-à-dire entourés de molécules d'eau).

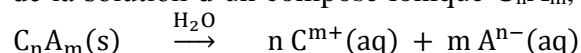
On distingue :

- Les électrolytes forts : ils se dissocient complètement et sont de très bons conducteurs de courant électrique.
- Les électrolytes faibles : ils se dissocient partiellement et sont de faibles conducteurs.

• Électroneutralité

Une solution est toujours électriquement neutre : le nombre (ou la concentration) des charges positives est égale au nombre (ou à la concentration) des charges négatives. Le nombre de charges générées par un ion quelconque i^{z+} ou i^{z-} est égale à son « **nombre de charge** » z .

• Ainsi l'électroneutralité de la solution d'un composé ionique C_nA_m , se dissolvant selon l'équation suivante :



s'exprime par la relation :
$$m \times [C^{m+}] = n \times [A^{n-}]$$

où $[C^{m+}]$ et $[A^{n-}]$ sont les concentrations molaires des ions C^{m+} et A^{n-} , respectivement.

Exemple 1 : solution de Na_2SO_4 de concentration 0,2 M



Vérification de l'électroneutralité : $1 \times [\text{Na}^+] = 2 \times [\text{SO}_4^{2-}] \Rightarrow 1 \times 0,4 = 2 \times 0,2 = 0,4$ correcte

• L'électroneutralité d'un mélange de composés ioniques en solution traduit le fait que la charge électrique totale de la solution doit toujours être nulle.

$$\sum z_{C_i} \times [C_i^{z_i+}] = \sum |z_{A_j}| \times [A_j^{z_j-}]$$

Exemple 2 : solution contenant Na_2SO_4 de concentration 0,2 M et KCl de concentration 0,3 M

Concentrations des ions :

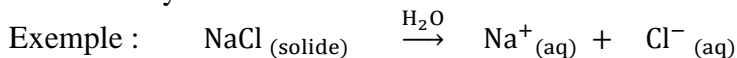
$$[\text{Na}^+] = 0,4 \text{ M} , \quad [\text{SO}_4^{2-}] = 0,2 \text{ M}$$

$$[\text{K}^+] = [\text{Cl}^-] = 0,3 \text{ M}$$

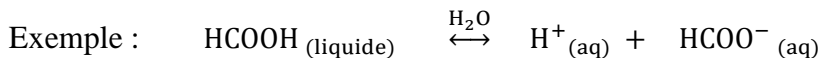
Vérification : $[\text{Na}^+] + [\text{K}^+] = 2 \times [\text{SO}_4^{2-}] + [\text{Cl}^-] \Rightarrow 0,4 + 0,3 = (2 \times 0,2) + 0,3 = 0,7$ correcte

5. Coefficient d'ionisation (α)

• Les électrolytes forts sont totalement ionisés en solution.



• Dans le cas des électrolytes faibles, l'ionisation de soluté est partielle que l'on chiffre à l'aide du degré de dissociation α (Coefficient d'ionisation). Il s'agit d'un équilibre ionique.



$$\alpha = \frac{\text{nombre de moles ionisées}}{\text{nombre de moles initiales}} ; \quad 0 \leq \alpha \leq 1$$

$\alpha = 1$ pour un électrolyte fort, $\alpha = 0$ pour les molécules non dissociées.

Intermédiaire $0 < \alpha < 1$ = électrolyte faible.

Exemple : Les activités sont assimilées aux concentrations molaires. Soit un électrolyte AB qui se dissocie partiellement selon l'équation :

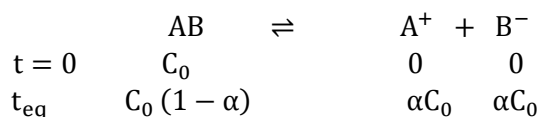


Le coefficient d'ionisation α est défini par l'équation suivante :

$$\alpha = \frac{[\text{A}^+]_{eq}}{[\text{A}^+]_{eq} + [\text{AB}]_{eq}} = \frac{[\text{B}^-]_{eq}}{[\text{B}^-]_{eq} + [\text{AB}]_{eq}}$$

Si C_0 est la concentration initiale en AB : $C_0 = [\text{A}^+]_{eq} + [\text{AB}]_{eq} = [\text{B}^-]_{eq} + [\text{AB}]_{eq}$

Donc à l'équilibre : $[\text{A}^+]_{eq} = [\text{B}^-]_{eq} = \alpha C_0$ et $[\text{AB}]_{eq} = C_0 - \alpha C_0 = C_0(1 - \alpha)$



La constante K qui régit l'équilibre de dissociation :

$$K_C = \frac{[A^+]_{eq} \cdot [B^-]_{eq}}{[AB]_{eq}} = \frac{(\alpha C_0)^2}{C_0(1 - \alpha)}$$

On obtient :

$$K_C = \frac{\alpha^2 C_0}{(1 - \alpha)}$$

K est une constante, α est donc fonction de C_0 . La concentration en soluté influence la dissociation de ce soluté. Si C_0 diminue α augmente, c'est-à-dire lorsque C_0 tend vers 0, $\alpha \rightarrow 1$ (loi de dilution d'Ostwald).

Le taux de dissociation $\alpha = \frac{-K_C + \sqrt{K_C^2 + 4 K_C C_0}}{2 C_0}$ dépend de la concentration du soluté.

Il en résulte que dans le cas des électrolytes faiblement ionisés, l'ionisation augmente avec la dilution (diminution de la concentration) et devient pratiquement totale à dilution infinie.

6. Force ionique (I)

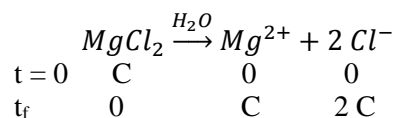
La force ionique est la grandeur qui permet d'apprécier l'encombrement ionique d'une solution. Elle s'exprime en mol.L^{-1} et calculée par la formule suivante :

$$I = \frac{1}{2} \sum C_i Z_i^2$$

où C_i représente la concentration de l'ion i et Z_i son nombre de charge (ou valence). La somme est étendue à tous les ions en solution.

Exemple

Calcul de la force ionique d'une solution aqueuse de chlorure de magnésium à 0,005 M. Le sel du chlorure de magnésium (MgCl_2) est un électrolyte fort. Il s'ionise totalement en donnant des ions magnésium (Mg^{2+}) et chlorure (Cl^-) d'où :



Concentration molaire de Cl^- (en mol.L^{-1}) : $[\text{Cl}^-]_{aq} = 0,005 \times 2 = 0,01 \text{ M}$

Concentration molaire de Mg^{2+} (en mol.L^{-1}) : $[\text{Mg}^{2+}]_{aq} = 0,005 \times 1 = 0,005 \text{ M}$

$$\begin{aligned}
 I &= \frac{1}{2} \sum C_i Z_i^2 \\
 I &= \frac{1}{2} (C_{\text{Mg}^{2+}} \cdot Z_{\text{Mg}^{2+}}^2 + C_{\text{Cl}^-} \cdot Z_{\text{Cl}^-}^2)
 \end{aligned}$$

$$I = \frac{1}{2} [([Mg^{2+}] \times 2^2) + ([Cl^-] \times (-1)^2)]$$

$$I = \frac{1}{2} [(0,005 \times 4) + (0,01 \times 1)]$$

$$I = 0,015 \text{ M}$$

7. Activité (a) et Coefficient d'activité (γ)

7.1. Activité (a)

Lorsque la force ionique n'est pas négligeable, dans l'expression des constantes d'équilibre, la concentration ionique doit être remplacée par l'activité (a) en raison des interactions entre les ions. En effet, l'activité d'une solution correspond à la concentration active de cette solution. L'activité d'une espèce ionique est calculée à partir de la concentration molaire C selon la relation suivante:

$$a_i = \gamma_i \times \frac{C_i}{C^0}$$

où γ représente le coefficient d'activité de l'espèce i où $0 < \gamma_i \leq 1$ (Il est égal à 1 pour les solutions idéales « diluées »), C_i : la concentration de l'espèce i dans la solution exprimée en mol.L⁻¹, C^0 : concentration de référence égale, par convention, à 1 mol.L⁻¹.

$$\Rightarrow a_i = \gamma_i C_i$$

En effet, l'activité est inférieure à la concentration ($a_i < C_i$) sauf à dilution infinie où $a_i = C_i$ (dans des cas très particuliers de solutions très concentrées, a_i peut être supérieur à C_i).

7.2. Coefficient d'activité (γ)

Au sein d'une solution les interactions d'ordre électrostatique entre les différentes espèces amoindrissent le potentiel de réactivité. Il faut par conséquent corriger le terme de concentration par un coefficient inférieur à l'unité, nommé coefficient d'activité γ . Ce coefficient rend compte du caractère non idéal du mélange. Dans les solutions très diluées ou la force ionique est minimale, l'efficacité devient constante et le coefficient d'activité vaut 1 ($\gamma = 1$).

Toutefois, plus la force ionique augmente plus l'ion perd de son efficacité et plus son coefficient d'activité diminue.

Le calcul de γ fait intervenir la charge (z), la force ionique (I), le coefficient (B) liée au solvant.

La loi de Debye et Hückel permet de calculer la valeur du coefficient d'activité d'un ion (γ_i) lorsque la force ionique (I) est inférieure à 0,1 M. Lorsque cette force ionique est supérieure ou égale à 0,1 M, γ_i doit être déterminé expérimentalement, la loi de Debye et Hückel n'étant plus valide.

$$\log \gamma_i = - \frac{B \times z_i^2 \times \sqrt{I}}{1 + (\sqrt{I})} \quad , \quad \text{avec : } I = \frac{1}{2} \sum C_i Z_i^2$$

Dans l'eau, à 25°C, sachant que $B \approx 0,509$, on peut donc calculer γ_i à partir des équations simplifiées suivantes :

Loi limite de Debye et Hückel: Si $I \leq 0,01 \text{ M}$: $\log \gamma_i = - 0,509 \times z_i^2 \times \sqrt{I}$

Loi de Debye et Hückel étendue: Si $0,01 \text{ M} < I < 0,1 \text{ M}$: $\log \gamma_i = - \frac{0,509 \times z_i^2 \times \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}}$

Exemple: Calcul de l'activité d'une solution de sulfate de cuivre (Cu^{2+} , SO_4^{2-}) dont la concentration apportée est égale à 0,001 M.

$$\begin{array}{rcccl}
 & \text{CuSO}_4 & \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} & \text{Cu}^{2+} & + & \text{SO}_4^{2-} \\
 t=0 & C & & 0 & & 0 \\
 t_f & 0 & & C & & C
 \end{array}$$

$$I = \frac{1}{2} \sum C_i Z_i^2 = \frac{1}{2} \left[[\text{Cu}^{2+}] \times z_{\text{Cu}^{2+}}^2 + [\text{SO}_4^{2-}] \times z_{\text{SO}_4^{2-}}^2 \right]$$

$$I = \frac{1}{2} [0,001 \times (+2)^2 + 0,001 \times (-2)^2]$$

$$I = 0,004 \text{ M}$$

La valeur de la force ionique permet de calculer le coefficient d'activité de chaque ion (qu'ici est identique, car la charge de chaque ion est la même en valeur absolue) :

$$I = 0,004 < 0,01 \text{ M} : \quad \log \gamma_i = -0,509 \times z_i^2 \times \sqrt{I}$$

$$d' où: \log(\gamma_{\text{Cu}^{2+}}) = \log(\gamma_{\text{SO}_4^{2-}}) = -0,509 \times 4 \times \sqrt{0,004} = -0,129$$

$$\Rightarrow \gamma_{\text{Cu}^{2+}} = \gamma_{\text{SO}_4^{2-}} = 0,74$$

$$a_i = \gamma_i \times C_i \Rightarrow a_{\text{Cu}^{2+}} = a_{\text{SO}_4^{2-}} = 0,74 \times 0,001 = 7,4 \cdot 10^{-4}$$

7.3. Variations des valeurs de l'activité

a. Cas des solutions réelles (solution concentrée $C \geq 0,1 \text{ M}$) : $a_i < C_i \Rightarrow \gamma_i < 1$

b. Cas des solutions diluées (solutions idéales) : Dans le but de simplifier les calculs, il est couramment admis que pour une solution diluée (concentration inférieure à 10^{-1} M) il est possible d'assimiler activité et concentration pour le soluté « i » : $a_i = C_i \Rightarrow \gamma_i = 1$

c. Cas du solvant : le solvant est l'espèce majoritaire devant les solutés dans une solution $\Rightarrow a_{\text{solvant}} = 1$.

d. Cas d'une espèce « seule dans sa phase » : Une espèce dite pure peut être considérée comme étant « seule dans sa phase » $\Rightarrow a_{\text{liquide pur}} = 1$ et $a_{\text{solide pur}} = 1$.

- Par la suite, dans tous les chapitres qui parviennent, les solutions seront supposés idéales. Dans ce cas, les Coefficients d'activités de tous les constituants sont égaux à 1.

L'activité d'un solide pur est égale à 1.

L'activité d'un soluté i en solution idéale est égal à : $a_i = C_i$

Exemple : Considérons une solution aqueuse contenant de l'iode à la concentration 0,1 M.

L'activité de l'iode I_2 est : $a_{\text{I}_2} = 0,1$.

8. Conductions des solutions d'électrolytes

8.1. Passage du courant au sein d'une solution

Lorsqu'un champ électrique \vec{E} est appliqué entre deux électrodes plongées dans une solution ionique, les ions migrent vers l'électrode de signe opposé, en entraînant avec eux leurs molécules d'eau d'hydratation. Les cations migrent dans le sens du champ \vec{E} , les anions migrent dans le sens opposé au champ. Les deux types d'ions contribuent ensemble au passage du courant dans le même sens global (Voir figure 1).

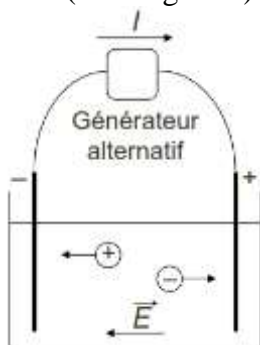


Figure 1 : Migration des ions dans une solution ionique sous l'effet d'un champ électrique \vec{E} dû à la différence de potentiel entre les deux électrodes.

À chaque alternance du courant, les électrodes changent de signe, ce qui empêche l'accumulation des ions au voisinage des électrodes.

8.2. Conductivité d'une solution

Sous l'effet du frottement exercé par le solvant, chaque ion i atteint rapidement une vitesse limite constante \vec{v}_i , donnée par :

$$\vec{v}_i = \mu_i \vec{E}$$

Où :

μ_i est la mobilité ionique de l'ion i ; μ_i mesure la vitesse limite dans un champ électrique de 1 V.m^{-1} . v_i étant en m.s^{-1} et E en V.m^{-1} , μ_i s'exprime en $\text{m}^2.\text{s}^{-1}.\text{V}^{-1}$.

La conductivité σ de la solution est alors donnée par :

$$\sigma = \sum_i C_i z_i \mu_i F$$

avec : C_i : concentration molaire de l'ion i (en mol.m^{-3}),

z_i : nombre de charges (grandeur arithmétique sans signe),

μ_i : mobilité (en $\text{m}^2.\text{s}^{-1}.\text{V}^{-1}$) ;

F : constante de Faraday ($F = 96485 \text{ C.mol}^{-1} \approx 96500 \text{ C.mol}^{-1}$).

σ s'exprime en siemens par mètre (S.m^{-1}), avec $1 \text{ S} = 1 \Omega^{-1}$.

8.3. Conductivité molaire ionique

Dans l'expression précédente, pour un ion donné i , le produit : $z_i \mu_i F$ représente un facteur caractérisant la migration de l'ion sous un champ électrique unitaire.

Ce facteur est appelé conductivité molaire ionique λ_i :

$$\lambda_i = z_i \mu_i F$$

où : λ_i est exprimée en $\text{S.m}^2.\text{mol}^{-1}$.

La conductivité de la solution s'écrit donc :

$$\sigma = \sum_i \lambda_i C_i$$

La mobilité dépend de la taille de l'ion hydraté, de la viscosité du solvant, mais également des interactions ion-ion.

À grande dilution ($C_i \rightarrow 0$), lorsque la solution se comporte idéalement, les ions sont suffisamment éloignés les uns des autres pour ne pas exercer d'interactions mutuelles. La conductivité molaire possède alors, pour un ion donné, sa valeur maximale ($\lambda_i \rightarrow \lambda_i^0$), appelée **conductivité molaire ionique à dilution infinie** ou **conductivité molaire ionique limite**, et symbolisée par λ_i^0 . Quand la solution n'est plus une solution infiniment diluée, mais une solution réelle, la conductivité molaire des ions diminue : $\lambda_i < \lambda_i^0$.

La conductivité molaire ionique limite a une valeur caractéristique pour un ion dans un solvant donné et a une température donnée. C'est donc une valeur tabulée. Ainsi, pour les solutions diluées :

$$\sigma = \sum_i \lambda_i^0 C_i$$

Remarque :

Pour les ions multichargés, les bases de données donnent parfois les conductivités par charge unitaire.

Exemples : pour l'ion magnésium : $\lambda^0(1/2 \text{ Mg}^{2+}) = 5,305 \text{ mS.m}^2.\text{mol}^{-1}$; pour l'ion sulfate : $\lambda^0(1/2 \text{ SO}_4^{2-}) = 8,002 \text{ mS.m}^2.\text{mol}^{-1}$.

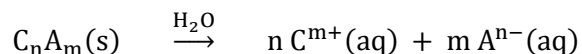
La conductivité molaire ionique s'obtient alors en multipliant par la charge $|Z_i|$, comme ci-dessus pour SO_4^{2-} : $\lambda^0(\text{SO}_4^{2-}) = 2 \lambda^0(1/2 \text{ SO}_4^{2-})$.

$$\lambda_{\left(\frac{1}{Z_i} M^{Z_i}\right)}^0 = \frac{\lambda_{M^{Z_i}}^0}{|Z_i|}$$

8.4. Conductivité molaire d'un électrolyte

8.4.1. En fonction des conductivités molaires ioniques

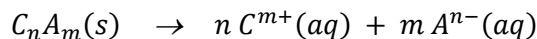
La conductivité molaire d'un composé ionique $C_n A_m$, se dissolvant selon l'équation suivante :



s'exprime par : $\Lambda(C_n A_m) = n \lambda(C^{m+}) + m \lambda(A^{n-})$

Exemple : à 298 K,

1. $\lambda^0(\text{Na}^+) = 5,010 \text{ mS.m}^2.\text{mol}^{-1}$, $\lambda^0(\text{Cl}^-) = 7,635 \text{ mS.m}^2.\text{mol}^{-1}$
Par conséquent : $\Lambda^0(\text{NaCl}) = \lambda^0(\text{Na}^+) + \lambda^0(\text{Cl}^-) = 12,645 \text{ mS.m}^2.\text{mol}^{-1}$
2. $\lambda^0(\text{K}^+) = 7,348 \text{ mS.m}^2.\text{mol}^{-1}$, $\lambda^0(\text{SO}_4^{2-}) = 16,004 \text{ mS.m}^2.\text{mol}^{-1}$
Par conséquent : $\Lambda^0(\text{K}_2\text{SO}_4) = 2 \times \lambda^0(\text{K}^+) + \lambda^0(\text{SO}_4^{2-}) = 30,7 \text{ mS.m}^2.\text{mol}^{-1}$

8.4.2. En fonction de la concentration de l'électrolyte et de la conductivité σ • Electrolyte fort

$$\begin{array}{ccc} C_0 & 0 & 0 \\ 0 & n C_0 & m C_0 \end{array}$$

$$\Rightarrow [C^{m+}] = n C_0 \quad ; \quad [A^{n-}] = m C_0$$

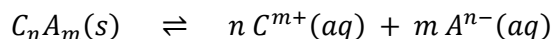
$$\sigma = \sum \lambda_i C_i = \lambda(C^{m+})[C^{m+}] + \lambda(A^{n-})[A^{n-}]$$

$$\sigma = \lambda(C^{m+}) n C_0 + \lambda(A^{n-}) m C_0$$

$$\sigma = [n \lambda(C^{m+}) + m \lambda(A^{n-})] \times C_0$$

$$\Rightarrow \sigma = \Lambda(C_n A_m) \times C_0$$

$$\Rightarrow \Lambda_{C_n A_m} = \frac{\sigma}{C_0}$$

• Electrolyte faible

$$\begin{array}{ccc} C_0 & 0 & 0 \\ C_0(1 - \alpha) & n \alpha C_0 & m \alpha C_0 \end{array}$$

$$\Rightarrow [C^{m+}] = n \alpha C_0 \quad ; \quad [A^{n-}] = m \alpha C_0$$

$$\sigma = \sum \lambda_i C_i = \lambda(C^{m+})[C^{m+}] + \lambda(A^{n-})[A^{n-}]$$

$$\sigma = \lambda(C^{m+}) n \alpha C_0 + \lambda(A^{n-}) m \alpha C_0$$

$$\sigma = [n \lambda(C^{m+}) + m \lambda(A^{n-})] \times \alpha C_0$$

$$\Rightarrow \sigma = \Lambda(C_n A_m) \times \alpha C_0$$

$$\Rightarrow \Lambda_{C_n A_m} = \frac{\sigma}{\alpha C_0}$$

8.5. Conductimétrie

Les mesures de conductivité électrique d'une solution sont réalisées à l'aide d'un dispositif appelé **cellule de conductimétrie**. Celle-ci permet d'isoler une portion de la solution entre deux électrodes inertes, généralement en platine, maintenues à une distance fixe l'une de l'autre. Pour assurer une meilleure reproductibilité et minimiser les effets de polarisation, la surface S de ces électrodes est souvent augmentée en les recouvrant de platine platiné (platine pulvérulent déposé électrolytiquement), ce qui accroît leur surface de contact effective avec la solution.

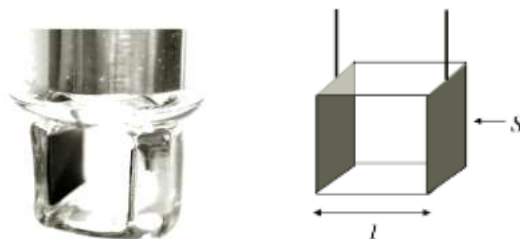


Figure 2 : Schéma d'une cellule de conductimétrie avec ses électrodes de surface S distantes de l .

La géométrie de la portion de solution concernée par la mesure est caractérisée par un facteur appelé constante de cellule, définie par :

$$K_{\text{cell}} = \frac{l}{S} \quad \text{ou} \quad K'_{\text{cell}} = \frac{S}{l}$$

Cette constante, exprimée en m^{-1} (ou en m), est propre à chaque cellule et doit être déterminée expérimentalement par étalonnage. Cet étalonnage est réalisé en mesurant la résistance d'une solution étalon de chlorure de potassium (KCl) de concentration connue (par exemple 1,0 ; 0,1 ou 0,01 mol.L^{-1}), dont la conductivité σ est tabulée avec précision à différentes températures.

La cellule est connectée à un conductimètre. Cet appareil impose une tension électrique *alternative* de faible amplitude (pour éviter l'électrolyse de la solution et la polarisation des électrodes) entre les deux électrodes et mesure la résistance **R** de la portion de solution comprise entre elles. La relation entre la tension U et l'intensité du courant I est donnée par la loi d'Ohm :

$$R = U/I$$

La résistance R, exprimée en **ohm** (Ω), caractérise l'opposition de la portion de solution au passage du courant électrique (si U est en volts (V) et I en ampères (A)).

Plutôt que la résistance, on utilise souvent son inverse, la **conductance**, notée G. Elle représente l'aptitude de la portion de solution à conduire le courant électrique :

$$G = \frac{1}{R} = \frac{I}{U}$$

La conductance s'exprime en **siemens** (S), où $1 \text{ S} = 1 \Omega^{-1}$.

La résistance R (et donc la conductance G) d'une portion de solution dépend non seulement des propriétés intrinsèques de la solution, mais aussi de la géométrie de la cellule. Pour s'affranchir de la géométrie, on introduit la **conductivité de la solution**, notée σ . **C'est une grandeur intensive qui caractérise l'aptitude intrinsèque de la solution (indépendamment de la cellule de mesure) à conduire le courant électrique non plus de la portion comprise entre les deux électrodes mais de la solution entière.** Elle est reliée à la résistance et à la conductance par la constante de cellule $K = l/S$:

$$R = \frac{1}{\sigma} \times \frac{l}{S} = \frac{K_{\text{cell}}}{\sigma}$$

$$G = \sigma \times \frac{S}{l} \quad \Rightarrow \quad G = \frac{\sigma}{K_{\text{cell}}} \quad ; \quad G = \sigma \times K'_{\text{cell}}$$

La conductivité σ s'exprime en S.m^{-1} dans le Système International (SI).

Si R est en Ω , G en S, et $K = l/S$ en m^{-1} , alors σ est en S.m^{-1} .

La conductimétrie a de nombreuses applications : détermination de concentrations par mesure directe ou par dosage, étude de sels peu solubles, etc.

8.6. Remarque importante concernant les unités

Bien que les unités du Système International (SI) mentionnées ci-dessus (S.m^{-1} pour σ , m^{-1} pour k, mol.m^{-3} pour les concentrations) soient les unités de référence, leur utilisation peut conduire à des valeurs numériques peu pratiques (très grandes ou très petites). En pratique, notamment en chimie des solutions, des unités dérivées sont fréquemment employées :

- Les constantes de cellule sont souvent exprimées en cm^{-1} ou en cm ,
- La conductivité σ est exprimée en S.cm^{-1} (ou parfois mS.cm^{-1}).
- les conductivités molaires ioniques (λ_i) et la conductivité molaire de la solution (Λ) sont exprimées en $\text{S.cm}^2.\text{mol}^{-1}$.
- Les concentrations C restent usuellement exprimées en mol.L^{-1} .

Cette utilisation mixte d'unités (cm pour la géométrie, L pour le volume de concentration) impose l'utilisation de facteurs de conversion dans les formules reliant conductivité σ et conductivité molaire Λ . Le facteur 1000 apparaît lors de la conversion entre L (dm^3) et cm^3 ($1 \text{ L} = 1000 \text{ cm}^3$). Ainsi, avec les unités pratiques mentionnées ci-dessus :

- La relation entre conductivité et conductivité molaire devient :

$$\text{Soit si un seul sel dissous : } \Lambda_{\text{sel}} (\text{S.cm}^2.\text{mol}^{-1}) = \frac{1000 \sigma (\text{S.cm}^{-1})}{C_{\text{sel}} (\text{mol.L}^{-1})}$$

- La loi de Kohlrausch (pour les électrolytes forts dilués) s'écrit :

$$\sigma (\text{S.cm}^{-1}) = \frac{1}{1000} \sum_i |Z_i| \lambda_i (\text{S.cm}^2.\text{mol}^{-1}) \times C_i (\text{mol.L}^{-1})$$

8.7. Titrage conductimétrique

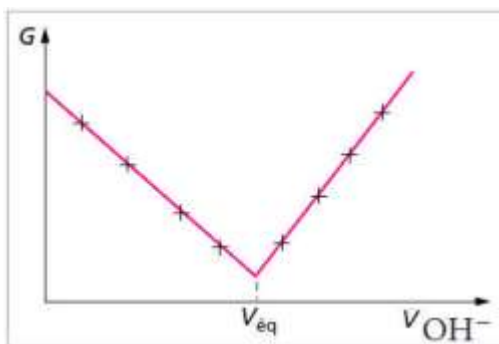
Le titrage conductimétrique est une technique de titrage (ou dosage) qui utilise la conductivité électrique d'une solution pour déterminer le point d'équivalence d'une réaction chimique.

Pendant un titrage conductimétrique, on mesure en continu la conductivité de la solution à analyser (l'analyte) tandis qu'on ajoute progressivement un réactif de concentration connue (le titrant). La conductivité de la solution change en fonction de la réaction chimique qui se produit entre l'analyte et le titrant. Le point d'équivalence, c'est-à-dire le moment où l'analyte a complètement réagi avec le titrant, est détecté par une variation caractéristique de la conductivité.

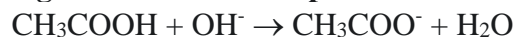
Dosage d'un acide fort par une base forte



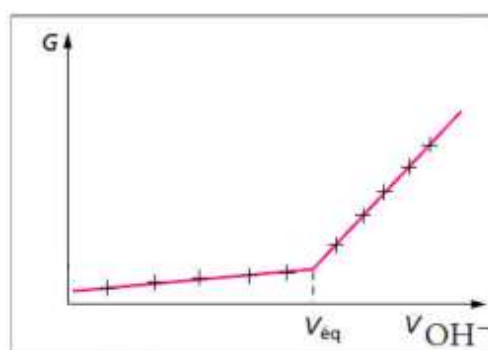
	$V < V_{\text{eq}}$	$V > V_{\text{eq}}$
$[\text{H}_3\text{O}^+]$	\searrow	0
$[\text{OH}^-]$	0	\nearrow
$[\text{Na}^+]$	\nearrow	\nearrow



Dosage d'un acide faible par une base forte



	$V < V_{\text{eq}}$	$V > V_{\text{eq}}$
$[\text{CH}_3\text{COO}^-]$	\nearrow	$\rightarrow \text{Ct}$
$[\text{OH}^-]$	0	\nearrow
$[\text{Na}^+]$	\nearrow	\nearrow



Chapitre II : Acides et bases

1. Définitions des acides et des bases

Arrhenius a le premier introduit dans les années 1890 la notion **d'acide** comme étant une espèce libérant des ions H^+ une fois dissoute dans l'eau et une **base**, une espèce libérant des ions OH^- . Dans les cas simples, ces notions sont justes mais elles ne prennent pas en compte tous les cas. Une définition plus générale a été proposée par Brönsted et Lowry, puis par Lewis.

Selon la théorie de Brönsted et Lowry (1920):

- **un acide** est une espèce, ion ou molécule, susceptible de céder (libérer) un proton H^+ à une autre molécule ;
- **une base** est une espèce, ion ou molécule, susceptible d'accepter (fixer) un proton H^+ d'une autre molécule.

Une définition encore plus large des acides et des bases a été proposée par **Lewis** en 1920. Ses définitions sont les suivantes:

- **un acide** est une espèce susceptible d'accepter un doublet électronique (non liant) pour former une liaison covalente
- **une base** est une espèce susceptible de céder un doublet électronique (non liant).

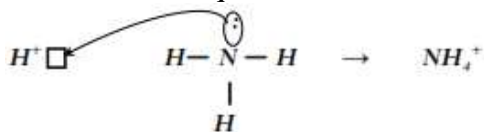
On adoptera par la suite la définition donnée par Brönsted car elle permet d'expliquer simplement la majorité des faits chimiques étudiés, ici, dans ce chapitre.

Acides, bases et structure

- Un acide possède un hydrogène mobile. C'est-à-dire lié à un élément électronégatif :
 - Un élément de la famille d'Halogènes,
 - l'oxygène,
 - l'azote (cas limite).

Exemple : HF , CH_3COOH , HNO_3 .

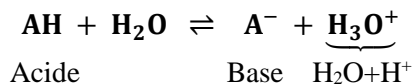
- Une base a un doublet électronique libre qu'elle met en commun avec l'ion H^+ qui possède une lacune électronique vide.



Exemple : CH_3NH_2 , NH_3 , IO_3^- .

2. Couples acide-base dans l'eau

- Placé en solution aqueuse, un acide (AH) va libérer un proton. On dit qu'il se **dissocie**.



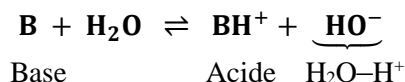
Le proton cédé est alors capté par l'eau (H_2O) pour former un ion oxonium (H_3O^+). L'anion (A^-) formé est **la base conjuguée** de l'acide AH.

On peut donc définir un **couple acido-basique** de telle façon que l'on passe de l'espèce acide à l'espèce basique (et inversement) par simple échange de proton.

Un couple acido-basique se note : (Forme acide / Forme basique)

(AH / A⁻) - AH est la forme acide
- A⁻ est la forme basique

• Placé en solution aqueuse, une base (B) va capter un proton. On dit qu'elle se **protone**.

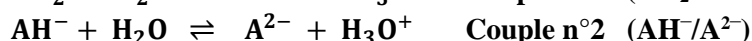
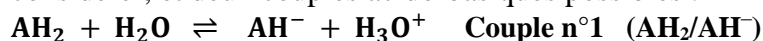


Le proton est cette fois-ci cédé par l'eau pour donner naissance à des ions hydroxydes (HO⁻). BH⁺ est l'**acide conjugué** de la base B.

Dans ce cas, le couple acido-basique se note (BH⁺/B) en mentionnant toujours l'espèce qui joue le rôle de base à droite dans la parenthèse.

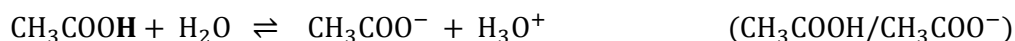
• Certains acides (ou certaines bases) sont capables de céder (de capter) plus d'un proton. On a alors affaire à des **polyacides** ou des **polybases**.

Pour un diacide AH₂ qui peut libérer 2 protons, on aura ainsi deux transformations chimiques à considérer, et deux couples acido-basiques possibles :



Exemples

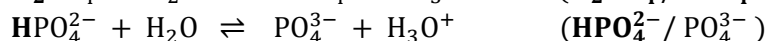
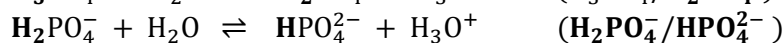
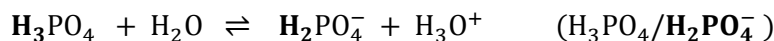
• L'acide éthanoïque (CH₃COOH) est responsable de l'acidité du vinaigre. Placé en solution, ce composé va participer à un équilibre acido-basique.



• L'ammoniac est un composé basique qui appartient au couple (NH₄⁺/NH₃). En solution aqueuse, l'ammoniac va se protonner selon l'équilibre suivant :

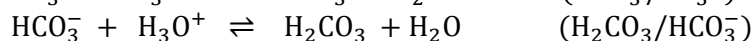
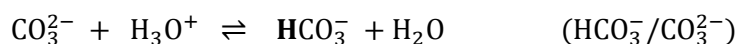


• L'acide phosphorique (H₃PO₄) est un triacide, donc capable de libérer 3 protons. On peut définir trois couples acido-basiques relatifs à trois équilibres acide/base.



Notons que les espèces H₂PO₄⁻ et HPO₄²⁻ jouent à la fois le rôle d'acide et de base. Ce sont des ampholytes.

• L'anion bicarbonate est une dibase, capable de capter successivement 2 protons. On peut alors définir deux couples acido-basiques.



On notera que HCO₃⁻ est un ampholyte.

3. Rôle acido-basique de l'eau

Une espèce chimique qui peut à la fois jouer le rôle d'acide ou de base est un **ampholyte**. Aussi nommée **amphotère**, cette espèce chimique va ainsi appartenir à deux couples acido-basiques et sera capable de céder ou d'accepter un proton.

L'eau constitue un cas particulier d'ampholyte. Elle possède à la fois un H libérable sous la forme H^+ et un doublet non liant. Elle peut ainsi participer à deux couples, en étant l'acide de l'un et la base de l'autre. Les deux couples acide/base conjugués de l'eau sont les suivants :

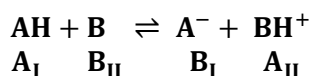
H_2O est l'acide du couple (H_2O/HO^-) : $H_2O \rightleftharpoons HO^- + H^+$

H_2O est la base du couple (H_3O^+/H_2O) : $H_3O^+ \rightleftharpoons H_2O + H^+$

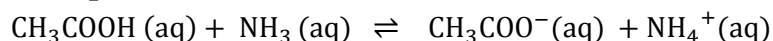
4. Réaction acido-basique

Les protons (H^+) n'existent pas en solution à l'état libre. Pour qu'un acide puisse céder des protons, il faut en sa présence une base susceptible de les fixer.

Selon Brönsted-Lowry, une **réaction acido-basique** est une réaction de **transfert de proton** entre un acide d'un couple (le donneur de proton) et une base d'un autre couple (l'accepteur de proton), selon l'équilibre :

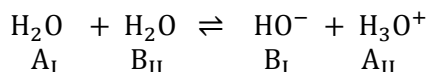


Exemple :



5. Autoprotolyse de l'eau

Puisque l'eau est ampholyte (peut à la fois jouer le rôle d'un acide et d'une base), on peut envisager la réaction entre deux molécules d'eau.



Cette dissociation de l'eau en $HO^- + H_3O^+$ est appelée **auto-ionisation** de l'eau ou **autoprotolyse** de l'eau. L'application de la loi d'action de masse à cet équilibre donne :

$$K_{eq} = \frac{[H_3O^+][HO^-]}{[H_2O]^2}$$

$$K_{eq}(25^\circ C) = 3,24 \cdot 10^{-18} \text{ (conductimétrie)}$$

Ces deux relations permettent de définir et de calculer le **produit ionique K_e de l'eau** par :

1 L d'eau a une masse de 1000 g et que $M(H_2O) = 18 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $[H_2O] = 1000/18 = 55,56 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

$$\begin{aligned} \Rightarrow K_e(25^\circ C) &= K_{eq} [H_2O]^2 = [H_3O^+][HO^-] \\ K_e(25^\circ C) &= 3,24 \cdot 10^{-18} \times (55,56)^2 = 10^{-14} \end{aligned}$$

K_e : constante d'ionisation ou produit ionique de l'eau ne dépend que de la température T.

$$\text{à } 25^\circ C, K_e = [H_3O^+][HO^-] = 10^{-14}$$

La neutralité électrique de l'eau pure implique que $[H_3O^+] = [HO^-] = 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ à $25^\circ C$

On associe au produit ionique K_e la grandeur pK_e par la formule : **$pK_e = -\log K_e = 14$**

ou **$K_e = 10^{-pK_e}$**

6. Force des acides et des bases dans l'eau

Un électrolyte (acide, base) fort est une substance dont la dissociation en solution aqueuse est totale. Un électrolyte (acide, base) faible est une substance dont la dissociation en solution aqueuse n'est pas totale.

6.1. Acides et bases forts (effet de nivellement) (amener au même niveau)

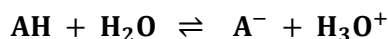
La réaction de dissociation d'un acide fort est totale ; c'est à dire que cet acide n'existe plus dans la solution ; il a été totalement remplacé par une quantité égale en moles de H_3O^+ . On ne peut donc pas différencier dans l'eau les acides plus forts que H_3O^+ . On dit qu'il se produit un « nivellement » de leurs forces à celle de H_3O^+ .

L'ion hydronium H_3O^+ est l'acide le plus fort qui puisse exister dans l'eau. De même, l'ion hydroxyde OH^- est la base la plus forte qui puisse exister dans l'eau. S'il existe des bases plus fortes, leurs forces seront nivelées au niveau de celle de OH^- .

Tout acide faible est plus faible que H_3O^+ et toute base faible est plus faible que OH^- . En solution aqueuse, on ne peut comparer que les forces de couples ayant des pK_a compris entre 0 et 14 (voir & 6.2).

6.2. Acide faible

Il est possible de quantifier la force d'un acide dans l'eau par la définition de sa constante d'acidité. La présence d'un acide faible AH dans l'eau libère des ions A^- et H_3O^+ selon l'équilibre suivant :



La loi d'action de masse peut s'écrire (solution diluée)

$$K_{\text{eq}} = \frac{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{AH}][\text{H}_2\text{O}]}$$

Solution diluée $[\text{H}_2\text{O}] = \text{cte}$. Ce qui permet d'écrire :

$$K_a = K_{\text{eq}}[\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{AH}]}$$

K_a : est appelée constante d'acidité du couple AH/A^-

On définit aussi le pK_a :

$$\text{pK}_a = -\log K_a \Leftrightarrow K_a = 10^{-\text{pK}_a}$$

La force de l'acide est élevée si la valeur de son K_a est grande et celle de son pK_a est faible (acide plus fortement dissocié).

Exemple :

En solution aqueuse à 25°C, le couple HF/F^- a pour constante d'acidité $K_a = 10^{-3,2}$ ($\text{pK}_a = 3,2$) et le couple $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ a pour constante d'acidité $K_a = 10^{-9,25}$ ($\text{pK}_a = 9,25$).

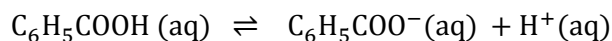
HF est donc un acide nettement plus fort que NH_4^+ . Par suite la réaction :



Remarque : les acides forts sont totalement dissociés en solution, donc ne possèdent pas de K_a .

Exemple :

La concentration $[\text{H}^+]$ d'une solution d'acide benzoïque $7,2 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ est de $2,1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$. calculer le pK_a de l'acide à partir de cette donnée ?

Corrigé :

$\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$ et H^+ ne provenant que de l'ionisation de l'acide, leurs concentrations sont égales.

$$[\text{H}^+] = [\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-] = 2,1 \cdot 10^{-3} \text{ M.}$$

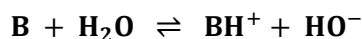
$$[\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}]_{\text{eq}} = [\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}]_i - [\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-] = 7,2 \cdot 10^{-2} - 2,1 \cdot 10^{-3} = 6,99 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-]}{[\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}]} = \frac{(2,1 \cdot 10^{-3})^2}{6,99 \cdot 10^{-2}} = 6,3 \cdot 10^{-5}$$

$$\text{D'ou : } \text{p}K_a = -\log K_a = -\log (6,3 \cdot 10^{-5}) \Rightarrow \text{p}K_a = 4,2$$

6.3. Base faible

La présence d'une base faible B dans l'eau conduit à l'équilibre suivant :



La constante de basicité s'écrit :

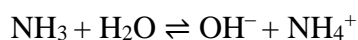
$$K_b = \frac{[\text{BH}^+][\text{HO}^-]}{[\text{B}]}$$

$$\text{p}K_b = -\log K_b \Leftrightarrow K_b = 10^{-\text{p}K_b}$$

La force de la base est élevée si la valeur de son K_b est élevé et celle de son $\text{p}K_b$ est faible.

Exemple :

A 25°C, une solution aqueuse d'ammoniaque 10^{-2} M est ionisée à 4,2%. Calculer la constante de basicité de l'ammoniac ?

Corrigé :

$$[\text{NH}_4^+] = [\text{OH}^-] = 0,042 \times 10^{-2} \text{ M} = 4,2 \cdot 10^{-4} \text{ M.}$$

$$[\text{NH}_3]_{\text{eq}} = [\text{NH}_3]_i - [\text{NH}_4^+] = 10^{-2} - 4,2 \cdot 10^{-4} = 9,6 \cdot 10^{-3} \text{ M.}$$

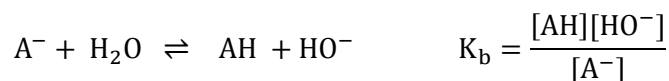
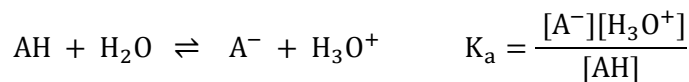
$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{HO}^-]}{[\text{NH}_3]} = \frac{(4,2 \cdot 10^{-4})^2}{9,6 \cdot 10^{-3}} = 1,8 \cdot 10^{-5}$$

$$\text{p}K_b = -\log K_b = -\log (1,8 \cdot 10^{-5}) \Rightarrow \text{p}K_b = 4,74$$

6.4. Couple acide-base

À tout acide correspond une base conjuguée et réciproquement.

Soit le couple acide AH/A^- (AH : acide et A^- sa base conjuguée).

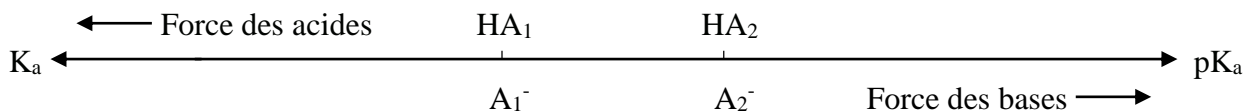


K_b est reliée à la constante d'acidité K_a du couple acide/base concerné par :

$$K_a K_b = [H_3O^+][HO^-] = K_e \text{ d'où : } pK_a + pK_b = pK_e$$

$$\text{À } 25^\circ\text{C : } pK_a + pK_b = 14$$

Les valeurs de pK_a servent à comparer, soit les acides faibles entre eux, soit les bases faibles entre elles.



Plus le pK_a d'un couple (acide/base) est petit, plus l'acide du couple est « fort » et plus l'équilibre acido-basique est déplacé en sens direct (dissociation de l'acide).

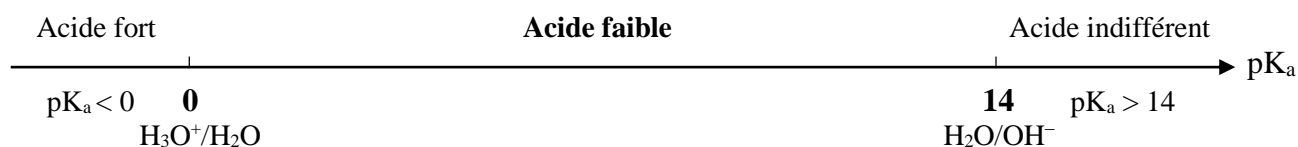
Plus le pK_a d'un couple (acide/base) est petit, plus la base du couple est faible et moins la base sera protonée.

Les couples qui bornent l'échelle d'acido-basicité dans l'eau sont les couples H_3O^+ / H_2O ($pK_a = 0$) et H_2O / OH^- ($pK_a = 14$). Tous les pK_a sont ainsi compris entre 0 et 14.

Couple (H_3O^+ / H_2O): $H_3O^+ + H_2O \rightleftharpoons H_2O + H_3O^+ \Rightarrow K_a = [H_3O^+] / [H_3O^+] = 1 \Rightarrow pK_a = 0$

Couple (H_2O / OH^-): $H_2O + H_2O \rightleftharpoons OH^- + H_3O^+ \Rightarrow K_a = [OH^-] [H_3O^+] = 10^{-14} \Rightarrow pK_a = 14$

Ainsi on peut tracer une échelle d'acidité :



- Un acide « faible » est d'autant plus fort que sa déprotonation est probable, c'est-à-dire que son pK_a est proche de 0. Inversement, plus le pK_a d'un acide « faible » est élevé et proche de 14, plus ce dernier est faible.

Exemple : sachant que $pK_a(CCl_3COOH/CCl_3COO^-) = 0,7$ et que $pK_a(CH_3COOH/CH_3COO^-) = 4,75$, l'acide trichloréthanoïque CCl_3COOH est plus fort que l'acide éthanoïque CH_3COOH .

- Une base « faible » est d'autant plus forte que sa protonation est probable, c'est-à-dire que son pK_b est proche de 0 ; le pK_a du couple acide/base est alors proche de 14 ($pK_a = 14 - pK_b$).

Exemple : sachant que $pK_a(C_2H_5NH_3^+/C_2H_5NH_2) = 10,8$ et que $pK_a(NH_4^+/NH_3) = 9,2$, $C_2H_5NH_2$ est une base plus forte que NH_3 . Cela est confirmé par les valeurs des K_b ; pour $C_2H_5NH_2$, $pK_b = 3,2$, soit $K_b = 6,3 \cdot 10^{-4}$; pour NH_3 , $pK_b = 4,8$, soit $K_b = 1,6 \cdot 10^{-5}$ (valeur inférieure à $6,3 \cdot 10^{-4}$).

- Quant aux polyacides et aux polybases, leurs formes successives sont toujours de plus en plus faibles. Exemple : les pK_a successifs croissants des formes de l'acide phosphorique : $pK_{a1} = 2,1$; $pK_{a2} = 7,2$; $pK_{a3} = 12,3$ montrent que les acides successifs : H_3PO_4 ; $H_2PO_4^-$; HPO_4^{2-} sont de plus en plus faibles.

- Dans le cas où un acide est fort, sa base conjuguée est très faible ; on peut considérer que cette base ne réagit pas sur l'eau. La base conjuguée d'un acide fort est appelée **base conjuguée spectatrice** ou **indifférente**.

Exemple : $HCl + H_2O \rightarrow Cl^- + H_3O^+$

La base conjuguée Cl^- d'un acide fort HCl est une base infiniment faible ; on dit que c'est une espèce indifférente.

- Dans le cas où une base est forte, son acide conjugué est très faible. L'acide est dans ce cas dit **spectateur** (ou **indifférent**) : il a une action négligeable sur l'eau.

Exemple : $\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{OH}^-$

L'acide conjugué Na^+ d'une base forte NaOH est un acide infiniment faible ; on dit que c'est une espèce indifférente.

- Dans le cas d'un acide faible, sa base conjuguée est faible.

Exemple : $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$

La base conjuguée CH_3COO^- d'un acide faible CH_3COOH est une base faible.

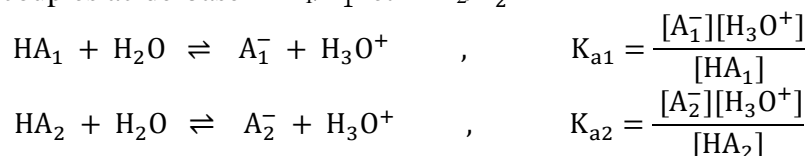
- Dans le cas d'une base faible, son acide conjugué est faible.

Exemple : $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$

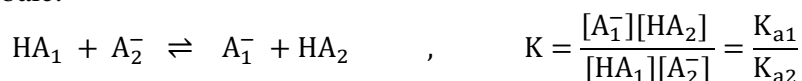
L'acide conjugué NH_4^+ d'une base faible NH_3 est un acide faible.

7. Prédiction des réactions acide – base

Considérons deux couples acide-base HA_1/A_1^- et HA_2/A_2^-



Soit la réaction globale:



$$\text{d'où} \quad K = \frac{K_{a1}}{K_{a2}} = \frac{10^{-\text{p}K_{a1}}}{10^{-\text{p}K_{a2}}} \Rightarrow \quad \mathbf{K = 10^{\text{p}K_{a2} - \text{p}K_{a1}}}$$

Quantitativement, la position de l'équilibre dépend de la valeur de sa constante d'équilibre K :

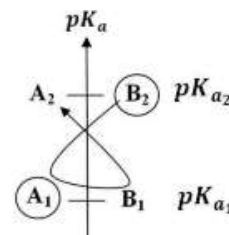
- Si $\mathbf{K > 1} \Rightarrow K_{a1} > K_{a2} \Rightarrow \text{p}K_{a1} < \text{p}K_{a2}$ donc A_1^- et HA_2 sont prédominants à l'équilibre (équilibre déplacé vers la **droite**). On dit que l'acide HA_1 est plus fort que l'acide HA_2 et la base A_2^- est plus forte que la base A_1^- .

- Si $\mathbf{K < 1} \Rightarrow K_{a1} < K_{a2} \Rightarrow \text{p}K_{a1} > \text{p}K_{a2}$ donc A_2^- et HA_1 sont prédominants à l'équilibre (équilibre déplacé vers la **gauche**). On dit que l'acide HA_2 est plus fort que l'acide HA_1 et la base A_1^- est plus forte que la base A_2^- .

Si on mélange HA_1 , A_1^- , HA_2 et A_2^- (avec les mêmes concentrations initiales), l'acide le plus fort réagit avec la base la plus forte pour donner l'acide et la base les plus faibles; c'est la loi de déplacement de l'équilibre.

On considère qu'une réaction est totale si $\mathbf{K > 10^4}$ donc $\mathbf{(\text{p}K_{a2} - \text{p}K_{a1}) > 4}$.

Sur cette présentation, il faut impérativement que l'échelle des $\text{p}K_a$ soit graduée vers le haut, les bases sont placées à droite de l'échelle et les acides à gauche de l'échelle.



Exemple

On mélange de l'acide éthanoïque (CH_3COOH), de l'acide méthanoïque (HCOOH) et de l'ammoniac (NH_3). Le tout est réalisé en solution aqueuse.

Les espèces acido-basiques susceptibles de réagir sont CH_3COOH , HCOOH , NH_3 et H_2O . On doit considérer les couples acido-basiques suivants et les classer sur un axe des pK_a .

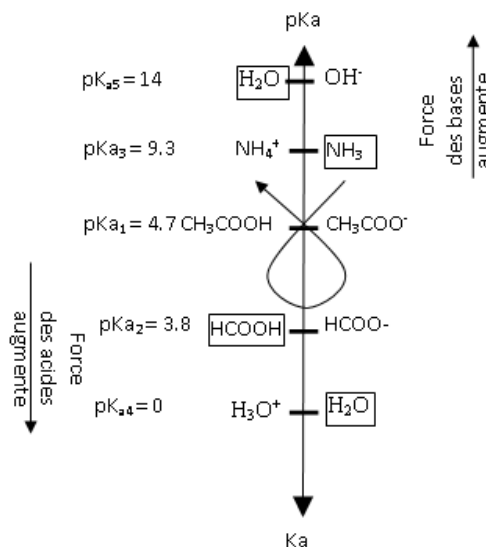
($\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$) $\text{pK}_{a1} = 4,7$;

($\text{HCOOH}/\text{HCOO}^-$) $\text{pK}_{a2} = 3,8$;

($\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$) $\text{pK}_{a3} = 9,3$;

($\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$) $\text{pK}_{a4} = 0$;

($\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$) $\text{pK}_{a5} = 14$.



La réaction prépondérante attendue consiste en un échange de proton entre l'acide le plus fort présent en solution (HCOOH) et la base la plus forte présente en solution (NH_3).

Réaction prépondérante : $\text{HCOOH} + \text{NH}_3 \xrightleftharpoons{K} \text{HCOO}^- + \text{NH}_4^+$

$$K = \frac{[\text{HCOO}^-][\text{NH}_4^+]}{[\text{HCOOH}][\text{NH}_3]}$$

On peut calculer la constante d'équilibre de cette transformation chimique.

$$K = \frac{[\text{HCOO}^-][\text{NH}_4^+]}{[\text{HCOOH}][\text{NH}_3]} \times \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

$$K = \frac{[\text{HCOO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HCOOH}]} \times \frac{[\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_3][\text{H}_3\text{O}^+]}$$

$$K = K_{a2} \times \frac{1}{K_{a3}}$$

$$K = \frac{K_{a2}}{K_{a3}} = \frac{10^{-\text{pK}_{a2}}}{10^{-\text{pK}_{a3}}} = 10^{\text{pK}_{a3} - \text{pK}_{a2}}$$

$$K = 10^{9,3 - 3,8}, \quad K = 10^{5,5}$$

8. Notion de pH**8.1. Définition du pH**

L'acidité d'une solution est mesurée quantitativement par la mesure de son pH. Le pH d'une solution correspond à la mesure de la quantité d'ions oxonium (H_3O^+) libre en solution, selon :

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

Lorsque l'on connaît le pH d'une solution, il est aussi possible d'en déduire sa concentration (exprimée en mol.L^{-1}) en ions oxonium (H_3O^+).

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

La fonction « p » correspondant à la fonction $-\log$, on peut aussi définir pOH :

$$\text{pOH} = -\log[\text{OH}^-]$$

On rappelle que :

$$K_e = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{HO}^-] = 10^{-14}, \text{ ce qui donne : } \text{p}K_e = \text{pH} + \text{pOH} = 14$$

Dans l'eau pure à 25°C : $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HO}^-] = 10^{-7}\text{mol.L}^{-1}$ donc $\text{pH} = \text{pOH} = 7$.

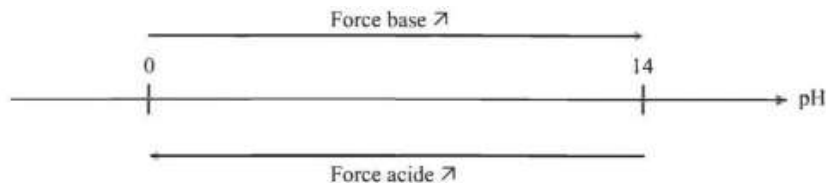
8.2. Échelle de pH

- La solution est dite **neutre** lorsque $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HO}^-]$, soit $\text{pH} = 7$
- La solution est dite **acide** lorsque $[\text{H}_3\text{O}^+] > 10^{-7}\text{mol.L}^{-1}$, soit $\text{pH} < 7$.
- La solution est dite **basique** lorsque $[\text{H}_3\text{O}^+] < 10^{-7}\text{mol.L}^{-1}$, soit $\text{pH} > 7$.



Tous les acides forts dans l'eau sont complètement dissociés et n'existent pas sous leur forme moléculaire, ainsi, dans l'eau, l'acide le plus fort qui puisse exister est H_3O^+ . On dit que l'eau nivelle la force des acides. De même, la base la plus forte dans l'eau est OH^- .

En reportant les $\text{p}K_a$ de couples acide/base conjugués sur une échelle de pH, on peut classer les acides et les bases selon leur force :



Exemple

L'étude d'un jus de citron montre qu'il contient $3,2 \cdot 10^{-3}\text{mol.L}^{-1}$ d'ions oxonium.

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 3,2 \cdot 10^{-3}\text{mol.L}^{-1}$$

Il est donc possible de déterminer le pH de cette boisson : $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log (3,2 \cdot 10^{-3}) = 2,5$.

Le jus d'un citron est donc acide car son pH est inférieur à 7.

Au contraire, la lessive est un composé basique. Dissoute en solution, le pH est voisin de 11.

La concentration des ions oxonium vaut : $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-11}\text{mol.L}^{-1}$.

Une eau de lessive contient très peu d'ions oxonium, ce qui est en accord avec le caractère basique de ce produit.

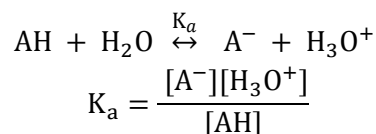
9. Diagramme de prédominance pour un couple acide-base faibles

Lorsqu'un acide faible est placé en solution, l'acide (AH) et sa base conjuguée (A^-) sont présents à l'équilibre.

En fonction du pH de la solution, la proportion de la forme acide vis-à-vis de la forme basique va varier (et inversement). Il est donc important de savoir quelle espèce sera majoritaire ou prédominante

pour une valeur de pH donnée. On réalise pour cela le **diagramme de prédominance** d'un couple acido-basique.

À l'équilibre, les concentrations des formes acides et basiques d'un couple acido-basique sont définies par l'expression de la constante d'acidité du couple considéré.

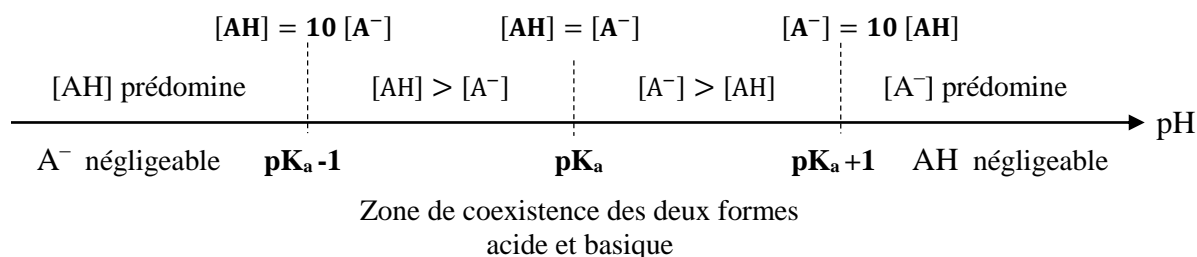


En appliquant la fonction **logarithme décimal** à cette égalité, il est possible de faire apparaître les grandeurs pK_a et pH et d'établir une relation liant pH , pK_a et les concentrations des espèces acido-basiques.

$$\begin{aligned}\log(K_a) &= \log\left(\frac{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{AH}]}\right) = \log\left(\frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]}\right) + \log[\text{H}_3\text{O}^+] \\ -\log(K_a) &= -\log\left(\frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]}\right) - \log[\text{H}_3\text{O}^+] \\ \underbrace{-\log(K_a)}_{\text{pK}_a} &= -\log\left(\frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]}\right) - \underbrace{\log[\text{H}_3\text{O}^+]}_{\text{pH}} \\ \Rightarrow \text{pH} &= \text{pK}_a + \log\left(\frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]}\right) \quad \text{Relation d'Henderson} \\ \Rightarrow \frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]} &= 10^{\text{pH}-\text{pK}_a}\end{aligned}$$

On peut alors définir plusieurs valeurs particulières de pH qui informent sur la proportion de AH par rapport à A^- .

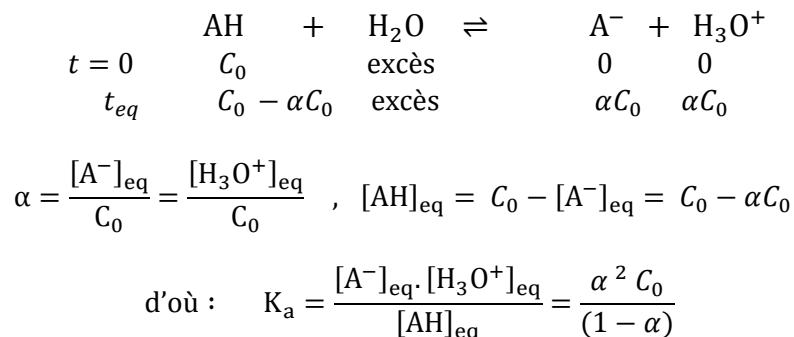
- $\text{pH} = \text{pK}_a \Rightarrow \frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]} = 1 \Rightarrow [\text{A}^-] = [\text{AH}]$
- $\text{pH} > \text{pK}_a \Rightarrow \frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]} > 1 \Rightarrow [\text{A}^-] > [\text{AH}]$
- $\text{pH} < \text{pK}_a \Rightarrow \frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]} < 1 \Rightarrow [\text{A}^-] < [\text{AH}]$
- $\text{pH} - \text{pK}_a > 1 \Rightarrow \text{pH} > \text{pK}_a + 1 \Rightarrow \frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]} > 10 \Rightarrow [\text{A}^-] > 10 \times [\text{AH}]$
- $\text{pH} - \text{pK}_a < -1 \Rightarrow \text{pH} < \text{pK}_a - 1 \Rightarrow \frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]} < \frac{1}{10} \Rightarrow [\text{AH}] > 10 \times [\text{A}^-]$



10. Coefficient de dissociation

$$\alpha = \frac{\text{nombre de moles d'acide dissociées}}{\text{nombre de moles initiales d'acide}} ; \quad 0 < \alpha < 1$$

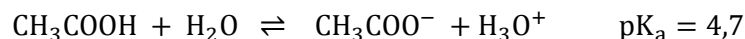
La dissociation d'un acide faible AH peut donc s'écrire :



Si l'acide faible est peu dissocié, on peut écrire $\alpha \ll 1$ et $K_a = C_0 \alpha^2$ d'où $\alpha = \sqrt{\frac{K_a}{C_0}}$

Exemple

On réalise une solution d'acide éthanoïque 1 mol.L⁻¹. La constante d'acidité de la réaction acido-basique peut s'exprimer en fonction du degré de dissociation de l'acide éthanoïque.



$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_{eq} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_{eq}}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_{eq}} = \frac{\alpha^2 C_0}{(1 - \alpha)} = 10^{-4,7}$$

$$\Rightarrow C_0 \alpha^2 + K_a \alpha - K_a = 0$$

La résolution de l'équation précédente mène à **deux solutions**. Seule la solution positive est acceptable. Ainsi : $\alpha = 4,5 \cdot 10^{-3}$, soit 0,45 %.

Cela signifie que seulement 0,45 % de l'acide apporté en solution va être dissocié. Cela correspond bien au caractère « faible » de l'acide éthanoïque.

11. Calcul du pH des solutions aqueuses

Le calcul du pH se ramène à la détermination de la concentration des ions H_3O^+ en solution. Cette dernière est obtenue par la résolution d'un système d'équations mettant en jeu les concentrations des espèces présentes liées par différentes relations telles que la constante d'équilibre, la conservation de la matière, l'électro-neutralité. Cependant, la résolution rigoureuse d'un tel système devient complexe, ce qui nécessite parfois des approximations.

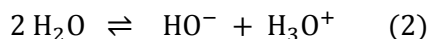
Il est généralement admis, en solution aqueuse, qu'une espèce Y est majoritaire (prédominante) devant l'espèce X si $([Y]/[X] \geq 10)$; X peut alors être négligée devant Y.

11.1. pH d'une solution d'acide fort

Considérons une solution aqueuse d'un acide fort AH, c.à.d. totalement ionisé, de concentration molaire initiale C.

Le seul équilibre qu'il convient de considérer est celui de la dissociation ionique de l'eau

Réactions chimiques qui ont lieu



Espèces chimiques présentes en solution

A^- ; H_3O^+ ; OH^- (Il n'y a plus de AH car il est totalement ionisé).

Relations entre les concentrations

1. Produit ionique de l'eau (PI): $K_e = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$
2. Conservation de la matière (CM) : $[\text{AH}] = [\text{A}^-] = C$
3. Électroneutralité (EN) : $[\text{A}^-] + [\text{OH}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+]$ la solution est électriquement neutre

D'après la relation (1) : $[\text{OH}^-] = K_e / [\text{H}_3\text{O}^+]$

D'après la relation (2) : $[\text{A}^-] = C$

On remplace dans la relation (3) :

$$C + \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 - C [\text{H}_3\text{O}^+] - K_e = 0$$

Le recours à des approximations permet de simplifier les calculs et d'obtenir des résultats valables expérimentalement. Ainsi, nous voyons apparaître trois cas possibles :

• **La dissociation de l'acide est prépondérante (réaction 1)** : la quantité d'ions H_3O^+ libérés par l'acide est importante par rapport à celle provenant de la dissociation de l'eau. Cette dernière étant égale à la concentration en ions OH^- , on a donc : $[\text{OH}^-] \ll [\text{H}_3\text{O}^+]$

On dit que la solution est suffisamment acide et on néglige l'équilibre de dissociation de l'eau (2)

$$\Rightarrow \text{EN} : [\text{A}^-] + [\text{OH}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eux}} + [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{acide}}$$

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

Vérification de la validité de l'approximation :

Négliger $[\text{OH}^-]$ devant $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{acide}} \Leftrightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] \geq 10 [\text{OH}^-]$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] \geq 10 \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 \geq 10 K_e$$

$$\text{À } 25^\circ\text{C} : K_e = 10^{-14} \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+]^2 \geq 10^{-13}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] \geq 10^{-6,5} \quad (\text{pH} \leq 6,5)$$

$$C \geq 10^{-6,5} \Rightarrow C \geq 3.10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$$

La relation **pH = -log C** est valable pour **C ≥ 3.10⁻⁷ mol.L⁻¹**.

Remarque : Dans ce premier cas on néglige les ions H_3O^+ et OH^- issues de l'autoprotolyse de l'eau.

• **La dissociation de l'eau est prépondérante (réaction 2)** : la quantité d'ions H_3O^+ provenant de la dissociation de l'eau est importante par rapport à celle libérés par l'acide. on a donc :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eau}} = [\text{OH}^-] = 10^{-7} \Rightarrow \text{pH} = 7$$

Vérification de la validité de l'approximation :

On néglige $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{acide}} = C$ devant $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eau}} = 10^{-7}$

$$10 C \leq 10^{-7}$$

$$C \leq 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$$

L'approximation est valable pour **C ≤ 10⁻⁸ mol.L⁻¹**.

• **Les deux réactions rentrent en compétition** : 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 fait pas d'approximation.

Dans ce cas : **10⁻⁸ < C < 3.10⁻⁷** et le pH est compris entre 6,5 et 7.

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 racine positive de cette équation donne :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{C + \sqrt{C^2 + 4 K_e}}{2}$$

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

Remarque : Dans ce cas on ne néglige pas les ions H_3O^+ et OH^- issues de l'autoprotolyse de l'eau.

Exemple

1. Calculer, à 25°C le pH d'une solution décimolaire d'acide nitrique.
2. Calculer, à 25°C, le pH d'une solution d'acide nitrique de concentration 10⁻⁷ M.

1. On a C = 0,1 M alors C > 3.10⁻⁷ donc pH = -log C ⇒ pH = 1

2. On a C = 10⁻⁷ M donc 10⁻⁸ < C < 3.10⁻⁷. La résolution de l'équation du second degré s'impose.

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 - 10^{-7} [\text{H}_3\text{O}^+] - 10^{-14} = 0$$

$$\Delta = (10^{-7})^2 - 4 \times (-10^{-14}) = 5 \times 10^{-14}$$

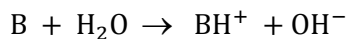
$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{10^{-7} + \sqrt{5 \times 10^{-14}}}{2} = 1,62 \times 10^{-7}$$

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log(1,62 \times 10^{-7}) \Rightarrow \text{pH} = 6,8 \text{ (milieu très légèrement acide)}$$

11.2. pH d'une solution de base forte

Considérons une solution aqueuse d'une base forte B, c.à.d. totalement ionisée, de concentration molaire initiale C.

Réactions chimiques qui ont lieu



Espèces chimiques présentes en solution

BH^+ ; H_3O^+ ; OH^- (Il n'y a plus de B car elle est totalement ionisée).

Relations entre les concentrations

(1) Produit ionique de l'eau (PI): $K_e = [H_3O^+][OH^-]$

(2) Conservation de la matière (CM) : $[B] = [BH^+] = C$

(3) Électroneutralité (EN) : $[OH^-] = [H_3O^+] + [BH^+]$... la solution est électriquement neutre

D'après la relation (1) : $[H_3O^+] = K_e / [OH^-]$

D'après la relation (2) : $[BH^+] = C$

On remplace dans la relation (3) :

$$[OH^-] = \frac{K_e}{[OH^-]} + C$$

On obtient une équation du second degré:

$$[OH^-]^2 - C [OH^-] - K_e = 0$$

La résolution de cette équation permet d'obtenir $[OH^-]$. Cependant, l'utilisation d'approximations judicieuses simplifie les calculs.

* Trois cas peuvent se présenter (le raisonnement est identique à celui du cas de l'acide) :

• **La dissociation de la base est prépondérante**

$$[OH^-] = [BH^+] = C, \text{ pOH} = -\log C$$

$$C \geq 3.10^{-7} \text{ mol.L}^{-1} \text{ et } \text{pH} = 14 + \log C$$

Vérification de la validité de l'approximation :

$$\text{Négliger } [H_3O^+] \text{ devant } [OH^-] \Leftrightarrow 10 [H_3O^+] \leq [OH^-]$$

$$10 [H_3O^+] \leq \frac{K_e}{[H_3O^+]}$$

$$10 [H_3O^+]^2 \leq K_e$$

$$\text{À } 25^\circ\text{C} : K_e = 10^{-14} \Rightarrow [H_3O^+]^2 \leq 10^{-15}$$

$$[H_3O^+] \leq 10^{-7,5}$$

$$\text{pH} \geq 7,5$$

La relation $\text{pH} = 14 + \log C$ est valable pour $C \geq 3.10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$ ($\text{pH} \geq 7,5$)

• **La dissociation de l'eau est prépondérante**

$$C \leq 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1} \quad \text{et} \quad \text{pH} = 7$$

• **Les deux réactions rentrent en compétition**

$10^{-8} < C < 3 \cdot 10^{-7}$ (le pH est compris entre 7 et 7,5) pour un tel domaine de concentration, la résolution de l'équation du second degré est nécessaire.

On obtient :

$$[\text{OH}^-] = \frac{C + \sqrt{C^2 + 4 K_e}}{2}$$

Et par la suite, on détermine le pH.

$$\text{pOH} = -\log[\text{OH}^-] \quad , \quad \text{pH} + \text{pOH} = 14 \Rightarrow \text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 + \log[\text{OH}^-]$$

$$\Rightarrow \text{pH} = 14 + \log \left(\frac{C + \sqrt{C^2 + 4 K_e}}{2} \right)$$

Ou :

Produit ionique de l'eau (PI): $K_e = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] \Rightarrow [\text{OH}^-] = K_e / [\text{H}_3\text{O}^+]$

Conservation de la matière (CM) : $[\text{BH}^+] = C$

Électroneutralité (EN) : $[\text{OH}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{BH}^+]$

$$\Rightarrow \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = [\text{H}_3\text{O}^+] + C$$

$$\Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+]^2 + C [\text{H}_3\text{O}^+] - K_e = 0$$

$$\Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{-C + \sqrt{C^2 + 4 K_e}}{2}$$

$$\Rightarrow \text{pH} = -\log \left(\frac{-C + \sqrt{C^2 + 4 K_e}}{2} \right)$$

Exemple 1

Calculer le pH d'une solution de soude (NaOH) de $10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$.

$$\text{pH} = 14 + \log C = 14 + \log 10^{-7} = 7 \text{ milieu neutre !!! (pH} = 7 < 7.5)$$

\Rightarrow Résolution de l'équation du second degré : on ne néglige pas l'autoprotolyse de l'eau

$$\Rightarrow \text{pH} = 14 + \log \left(\frac{C + \sqrt{C^2 + 4 K_e}}{2} \right) = 14 + \log \left(\frac{10^{-7} + \sqrt{(10^{-7})^2 + 4 \times 10^{-14}}}{2} \right)$$

$$\text{ou: } \text{pH} = -\log \left(\frac{-C + \sqrt{C^2 + 4 K_e}}{2} \right) = -\log \left(\frac{-10^{-7} + \sqrt{(10^{-7})^2 + 4 \times 10^{-14}}}{2} \right)$$

$\Rightarrow \text{pH} = 7.2$ (milieu très légèrement basique).

Exemple 2

Quelle est la concentration d'une solution d'hydroxyde de baryum $\text{Ba}(\text{OH})_2$ (base forte) dont le $\text{pH} = 9.3$?

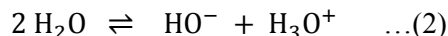
$$\text{pH} = 9.3 \Rightarrow \text{pOH} = 4.7 \Rightarrow [\text{OH}^-] = 10^{-\text{pOH}} = 1.995 \times 10^{-5} \text{ M}$$

$$[\text{Ba}(\text{OH})_2] = [\text{OH}^-] / 2 = 9.976 \times 10^{-6} \text{ M}$$

11.3. pH d'une solution d'acide faible

On considère un acide faible de concentration C

Réactions chimiques qui ont lieu



Espèces chimiques présentes en solution

AH ; A^- ; H_3O^+ ; OH^- .

Relations entre les concentrations

(1) Produit ionique de l'eau (PI): $K_e = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$

(2) Conservation de la matière (CM) : $[\text{AH}] + [\text{A}^-] = C$

(3) Loi d'action de masse (LAM) : $K_a = \frac{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{AH}]}$

(4) Électroneutralité (EN) : $[\text{A}^-] + [\text{OH}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+]$ la solution est électriquement neutre

L'objectif est d'exprimer $[\text{H}_3\text{O}^+]$ en fonction des grandeurs K_a , K_e et C.

CM $\Rightarrow [\text{AH}] = C - [\text{A}^-]$

On injecte cette expression de $[\text{AH}]$ dans LAM :

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

On injecte cette expression de $[\text{A}^-]$ dans EN :

$$\Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_a C}{[\text{H}_3\text{O}^+] + K_a} + \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

$$\Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+]^3 + K_a [\text{H}_3\text{O}^+]^2 - (K_a C + K_e) [\text{H}_3\text{O}^+] - K_a K_e = 0$$

On obtient une équation dont la résolution n'est pas facile à faire, d'où la nécessité de faire des approximations en déterminant les espèces qui sont majoritaires par rapport aux autres. Différents cas peuvent être considérés :

a) La dissociation ionique de l'eau est négligeable : $[\text{OH}^-] \ll [\text{H}_3\text{O}^+]$ soit $\text{pH} \leq 6,5$

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

* On peut distinguer trois cas :

• **L'acide est faiblement dissocié $[\text{A}^-] \ll [\text{AH}]$ ($\alpha \leq 0,1$)**

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

CM : $[\text{AH}] = C$

On injecte cette expression de $[\text{AH}]$ dans LAM :

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

$$\Rightarrow K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{C}$$

$$\Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+]^2 = K_a C \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_a C}$$

$$\Rightarrow \text{pH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_a - \log C)$$

Vérification de la validité de l'approximation :

Cette approximation est valable si :

- Milieu acide $[H_3O^+] \gg [OH^-]$ soit $pH \leq 6,5$
- Domaine de AH prédominant. Solution pas trop diluée ($\alpha \leq 0,1$)
 $[AH] \geq 10 [A^-]$. Ce qui donne : $pH \leq pK_a - 1$

Mais comme $pH = \frac{1}{2}(pK_a - \log C) \Rightarrow \frac{1}{2}(pK_a - \log C) \leq pK_a - 1 \Rightarrow pK_a + \log C \geq 2$

En posant $pC = -\log C$, on obtient : $pK_a - pC \geq 2$

• **L'acide est fortement dissocié** $[A^-] \gg [AH]$ ($\alpha \geq 0,9$)

L'acide se comporte comme un acide fort.

EN : $[A^-] = [H_3O^+]$

CM : $[A^-] = C$

$\Rightarrow [H_3O^+] = C \Rightarrow pH = -\log C$

Vérification de la validité de l'approximation :

- Milieu acide $[H_3O^+] \gg [OH^-]$ soit $pH \leq 6,5$
- Domaine de A^- prédominant. La solution est assez diluée ($\alpha \geq 0,9$)
 $[A^-] \geq 10 \times [AH]$. Ce qui donne : $pH \geq pK_a + 1$

Mais comme $pH = -\log C \Rightarrow -\log C \geq pK_a + 1 \Rightarrow pK_a + \log C \leq -1$

D'où : $pK_a - pC \leq -1$

• **L'acide est partiellement dissocié** $[A^-] \approx [AH]$ ($0,1 < \alpha < 0,9$)

Vérification de la validité de l'approximation :

- $pH \leq 6,5$
- Domaine de coexistence de AH et A^- $pK_a - 1 < pH < pK_a + 1$; $-1 < pK_a + \log C < 2$
 $-1 < pK_a - pC < 2$

Dans ce cas on doit résoudre l'équation du 2^{ème} degré :

EN : $[A^-] = [H_3O^+]$

CM $\Rightarrow [AH] = C - [A^-]$

$\Rightarrow [AH] = C - [H_3O^+]$

$$K_a = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[AH]} = \frac{[H_3O^+]^2}{C - [H_3O^+]}$$

$$\Rightarrow [H_3O^+]^2 + K_a [H_3O^+] - K_a C = 0$$

La résolution de cette équation nous donne l'expression de la concentration des ions $[H_3O^+]$:

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

$$pH = -\log \left(\frac{-K_a + \sqrt{K_a^2 + 4 K_a C}}{2} \right)$$

État de dissociation d'un acide faible déduit de $\text{pK}_a + \log C$ et expressions correspondantes du pH.

$\text{pK}_a + \log c$	-1	2	
Équilibre	\rightleftharpoons	\rightleftharpoons	\rightleftharpoons
Acide	Presque totalement dissocié	Moyennement dissocié	Faiblement dissocié
$[\text{H}_3\text{O}^+]$ ou pH	$\text{pH} = -\log C$	$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 + K_a[\text{H}_3\text{O}^+] - K_a C = 0$	$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{pK}_a - \log C)$

Exemple 1 :

Calcul du pH d'une solution centimolaire de chlorure d'ammonium ($\text{NH}_4^+ \text{Cl}^-$), comme les ions chlorures sont neutres, du point de vue acido-basique, seuls interviennent les ions NH_4^+ dans la détermination du pH. Le pH est celui d'un acide faible :

$\text{pK}_a(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) = 9,2$; introduit à la concentration de 0,01 M.

$$pK_a + \log C = 9,2 + \log 10^{-2} = 7,2 \geq 2$$

Alors :

$$\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{pK}_a - \log C) = \frac{1}{2}(9,2 - \log 10^{-2})$$

$$\text{pH} = 5,6 \leq 6,5$$

Exemple 2 :

Calcul de pH d'une solution aqueuse d'acide fluorhydrique de concentration

1. $C = 10^{-1} \text{ M}$
2. $C = 10^{-3} \text{ M}$.

On donne à 25°C, $\text{pK}_a (\text{HF}/\text{F}^-) = 3,18$; $\text{pK}_e = 14$

Solution

1) $C = 10^{-1} \text{ M}$

$$\text{pK}_a + \log C = 3,18 + \log 10^{-1} = 2,18 \geq 2$$

$$\Rightarrow \text{pH} = \frac{1}{2}(\text{pK}_a - \log C) = \frac{1}{2}(3,18 - \log 10^{-1})$$

pH = 2,1

2) $C = 10^{-3} \text{ M}$

$$\text{pK}_a + \log C = 3,18 + \log 10^{-3} = 0,18$$

$$-1 < \text{pK}_a + \log C = 0,18 < 2$$

Donc l'expression du pH est :

$$\text{pH} = -\log\left(\frac{-K_a + \sqrt{K_a^2 + 4K_a C}}{2}\right) = -\log\left(\frac{-10^{-3,2} + \sqrt{(10^{-3,2})^2 + 4 \times 10^{-3,2} \times 10^{-3}}}{2}\right)$$

$$\text{pH} = 3,1 \leq 6,5$$

b) La dissociation ionique de l'eau n'est pas négligeable : Les deux réactions 1 et 2 entrent en jeu.

Notons dans ce cas que le pH est compris entre 6,5 et 7. En pratique cette situation ne se rencontre que lorsque l'acide est très dilué et/ou très faible.

• **Le cas le plus lourd à résoudre correspond à la zone de coexistence de AH et A⁻ ([A⁻] ≈ [AH])**

Dans ce cas, il est nécessaire de résoudre l'équation :

$$[H_3O^+]^3 + K_a [H_3O^+]^2 - (K_a C + K_e) [H_3O^+] - K_a K_e = 0$$

Qui ne peut être résolue que numériquement (avec un logiciel adapté)

• **Dans le cas où l'acide est faiblement dissocié [AH] >> [A⁻] lorsque α ≤ 0,1**

CM: [AH] = C

$$K_a = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[AH]} = \frac{[A^-][H_3O^+]}{C} \Rightarrow [A^-] = \frac{K_a C}{[H_3O^+]}$$

$$\text{EN: } [H_3O^+] = [A^-] + [OH^-] = \frac{K_a C}{[H_3O^+]} + \frac{K_e}{[H_3O^+]}$$

$$\Rightarrow [H_3O^+]^2 = K_a C + K_e$$

$$\Rightarrow [H_3O^+] = \sqrt{K_a C + K_e}$$

$$\Rightarrow \text{pH} = -\frac{1}{2} \log(K_a C + K_e)$$

• **Dans le cas où l'acide est fortement dissocié, ([A⁻] >> [AH]) lorsque α ≥ 0,9**

Le problème se ramène à une équation du second degré.

CM: [A⁻] = C

$$\text{EN: } [H_3O^+] = [A^-] + [OH^-] = C + \frac{K_e}{[H_3O^+]}$$

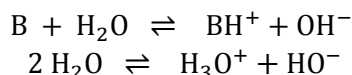
$$\Rightarrow [H_3O^+]^2 - C [H_3O^+] - K_e = 0$$

$$\text{pH} = -\log [H_3O^+] = -\log \left(\frac{C + \sqrt{C^2 + 4 K_e}}{2} \right)$$

11.4. pH d'une solution de base faible

On considère une base faible de concentration C

Réactions chimiques qui ont lieu



Espèces chimiques présentes en solution

B ; BH⁺ ; H₃O⁺ ; OH⁻.

Relations entre les concentrations

Produit ionique de l'eau (PI): $K_e = [H_3O^+][OH^-]$ (1)

Conservation de la matière (CM) : $[B] + [BH^+] = C$ (2)

Loi d'action de masse (L.A.M) : $K_b = [BH^+][OH^-]/[B]$ (3)

Électroneutralité (EN) : $[OH^-] = [H_3O^+] + [BH^+]$...(4) la solution est électriquement neutre

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

On injecte cette expression de [B] dans LAM :

$$\begin{aligned} \Rightarrow K_b &= \frac{[BH^+][OH^-]}{C - [BH^+]} \\ \Rightarrow [BH^+] &= \frac{K_b C}{[OH^-] + K_b} \end{aligned}$$

On injecte cette expression de $[BH^+]$ dans EN :

$$\begin{aligned} \Rightarrow [OH^-] &= \frac{K_e}{[OH^-]} + \frac{K_b C}{[OH^-] + K_b} \\ \Rightarrow [OH^-]^3 + K_b[OH^-]^2 - (K_b C + K_e)[OH^-] - K_b K_e &= 0 \end{aligned}$$

Pour simplifier les calculs, on fait appel à des approximations bien appropriées. Le problème est équivalent à celui rencontré dans le cas de l'acide faible en faisant l'analogie entre pH et pOH, H_3O^+ et OH^- de même entre pK_a et pK_b .

a) **La dissociation ionique de l'eau est négligeable : $[OH^-] \gg [H_3O^+]$ soit $pOH \leq 6,5$ et $pH \geq 7,5$**

$$\Rightarrow \text{EN: } [OH^-] = [BH^+]$$

• **La base est faiblement dissociée $[BH^+] \ll [B]$: $\alpha \leq 0,1$; $pOH \leq pK_b - 1 \Rightarrow pH \geq pK_a + 1$**

$$CM : [B] = C$$

On injecte cette expression de [B] dans LAM :

$$\begin{aligned} \Rightarrow K_b &= \frac{[BH^+][OH^-]}{C} \\ \Rightarrow K_b &= \frac{[OH^-]^2}{C}, \quad (\text{EN: } [OH^-] = [BH^+]) \\ \Rightarrow [OH^-]^2 &= K_b C \Rightarrow [OH^-] = \sqrt{K_b C} \\ \Rightarrow pOH &= \frac{1}{2}(pK_b - \log C) \\ \Rightarrow pH &= 14 - \frac{1}{2}pK_b + \frac{1}{2}\log C \\ \Rightarrow pH &= 14 - \frac{1}{2}(14 - pK_a) + \frac{1}{2}\log C \\ \Rightarrow \text{pH} &= 7 + \frac{1}{2}(pK_a + \log C) \end{aligned}$$

Vérification de la validité de l'approximation :

Domaine de prédominance de la base B

En fonction du pOH et pK_b on montre que : $pOH \leq pK_b - 1$

On obtient : $pK_b + \log C \geq 2 \Rightarrow 14 - pK_a + \log C \geq 2 \Rightarrow pK_a - \log C \leq 12$.

- **La base est fortement dissociée** $[\text{BH}^+] \gg [\text{B}] : \alpha \geq 0,9 ; \text{pH} \leq \text{pK}_a - 1$

Dans ces conditions la base se comporte comme une base forte :

$$\text{pOH} = -\log C$$

$$\text{pH} = 14 + \log C$$

Vérification de la validité de l'approximation :

Prédominance de BH^+

$$\text{pOH} \geq \text{pK}_b + 1 \quad \text{avec} \quad \text{pOH} = -\log C$$

$$\text{On obtient : } \text{pK}_b + \log C \leq -1 \Rightarrow 14 - \text{pK}_a + \log C \leq -1 \Rightarrow \text{pK}_a - \log C \geq 15$$

- **La base est partiellement dissociée** $[\text{BH}^+] \approx [\text{B}] : 0,1 < \alpha < 0,9 ; \text{pK}_a - 1 < \text{pH} < \text{pK}_a + 1$

Vérification de la validité de l'approximation :

B et BH^+ coexistent :

$$\text{pK}_b - 1 < \text{pOH} < \text{pK}_b + 1 ; \quad -1 < \text{pK}_b + \log C < 2 ; \quad 12 < \text{pK}_a - \log C < 15$$

On doit, dans ces conditions, résoudre l'équation du second degré :

$$\text{EN : } [\text{OH}^-] = [\text{BH}^+]$$

$$\text{CM} \Rightarrow [\text{B}] = C - [\text{BH}^+] \Rightarrow [\text{B}] = C - [\text{OH}^-]$$

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

La résolution de cette équation nous donne l'expression de la concentration des ions $[\text{OH}^-]$:

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

$$\text{pOH} = -\log[\text{OH}^-] , \quad \text{pH} + \text{pOH} = 14 \Rightarrow \text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 + \log[\text{OH}^-]$$

$$\Rightarrow \text{pH} = 14 + \log \left(\frac{-K_b + \sqrt{K_b^2 + 4 K_b C}}{2} \right)$$

État de protonation d'une base faible déduit de $\text{pK}_a - \log C$ et expressions correspondantes du pH.

$\text{pK}_a - \log c$	12		15
Equilibre	\rightleftharpoons	\rightleftharpoons	\rightleftharpoons
Base	Faiblement protonée	Moyennement protonée	Presque totalement protonée
$[\text{H}_3\text{O}^+]$ ou pH	$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} (\text{pK}_a + \log C)$	$C [\text{H}_3\text{O}^+]^2 - K_e [\text{H}_3\text{O}^+] - K_a K_e = 0$	$\text{pH} = 14 + \log C$

Exemple

Déterminer à 25°C le pH d'une solution aqueuse d'ammoniac de concentration

1. $C = 10^{-1} \text{ M}$

2. $C = 10^{-4} \text{ M}$.

On donne, $\text{pK}_a(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) = 9,2$

Solution

L'équation de la réaction prépondérante s'écrit : $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{HO}^-$

1) $C = 10^{-1} \text{ M}$

$$\text{pK}_b = \text{pK}_e - \text{pK}_a = 14 - 9,2 = 4,8$$

$$\text{pK}_b + \log C = 4,8 + \log 10^{-1} = 3,8 \quad ; \quad \text{pK}_b + \log C \geq 2$$

$$\Rightarrow \text{pH} = 7 + \frac{1}{2}(\text{pK}_a + \log C) = 7 + \frac{1}{2}(9,2 + \log 10^{-1})$$

$$\text{pH} = 11,1$$

2) $C = 10^{-4} \text{ M}$

$$\text{pK}_b - \text{pC} = 0,8 \quad ; \quad -1 < \text{pK}_b - \text{pC} < 2$$

$$\Rightarrow [\text{OH}^-]^2 + K_b [\text{OH}^-] - K_b C = 0$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{-K_b + \sqrt{K_b^2 + 4 K_b C}}{2} \Rightarrow \text{pH} = 14 + \log \left(\frac{-K_b + \sqrt{K_b^2 + 4 K_b C}}{2} \right)$$

$$\text{pH} = 14 + \log \left(\frac{-10^{-4,8} + \sqrt{(10^{-4,8})^2 + 4 \cdot 10^{-4,8} \times 10^{-4}}}{2} \right) \quad ; \quad \text{pH} = 9,5$$

b) La dissociation ionique de l'eau n'est pas négligeable :

Il est important de noter, dans ces conditions, que le pOH est compris entre 6,5 et 7.

C'est-à-dire que le pH est compris entre 7,5 et 7. Les deux réactions interviennent.

• Le cas le plus lourd à résoudre correspond à la zone de coexistence de B et BH^+ ($[\text{B}] \approx [\text{BH}^+]$)

Dans ce cas, il est nécessaire de résoudre l'équation :

$$[\text{OH}^-]^3 + K_b [\text{OH}^-]^2 - (K_b C + K_e) [\text{OH}^-] - K_b K_e = 0$$

• Dans le cas où la base est faiblement dissociée $[\text{BH}^+] \ll [\text{B}]$: $\alpha \leq 0,1$; $\text{pH} \geq \text{pK}_a + 1$

$$\text{pOH} = -\frac{1}{2} \log (K_b C + K_e) \quad \Rightarrow \quad \text{pH} = 14 + \frac{1}{2} \log (K_b C + K_e)$$

• Dans le cas où la base est fortement dissociée $[\text{BH}^+] \gg [\text{B}]$: $\alpha \geq 0,9$; $\text{pH} \leq \text{pK}_a - 1$

Le problème se ramène à une équation du second degré :

$$[\text{OH}^-]^2 - C [\text{OH}^-] - K_e = 0$$

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

11.5. pH de solution de polyacides et de polybases

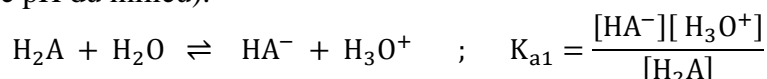
Excepté l'acide sulfurique (H_2SO_4), les diacides et polyacides courants sont faibles. De plus, on observe généralement que : $K_{a1} > K_{a2} > K_{a3} \Rightarrow pK_{a1} < pK_{a2} < pK_{a3}$. Lorsque les deux premiers pK_a sont distants d'au moins deux unités, seule la première acidité, la plus forte (pK_a le plus faible) est à prendre en considération, et le calcul se conduit comme pour un monoacide faible. Sinon, l'analyse conduit à une équation du 3^e degré.

De même pour les polybases, la résolution analytique n'est possible que si la basicité la plus forte (pK_a le plus élevé) peut être seule prise en compte, le calcul s'effectuant alors comme pour une monobase faible. Sinon, il faut également résoudre numériquement une équation du 3^e degré.

Prenons un exemple : diacide H_2A .

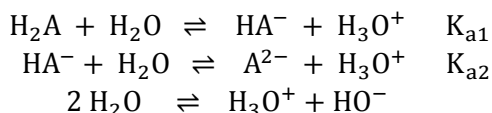
• **Lorsque $\Delta pK_a = |pK_{a2} - pK_{a1}| \geq 2$**

On peut considérer que seule l'acidité la plus forte s'exprime (elle impose la concentration en ion hydronium et donc le pH du milieu).



Donc le pH du milieu est le pH d'une solution d'un monoacide faible.

• **Lorsque $\Delta pK_a = |pK_{a2} - pK_{a1}| < 2$:**



Espèces chimiques présentes en solution

H_2A , HA^- , A^{2-} , H_3O^+ ; OH^- .

Relations entre les concentrations

Produit ionique de l'eau (PI): $K_e = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$

Conservation de la matière (CM) : $[\text{H}_2\text{A}] + [\text{HA}^-] + [\text{A}^{2-}] = C$

Électroneutralité (EN) : $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HA}^-] + 2[\text{A}^{2-}] + [\text{OH}^-]$

Loi d'action de masse (LAM) :

$$K_{a1} = \frac{[\text{HA}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_2\text{A}]} \quad ; \quad K_{a2} = \frac{[\text{A}^{2-}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}^-]} \quad ; \quad K_{a1}K_{a2} = \frac{[\text{A}^{2-}][\text{H}_3\text{O}^+]^2}{[\text{H}_2\text{A}]}$$

L'objectif est d'exprimer $[\text{H}_3\text{O}^+]$ en fonction des grandeurs K_{a1} , K_{a2} , K_e et C .

* Si on néglige dissociation de l'eau (solution acide) : $[\text{OH}^-] \ll [\text{H}_3\text{O}^+]$

$$\begin{aligned} \Rightarrow \text{EN: } [\text{H}_3\text{O}^+] &= 2[\text{A}^{2-}] + [\text{HA}^-] \Leftrightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{A}^{2-}] \left(2 + \frac{[\text{HA}^-]}{[\text{A}^{2-}]} \right) \\ &\Leftrightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{A}^{2-}] \left(2 + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_{a2}} \right) \dots \dots \dots (1) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{CM: } C &= [A^{2-}] \left(\frac{[H_2A]}{[A^{2-}]} + \frac{[HA^-]}{[A^{2-}]} + 1 \right) \Leftrightarrow C = [A^{2-}] \left(\frac{[H_3O^+]^2}{K_{a1}K_{a2}} + \frac{[H_3O^+]}{K_{a2}} + 1 \right) \\ &\Rightarrow [A^{2-}] = \frac{C}{\frac{[H_3O^+]^2}{K_{a1}K_{a2}} + \frac{[H_3O^+]}{K_{a2}} + 1} \end{aligned}$$

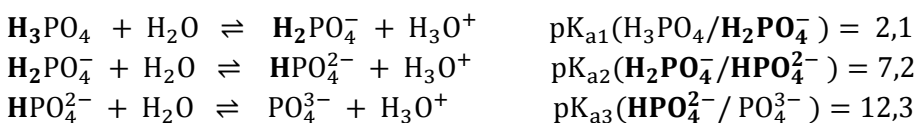
On injecte cette expression de $[A^{2-}]$ dans (1) :

$$\begin{aligned} \Rightarrow [H_3O^+] &= \left(\frac{C}{\frac{[H_3O^+]^2}{K_{a1}K_{a2}} + \frac{[H_3O^+]}{K_{a2}} + 1} \right) \left(2 + \frac{[H_3O^+]}{K_{a2}} \right) \\ \Leftrightarrow [H_3O^+] &= \left(\frac{C K_{a1} K_{a2}}{[H_3O^+]^2 + K_{a1}[H_3O^+] + K_{a1}K_{a2}} \right) \left(2 + \frac{[H_3O^+]}{K_{a2}} \right) \\ \Leftrightarrow [H_3O^+]^3 + K_{a1}[H_3O^+]^2 + K_{a1}K_{a2}[H_3O^+] &= 2 C K_{a1}K_{a2} + C K_{a1}[H_3O^+] \\ \Leftrightarrow [H_3O^+]^3 + K_{a1}[H_3O^+]^2 + (K_{a1}K_{a2} - C K_{a1})[H_3O^+] - 2 C K_{a1}K_{a2} &= 0 \end{aligned}$$

* Sans négliger la dissociation de l'eau, on aurait une équation en $[H_3O^+]$ ⁴.

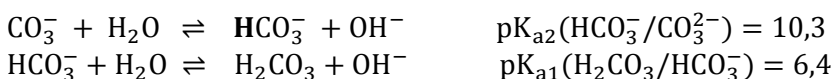
Exemple 1 : pH d'une solution de polyacide minéral comme l'acide phosphorique H_3PO_4 (10^{-2} M).

On a les équilibres suivants en solution aqueuse :



H_3PO_4 se comporte comme un monoacide de $pK_a = 2,1$. On applique donc la formule du pH d'un acide faible en utilisant pK_{a1} .

Exemple 2 : pH d'une solution 10^{-2} M de carbonate de sodium $NaCO_3$.

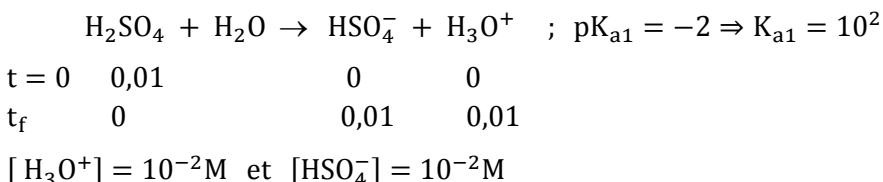


On applique donc la formule du pH d'une base faible en utilisant pK_{a2} .

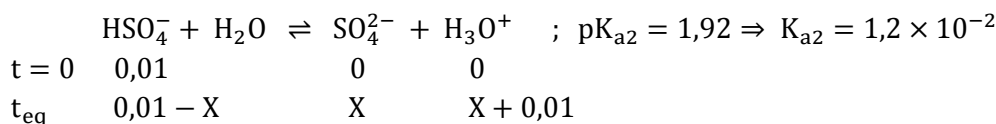
• **Cas particulier : l'acide sulfurique (la première acidité forte et la deuxième acidité faible)**

L'acide sulfurique est le seul polyacide courant pour lequel la première acidité est forte et la deuxième acidité est faible ($pK_{a1} = -2$; ($pK_{a2} = 1,92$)).

Exemple : Calculons le pH d'une solution d'acide sulfurique 0,01 M.



Il faut maintenant tenir compte du second équilibre :



$$K_{a2} = \frac{[\text{SO}_4^{2-}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HSO}_4^-]} = 1,2 \times 10^{-2}$$

On introduit les concentrations à l'équilibre dans l'expression de K_{a2} et on obtient :

$$K_{a2} = \frac{X \cdot (X + 0,01)}{0,01 - X} = 1,2 \times 10^{-2} \Rightarrow X^2 + 0,022 \cdot X + 1,2 \cdot 10^{-4} = 0 \quad (\text{Equation du 2}^{\text{ème}} \text{ ordre})$$

La seule racine positive est $X = 4,5 \cdot 10^{-3} \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 0,01 + 4,5 \cdot 10^{-3} = 1,45 \cdot 10^{-2} \text{ M}$.

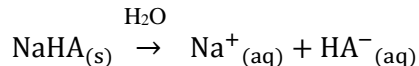
$$\Rightarrow \text{pH} = -\log(1,45 \cdot 10^{-2}) = 1,8.$$

11.6. pH d'une solution d'ampholyte

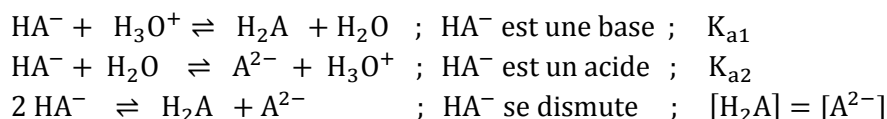
Les espèces amphotères appartiennent à deux couples acido-basiques.

Considérons une solution d'un sel NaHA (Na^+ , HA^-) (par exemple NaHCO_3 , KHCO_3 , NaHS ,...) de concentration C.

La dissociation totale du sel dans l'eau s'écrit :



HA^- est un ampholyte, puisque il est la base du couple $\text{H}_2\text{A}/\text{HA}^-$ (pK_{a1}) et l'acide du couple $\text{HA}^-/\text{A}^{2-}$ (pK_{a2}). Trois réactions faisant intervenir HA^- se produisent :

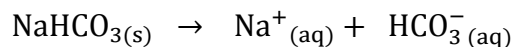


$$\text{Le produit } K_{a1} K_{a2} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HA}^-]}{[\text{H}_2\text{A}]} \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^{2-}]}{[\text{HA}^-]}$$

$$\text{D'où } K_{a1} K_{a2} = [\text{H}_3\text{O}^+]^2$$

$$\text{En définitif } \text{pH} = \frac{1}{2}(\text{pK}_{a1} + \text{pK}_{a2})$$

Dans ce cas le pH ne dépend pas de la concentration de la solution.

Exemple

Le meilleur acide introduit en solution est l'ion hydrogénocarbonate HCO_3^- et la meilleure base est aussi HCO_3^- ($\text{pK}_{a1}(\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-) = 6,4$ et $\text{pK}_{a2}(\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}) = 10,3$).

Remarque: H_2CO_3 est instable: $(\text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq})) \equiv (\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}) \equiv (\text{CO}_2(\text{aq}))$.

$$\text{Couple } (\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-) : K_{a1} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]}$$

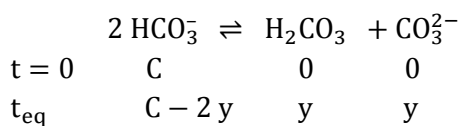
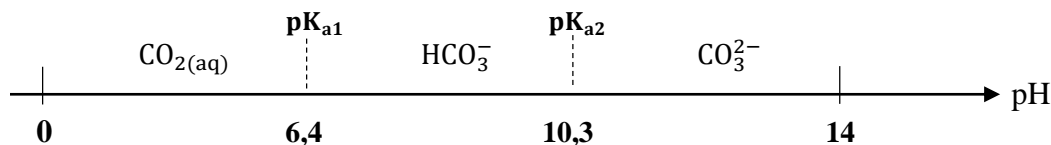
$$\text{Couple } (\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}) : K_{a2} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]}$$

Les réactions qui peuvent se produire sont les suivantes :

- (1) $\text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3 + \text{OH}^-$; $K_1 = K_{a1} = 10^{-6,4}$
- (2) $\text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_3^{2-} + \text{H}_3\text{O}^+$; $K_2 = K_{a2} = 10^{-10,3}$
- (3) $\text{HCO}_3^- + \text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_3^{2-}$; K_3

$$K_3 = \frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} \times \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{HCO}_3^-]} = \frac{[\text{CO}_3^{2-}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HCO}_3^-]} \times \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{HCO}_3^-][\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{K_{a2}}{K_{a1}} = \frac{10^{-10,3}}{10^{-6,4}} = 10^{-3,9}$$

Entre ces 3 réactions, c'est celle qui possède la plus grande constante d'équilibre qui se produira \Rightarrow c'est la réaction (3) qui se produit car $K_3 > K_1 > K_2$



D'après le tableau d'avancement nous observons qu'à l'équilibre : $[\text{H}_2\text{CO}_3] = [\text{CO}_3^{2-}] = y$

$$K_{a1} \times K_{a2} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} \times \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]}$$

$$K_{a1} \times K_{a2} = [\text{H}_3\text{O}^+]^2 \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_{a1} \times K_{a2}}$$

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{1}{2}(\text{pK}_{a1} + \text{pK}_{a2}) = 8,35$$

11.7. pH d'un mélange de deux acides

a) Mélange de deux acides forts

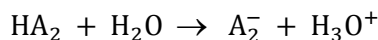
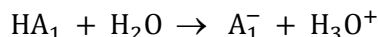
On réalise le mélange des deux solutions suivantes :

Une solution d'un acide (HA_1) de volume V_1 et de concentration C_1^0

Une solution d'un acide (HA_2) de volume V_2 et de concentration C_2^0

En solution aqueuse les deux acides forts sont totalement dissociés.

Réactions chimiques qui ont lieu



Espèces chimiques présentes en solution

A_1^- ; A_2^- ; H_3O^+ ; OH^- .

Relations entre les concentrations

Produit ionique de l'eau (PI): $K_e = [H_3O^+][OH^-] \dots (1)$

Conservation de la matière (CM) : $C_1 = [A_1^-] = C_1^0 V_1 / (V_1 + V_2)$;

$C_2 = [A_2^-] = C_2^0 V_2 / (V_1 + V_2)$;

Électroneutralité (EN) : $[H_3O^+] = [OH^-] + [A_1^-] + [A_2^-] = [OH^-] + C_1 + C_2$

• **1^{ère} approximation** : Milieu acide $[OH^-] \ll [H_3O^+]$ (négliger l'autoprotolyse de l'eau)

$[H_3O^+] = C_1 + C_2$ d'où $pH = -\log [H_3O^+] \Rightarrow pH = -\log (C_1 + C_2)$

Vérification de la validité de l'approximation :

Négliger $[OH^-]$ devant $[H_3O^+] \Leftrightarrow [H_3O^+] \geq 10 [OH^-] \Rightarrow [H_3O^+] \geq 10^{-6,5}$ ($pH \leq 6,5$)

La relation $pH = -\log (C_1 + C_2)$ est valable pour $C_1 + C_2 \geq 10^{-6,5} \text{ mol.L}^{-1}$.

• Si la 1^{ère} approximation n'est pas vérifiée il faudra alors résoudre le système d'équation

$$[H_3O^+] = [OH^-] + C_1 + C_2$$

$$[H_3O^+] = \frac{K_e}{[H_3O^+]} + C_1 + C_2$$

$$[H_3O^+]^2 - (C_1 + C_2) [H_3O^+] - K_e = 0$$

$$\Rightarrow [H_3O^+] = \frac{(C_1 + C_2) + \sqrt{(C_1 + C_2)^2 + 4 \times K_e}}{2}$$

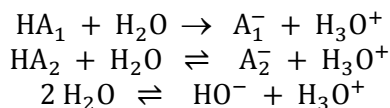
$$pH = -\log [H_3O^+] = -\log \left(\frac{(C_1 + C_2) + \sqrt{(C_1 + C_2)^2 + 4 \times K_e}}{2} \right)$$

b) mélange d'un acide fort et d'un acide faible

Soit le mélange d'un acide fort HA_1 (C_1^0) et d'un acide faible HA_2 (C_2^0).

On calcule les nouvelles concentrations.

$$HA_1 (C_1 = C_1^0 V_1 / V_1 + V_2) ; HA_2 (C_2 = C_2^0 V_2 / V_1 + V_2)$$

Réactions chimiques qui ont lieuEspèces chimiques présentes en solution

HA_2 ; A_1^- ; A_2^- ; H_3O^+ ; OH^- .

Relations entre les concentrations

Produit ionique de l'eau (PI): $K_e = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$

Conservation de la matière (CM) : $C_1 = [\text{A}_1^-]$; (HA_1 acide fort)

$C_2 = [\text{HA}_2] + [\text{A}_2^-]$; (HA_2 acide faible)

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

Électroneutralité (EN) : $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{A}_1^-] + [\text{A}_2^-] = [\text{OH}^-] + C_1 + [\text{A}_2^-]$

• Si on résout le système sans approximation \Rightarrow équation du 3^{ème} ordre.

• 1^{ère} approximation : Milieu acide $[\text{OH}^-] \ll [\text{H}_3\text{O}^+]$ (négliger l'autoprotolyse de l'eau)

On peut négliger $[\text{OH}^-]$ devant $[\text{H}_3\text{O}^+]$ si $[\text{H}_3\text{O}^+] \geq 10 [\text{OH}^-] \Rightarrow \text{pH} \leq 6,5$.

$$\text{EN} \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = C_1 + [\text{A}_2^-]$$

$$\text{CM: } C_2 = [\text{HA}_2] + [\text{A}_2^-] \Rightarrow [\text{HA}_2] = C_2 - [\text{A}_2^-]$$

$$\text{LAM: } K_a = \frac{[\text{A}_2^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}_2]} = \frac{[\text{A}_2^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{C_2 - [\text{A}_2^-]} \Rightarrow [\text{A}_2^-] = \frac{K_a C_2}{K_a + [\text{H}_3\text{O}^+]}$$

$$\text{EN} \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = C_1 + \frac{K_a C_2}{K_a + [\text{H}_3\text{O}^+]}$$

$$\Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+]^2 + (K_a - C_1) [\text{H}_3\text{O}^+] - K_a (C_1 + C_2) = 0$$

$$\Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{-(K_a - C_1) + \sqrt{(K_a - C_1)^2 + 4 K_a (C_1 + C_2)}}{2}$$

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log \left(\frac{-(K_a - C_1) + \sqrt{(K_a - C_1)^2 + 4 K_a (C_1 + C_2)}}{2} \right) \text{valable si } \text{pH} \leq 6,5$$

• 1^{ère} approximation : Milieu acide $[\text{OH}^-] \ll [\text{H}_3\text{O}^+]$ donc $\text{EN} \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = C_1 + [\text{A}_2^-]$

2^{ème} approximation : $[\text{A}_2^-] \ll [\text{HA}_2]$ (l'acide est faiblement dissocié) donc $\text{CM} \Rightarrow C_2 = [\text{HA}_2]$

$$\text{LAM: } \Rightarrow K_a = \frac{[\text{A}_2^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{C_2} \Rightarrow [\text{A}_2^-] = \frac{K_a C_2}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

$$\text{EN} \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = C_1 + \frac{K_a C_2}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \text{ d'où } [\text{H}_3\text{O}^+]^2 - C_1 [\text{H}_3\text{O}^+] - K_a C_2 = 0$$

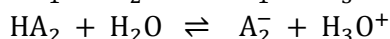
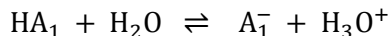
$$\Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{C_1 + \sqrt{C_1^2 + 4 K_a C_2}}{2} \Rightarrow \text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log \left(\frac{C_1 + \sqrt{C_1^2 + 4 K_a C_2}}{2} \right)$$

c) mélange de deux acides faibles

Soit un mélange de deux acides faibles HA_1 (C_1^0) et HA_2 (C_2^0).

Les nouvelles concentrations sont :

$$HA_1(C_1 = C_1^0 V_1 / (V_1 + V_2)) ; HA_2(C_2 = C_2^0 V_2 / (V_1 + V_2))$$

Réactions chimiques qui ont lieuEspèces chimiques présentes en solution

HA_1 ; A_1^- ; HA_2 ; A_2^- ; H_3O^+ ; OH^- .

Relations entre les concentrations

Produit ionique de l'eau (PI): $K_e = [H_3O^+][OH^-]$

Conservation de la matière (CM) : $C_1 = [HA_1] + [A_1^-]$; $C_2 = [HA_2] + [A_2^-]$

Loi d'action de masse (LAM) : $K_{a1} = [A_1^-][H_3O^+] / [HA_1]$; $K_{a2} = [A_2^-][H_3O^+] / [HA_2]$

Électroneutralité (EN) : $[H_3O^+] = [OH^-] + [A_1^-] + [A_2^-]$

Si on essaye de résoudre le système d'équation \Rightarrow équation du 4^{ème} ordre.

• **1^{ère} approximation** : Milieu acide $[OH^-] \ll [H_3O^+]$ (négliger l'autoprotolyse de l'eau)

On peut négliger $[OH^-]$ devant $[H_3O^+]$ si $[H_3O^+] \geq 10 [OH^-] \Rightarrow pH \leq 6,5$.

L'expression de la neutralité électrique de la solution s'écrit :

$$CM: C_1 = [HA_1] + [A_1^-] \Rightarrow [HA_1] = C_1 - [A_1^-]$$

$$C_2 = [HA_2] + [A_2^-] \Rightarrow [HA_2] = C_2 - [A_2^-]$$

$$LAM: K_{a1} = \frac{[A_1^-][H_3O^+]}{[HA_1]} = \frac{[A_1^-][H_3O^+]}{C_1 - [A_1^-]} \Rightarrow [A_1^-] = \frac{K_{a1} C_1}{K_{a1} + [H_3O^+]}$$

$$K_{a2} = \frac{[A_2^-][H_3O^+]}{[HA_2]} = \frac{[A_2^-][H_3O^+]}{C_2 - [A_2^-]} \Rightarrow [A_2^-] = \frac{K_{a2} C_2}{K_{a2} + [H_3O^+]}$$

$$EN \Rightarrow [H_3O^+] = [A_1^-] + [A_2^-] = \frac{K_{a1} C_1}{K_{a1} + [H_3O^+]} + \frac{K_{a2} C_2}{K_{a2} + [H_3O^+]}$$

En utilisant ces différentes équations, nous allons aboutir une équation du 3^{ème} ordre compliquée à résoudre sauf par un ordinateur :

$$[H_3O^+]^3 + (K_{a1} + K_{a2}) [H_3O^+]^2 + (K_{a1} K_{a2} - K_{a1} C_1 - K_{a2} C_2) [H_3O^+] - K_{a1} K_{a2} (C_1 + C_2) = 0$$

• **1^{ère} approximation** : Milieu acide $[OH^-] \ll [H_3O^+]$ (négliger l'autoprotolyse de l'eau)

2^{ème} approximation : Les acides sont peu dissociés $\Rightarrow [A_1^-] \ll [HA_1]$ et $[A_2^-] \ll [HA_2]$

On peut négliger $[A_1^-]$ devant $[HA_1]$ si $[HA_1] \geq 10 [A_1^-] \Rightarrow pH \leq pK_{a1} - 1$.

On peut négliger $[A_2^-]$ devant $[HA_2]$ si $[HA_2] \geq 10 [A_2^-] \Rightarrow pH \leq pK_{a2} - 1$.

$$CM \Rightarrow C_1 = [HA_1] \text{ et } C_2 = [HA_2]$$

$$EN \Rightarrow [H_3O^+] = [A_1^-] + [A_2^-] = \frac{K_{a1}[HA_1]}{[H_3O^+]} + \frac{K_{a2}[HA_2]}{[H_3O^+]} = \frac{K_{a1} C_1}{[H_3O^+]} + \frac{K_{a2} C_2}{[H_3O^+]}$$

$$\Rightarrow [H_3O^+]^2 = K_{a1} C_1 + K_{a2} C_2 \quad \Rightarrow \quad [H_3O^+] = \sqrt{K_{a1} C_1 + K_{a2} C_2}$$

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\frac{1}{2} \log (\text{K}_{a1} \text{C}_1 + \text{K}_{a2} \text{C}_2)$$

relation valable si $\text{pH} \leq 6,5$; $\text{pH} \leq \text{pK}_{a1} - 1$ et $\text{pH} \leq \text{pK}_{a2} - 1$

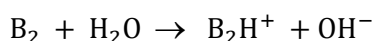
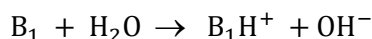
11.8. pH d'un mélange de deux bases

Le raisonnement adopté pour le calcul de pH des mélanges des acides sera le même dans le cas des mélanges des bases.

a) mélange de deux bases fortes

On mélange les deux bases fortes $\text{B}_1 (\text{C}_1^0, \text{V}_1)$ et $\text{B}_2 (\text{C}_2^0, \text{V}_2)$.

Réactions chimiques qui ont lieu



Espèces chimiques présentes en solution

B_1H^+ ; B_2H^+ ; H_3O^+ ; OH^- .

Relations entre les concentrations

Produit ionique de l'eau (PI): $\text{K}_e = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$

Conservation de la matière (CM) : $\text{C}_1 = [\text{B}_1\text{H}^+] = \text{C}_1^0 \text{V}_1 / (\text{V}_1 + \text{V}_2)$;

$\text{C}_2 = [\text{B}_2\text{H}^+] = \text{C}_2^0 \text{V}_2 / (\text{V}_1 + \text{V}_2)$;

Électroneutralité (EN) : $[\text{OH}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{B}_1\text{H}^+] + [\text{B}_2\text{H}^+] = [\text{H}_3\text{O}^+] + \text{C}_1 + \text{C}_2$

• **1^{ère} approximation** : Milieu basique $[\text{H}_3\text{O}^+] \ll [\text{OH}^-]$ (négliger l'autoprotolyse de l'eau)

EN: $[\text{OH}^-] = \text{C}_1 + \text{C}_2$, $\text{K}_e = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = \text{K}_e / [\text{OH}^-] = \text{K}_e / (\text{C}_1 + \text{C}_2)$

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log \frac{\text{K}_e}{\text{C}_1 + \text{C}_2} = \text{pK}_e + \log (\text{C}_1 + \text{C}_2)$$

$$\text{pH} = 14 + \log (\text{C}_1 + \text{C}_2)$$

Vérification de la validité de l'approximation :

Négliger $[\text{H}_3\text{O}^+]$ devant $[\text{OH}^-] \Leftrightarrow 10 [\text{H}_3\text{O}^+] \leq [\text{OH}^-] \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] \leq 10^{-7,5}$ ($\text{pH} \geq 7,5$)

La relation $\text{pH} = 14 + \log (\text{C}_1 + \text{C}_2)$ est valable pour un $\text{pH} \geq 7,5 \Rightarrow \text{C}_1 + \text{C}_2 \geq 10^{-6,5} \text{ mol.L}^{-1}$.

• Si la 1^{ère} approximation n'est pas vérifiée il faudra alors résoudre le système d'équation

$$\text{K}_e = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14} \Rightarrow [\text{OH}^-] = \frac{\text{K}_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

$$[\text{OH}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] + \text{C}_1 + \text{C}_2 \Rightarrow \frac{\text{K}_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = [\text{H}_3\text{O}^+] + \text{C}_1 + \text{C}_2$$

$$\Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+]^2 + (\text{C}_1 + \text{C}_2) [\text{H}_3\text{O}^+] - \text{K}_e = 0$$

$$\Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{-(C_1 + C_2) + \sqrt{(C_1 + C_2)^2 + 4 \times K_e}}{2}$$

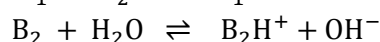
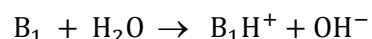
$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log\left(\frac{-(C_1 + C_2) + \sqrt{(C_1 + C_2)^2 + 4 \times K_e}}{2}\right)$$

b) mélange d'une base forte et d'une base faible

On mélange la base forte B_1 (C_1^0, V_1) et la base faible B_2 (C_2^0, V_2).

On calcule les nouvelles concentrations

$$\text{B}_1(C_1 = C_1^0 V_1 / V_1 + V_2); \text{B}_2(C_2 = C_2^0 V_2 / V_1 + V_2)$$

Réactions chimiques qui ont lieuEspèces chimiques présentes en solution

$\text{B}_1\text{H}^+; \text{B}_2; \text{B}_2\text{H}^+; \text{H}_3\text{O}^+; \text{OH}^-$.

Relations entre les concentrations

Produit ionique de l'eau (PI): $K_e = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$

Conservation de la matière (CM): $C_1 = [\text{B}_1\text{H}^+]$ (B_1 base forte)

$C_2 = [\text{B}_2] + [\text{B}_2\text{H}^+]$ (B_2 base faible)

Loi d'action de masse (L.A.M): $K_{b2} = [\text{B}_2\text{H}^+][\text{OH}^-]/[\text{B}_2]$ ou $K_{a2} = [\text{B}_2][\text{H}_3\text{O}^+]/[\text{B}_2\text{H}^+]$

Électroneutralité (EN): $[\text{OH}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{B}_1\text{H}^+] + [\text{B}_2\text{H}^+]$

$$[\text{OH}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] + C_1 + [\text{B}_2\text{H}^+]$$

• **Si on résout le système sans approximation \Rightarrow équation du 3^{ème} ordre.**

• **1^{ère} approximation :** Milieu basique $[\text{H}_3\text{O}^+] \ll [\text{OH}^-]$ (négliger l'autoprotolyse de l'eau)

On peut négliger $[\text{H}_3\text{O}^+]$ devant $[\text{OH}^-]$ si $10 [\text{H}_3\text{O}^+] \leq [\text{OH}^-] \Rightarrow \text{pH} \geq 7,5$.

$$\text{EN: } [\text{OH}^-] = C_1 + [\text{B}_2\text{H}^+], \quad K_e = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] \Rightarrow [\text{OH}^-] = K_e / [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$\Rightarrow \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = C_1 + [\text{B}_2\text{H}^+]$$

$$\text{CM: } C_2 = [\text{B}_2] + [\text{B}_2\text{H}^+] \Rightarrow [\text{B}_2] = C_2 - [\text{B}_2\text{H}^+]$$

$$\text{LAM: } K_{a2} = \frac{[\text{B}_2][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{B}_2\text{H}^+]} = \frac{(C_2 - [\text{B}_2\text{H}^+]) [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{B}_2\text{H}^+]} \Rightarrow [\text{B}_2\text{H}^+] = \frac{C_2 [\text{H}_3\text{O}^+]}{K_{a2} + [\text{H}_3\text{O}^+]}$$

$$\text{EN} \Rightarrow \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = C_1 + \frac{C_2 [\text{H}_3\text{O}^+]}{K_{a2} + [\text{H}_3\text{O}^+]} \Rightarrow \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{C_1 (K_{a2} + [\text{H}_3\text{O}^+]) + C_2 [\text{H}_3\text{O}^+]}{K_{a2} + [\text{H}_3\text{O}^+]}$$

$$\Rightarrow (C_1 + C_2)[\text{H}_3\text{O}^+]^2 + (C_1 K_{a2} - K_e)[\text{H}_3\text{O}^+] - K_e K_{a2} = 0$$

$$\Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{-(C_1 K_{a2} - K_e) \pm \sqrt{(C_1 K_{a2} - K_e)^2 + 4(C_1 + C_2) K_e K_{a2}}}{2(C_1 + C_2)}$$

$$\Rightarrow \text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log\left(\frac{-(C_1 K_{a2} - K_e) \pm \sqrt{(C_1 K_{a2} - K_e)^2 + 4(C_1 + C_2) K_e K_{a2}}}{2(C_1 + C_2)}\right), \text{pH} \geq 7,5$$

• **1^{ère} approximation** : Milieu basique $[\text{H}_3\text{O}^+] \ll [\text{OH}^-]$ donc EN $\Rightarrow [\text{OH}^-] = C_1 + [\text{B}_2\text{H}^+]$

2^{ème} approximation : $[\text{B}_2\text{H}^+] \ll [\text{B}_2]$ (la base est faiblement protonée) donc CM $\Rightarrow C_2 = [\text{B}_2]$

$$\text{LAM: } \Rightarrow K_{a2} = \frac{C_2 [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{B}_2\text{H}^+]} \Rightarrow [\text{B}_2\text{H}^+] = \frac{C_2 [\text{H}_3\text{O}^+]}{K_{a2}}$$

$$[\text{OH}^-] = C_1 + [\text{B}_2\text{H}^+]$$

$$\text{EN} \Rightarrow \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = C_1 + \frac{C_2 [\text{H}_3\text{O}^+]}{K_{a2}} \quad \text{d'où} \quad C_2 [\text{H}_3\text{O}^+]^2 + C_1 K_{a2} [\text{H}_3\text{O}^+] - K_e K_{a2} = 0$$

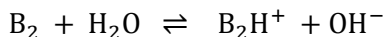
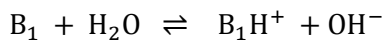
$$\Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{-C_1 K_{a2} \pm \sqrt{(C_1 K_{a2})^2 + 4 C_2 K_e K_{a2}}}{2 C_2}$$

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log\left(\frac{-C_1 K_{a2} \pm \sqrt{(C_1 K_{a2})^2 + 4 C_2 K_e K_{a2}}}{2 C_2}\right)$$

c) mélange de deux bases faibles

On mélange les deux bases faibles $\text{B}_1 (C_1^0, V_1)$ et $\text{B}_2 (C_2^0, V_2)$.

Réactions chimiques qui ont lieu



Espèces chimiques présentes en solution

B_1 ; B_1H^+ ; B_2 ; B_2H^+ ; H_3O^+ ; OH^- .

Relations entre les concentrations

Produit ionique de l'eau (PI): $K_e = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$

Conservation de la matière (CM) : $C_1 = [\text{B}_1] + [\text{B}_1\text{H}^+] = C_1^0 V_1 / (V_1 + V_2)$;

$C_2 = [\text{B}_2] + [\text{B}_2\text{H}^+] = C_2^0 V_2 / (V_1 + V_2)$;

Loi d'action de masse (LAM) : $K_{a1} = [\text{B}_1][\text{H}_3\text{O}^+] / [\text{B}_1\text{H}^+]$; $K_{a2} = [\text{B}_2][\text{H}_3\text{O}^+] / [\text{B}_2\text{H}^+]$

Électroneutralité (EN) : $[\text{OH}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{B}_1\text{H}^+] + [\text{B}_2\text{H}^+]$

• **Obtention d'une équation du 4^{ème} ordre \Rightarrow nécessité d'utiliser la 1^{ère} et la 2^{ème} approximation.**

• **1^{ère} approximation** : Milieu basique $[\text{H}_3\text{O}^+] \ll [\text{OH}^-]$ (négliger l'autoprotolyse de l'eau)

On peut négliger $[\text{H}_3\text{O}^+]$ devant $[\text{OH}^-]$ si $10 [\text{H}_3\text{O}^+] \leq [\text{OH}^-] \Rightarrow \text{pH} \geq 7,5$.

EN: $\Rightarrow [\text{OH}^-] = [\text{B}_1\text{H}^+] + [\text{B}_2\text{H}^+]$

2^{ème} approximation : Les bases sont peu protonées $\Rightarrow [\text{B}_1\text{H}^+] \ll [\text{B}_1]$ et $[\text{B}_2\text{H}^+] \ll [\text{B}_2]$

On peut négliger $[\text{B}_1\text{H}^+]$ devant $[\text{B}_1]$ si $[\text{B}_1] \geq 10 [\text{B}_1\text{H}^+] \Rightarrow \text{pH} \geq \text{p}K_{a1} + 1$.

On peut négliger $[\text{B}_2\text{H}^+]$ devant $[\text{B}_2]$ si $[\text{B}_2] \geq 10 [\text{B}_2\text{H}^+] \Rightarrow \text{pH} \geq \text{p}K_{a2} + 1$.

$$CM \Rightarrow C_1 = [B_1] \text{ et } C_2 = [B_2]$$

$$EN \Rightarrow \frac{K_e}{[H_3O^+]} = [B_1H^+] + [B_2H^+] = \frac{[B_1][H_3O^+]}{K_{a1}} + \frac{[B_2][H_3O^+]}{K_{a2}} = \frac{C_1[H_3O^+]}{K_{a1}} + \frac{C_2[H_3O^+]}{K_{a2}}$$

$$\Rightarrow [H_3O^+]^2 = \frac{K_e K_{a1} K_{a2}}{C_1 K_{a2} + C_2 K_{a1}} \Rightarrow [H_3O^+] = \left(\frac{K_e K_{a1} K_{a2}}{C_1 K_{a2} + C_2 K_{a1}} \right)^{\frac{1}{2}}$$

$$pH = -\log [H_3O^+] = -\frac{1}{2} \log(K_e K_{a1} K_{a2}) + \frac{1}{2} \log(C_1 K_{a2} + C_2 K_{a1})$$

$$pH = \frac{1}{2} [(pK_e + pK_{a1} + pK_{a2}) + \log(C_1 K_{a2} + C_2 K_{a1})]$$

$$pH = 7 + \frac{1}{2} (pK_{a1} + pK_{a2}) + \frac{1}{2} \log(C_1 K_{a2} + C_2 K_{a1})$$

relation valable si $pH \geq 7,5$; $pH \geq pK_{a1} + 1$ et $pH \geq pK_{a2} + 1$

Exemple

Calculer le pH des solutions suivantes, obtenues en mélangeant à volume égaux, toutes les espèces à la concentration de 0,1 M.

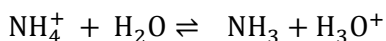
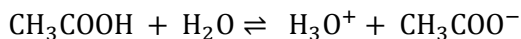
- a) acide chlorhydrique + acide fluorhydrique
- b) acide acétique + chlorure d'ammonium
- c) soude + ammoniacque

Corrigé

a) Le pH est dû à l'acide fort dont la concentration devient dans le mélange $C_a = 0,05 \text{ M}$;
 $pH = -\log 0,05 = 1,3$

b) Nous avons un mélange de deux acides faibles.

Les réactions de dissociation sont :



On doit appliquer normalement la relation: $pH = -1/2 \log(K_{a1}C_1 + K_{a2}C_2)$ (valable si $pH \leq 6,5$, $pH \leq pK_{a1} - 1$ et $pH \leq pK_{a2} - 1$) mais comme les pK_a de ces deux acides sont trop loin l'un de l'autre, il en résulte que les constantes : $K_{a1}(CH_3COOH/CH_3COO^-) = 10^{-4,8}$ et $K_{a2}(NH_4^+/NH_3) = 10^{-9,3}$ ne sont pas du même ordre de grandeur. Le deuxième équilibre est totalement déplacé dans le sens 2, le pH est dû à l'acide acétique dont la concentration est $C = 0,05 \text{ M}$.

On vérifie que $(K_a/C)^{1/2} = 10^{-4,8}/5 \cdot 10^{-2})^{1/2} = 0,0178 < 0,1$. On peut appliquer donc la relation :

$$pH = 1/2 \log(pK_a - \log C) = 1/2 \log(4,8 + 1,3) = 3,05$$

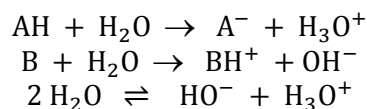
c) Nous avons une solution qui contient un mélange de base forte et de base faible. Le pH est dû à la base forte. La concentration de NaOH est $C = 0,05 \text{ M} > 10^{-6} \text{ M}$. On applique la relation :

$$pH = 14 + \log C = (14 - 1,3) = 12,7$$

11.9. pH d'un mélange d'un acide fort et d'une base forte

On mélange l'acide fort AH (C_a^0, V_1) et la base forte B (C_b^0, V_2).

Réactions chimiques qui ont lieu



Espèces chimiques présentes en solution

$\text{A}^- ; \text{BH}^+ ; \text{H}_3\text{O}^+ ; \text{OH}^-$.

Relations entre les concentrations

Produit ionique de l'eau (PI): $K_e = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$

Conservation de la matière (CM) : $[\text{A}^-] = C_a, [\text{BH}^+] = C_b$

Électroneutralité (EN) : $[\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{BH}^+] = [\text{A}^-] + [\text{OH}^-]$
 $\Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] + C_b = C_a + [\text{OH}^-]$
 $\Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] - [\text{OH}^-] = C_a - C_b$

• **Solution acide ($C_a - C_b \geq 3 \cdot 10^{-7} \text{ M}$)**

On néglige l'autoprotolyse de l'eau ($[\text{OH}^-]$):

$$\Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = C_a - C_b$$

$$\Rightarrow \text{pH} = -\log (C_a - C_b) \text{ avec } \text{pH} \leq 6,5$$

• **Solution basique ($C_b - C_a \geq 3 \cdot 10^{-7} \text{ M}$)**

On néglige l'autoprotolyse de l'eau ($[\text{H}_3\text{O}^+]$):

$$\Rightarrow [\text{OH}^-] = C_b - C_a$$

$$\Rightarrow \text{pOH} = -\log (C_b - C_a)$$

$$\Rightarrow \text{pH} = 14 + \log (C_b - C_a) \text{ avec } \text{pH} \geq 7,5$$

• **Solution neutre ($|C_a - C_b| < 10^{-8} \text{ M}$)**

$$\Rightarrow \text{pH} = 7$$

• **$10^{-8} \text{ M} < |C_a - C_b| < 3 \cdot 10^{-7} \text{ M}$**

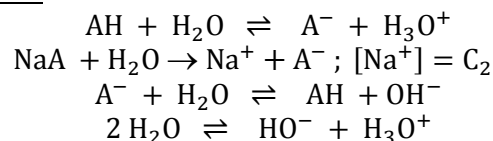
$$[\text{H}_3\text{O}^+] - \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = C_a - C_b$$

$$\Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+]^2 + (C_b - C_a)[\text{H}_3\text{O}^+] - K_e = 0$$

$$\Rightarrow \text{pH} = -\log \left(\frac{-(C_b - C_a) \pm \sqrt{(C_b - C_a)^2 + 4 K_e}}{2} \right)$$

11.10. pH d'un mélange d'un acide faible et de sa base conjuguée

Soit une solution d'un acide faible AH (C_1^0) et de sa base conjuguée A^- (C_2^0) obtenue par la dissolution d'un sel NaA et soit K_a la constante d'acidité du couple AH/ A^- .

Réactions chimiques qui ont lieuEspèces chimiques présentes en solution

AH ; A^- ; H_3O^+ ; OH^- .

Relations entre les concentrations

Produit ionique de l'eau (PI): $K_e = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$

Conservation de la matière (CM) : $[\text{AH}] + [\text{A}^-] = C_1 + C_2$

Loi d'action de masse (LAM) : $K_a = [\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]/[\text{AH}]$

Électroneutralité (EN) : $[\text{OH}^-] + [\text{A}^-] = [\text{Na}^+] + [\text{H}_3\text{O}^+] = C_2 + [\text{H}_3\text{O}^+] \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] + ([\text{A}^-] - C_2)$
ou $[\text{OH}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] + ([\text{AH}] - C_1)$

$$\text{EN} \Rightarrow [\text{A}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] - \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]} + C_2$$

$$\text{CM} \Rightarrow [\text{AH}] = C_1 + C_2 - [\text{H}_3\text{O}^+] + \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]} - C_2$$

$$\Rightarrow [\text{AH}] = C_1 - [\text{H}_3\text{O}^+] + \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

$$\Rightarrow K_a = \frac{([\text{H}_3\text{O}^+] - \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]} + C_2)[\text{H}_3\text{O}^+]}{(C_1 - [\text{H}_3\text{O}^+] + \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]})}$$

L'approximation d'Henderson n'est pas applicable aux solutions très diluées

En cas de négligence les ions d'eau :

$$\Rightarrow K_a = \frac{C_2[\text{H}_3\text{O}^+]}{C_1} \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_a C_1}{C_2} \Rightarrow \text{pH} = -\log \frac{K_a C_1}{C_2}$$

$$\Rightarrow \text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{C_2}{C_1}$$

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

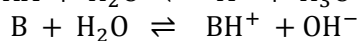
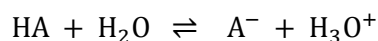
11.11. pH d'un mélange d'un acide faible et d'une base faible non conjuguées

Soit le mélange d'un acide faible HA (C_1^0) et d'une base faible B (C_2^0).

On calcule les nouvelles concentrations

$$HA (C_1 = C_1^0 V_1 / (V_1 + V_2)) ; B (C_2 = C_2^0 V_2 / (V_1 + V_2))$$

Réactions chimiques qui ont lieu



Espèces chimiques présentes en solution

HA ; A^- ; B ; BH^+ ; H_3O^+ ; OH^- .

Relations entre les concentrations

Produit ionique de l'eau (PI): $K_e = [H_3O^+][OH^-]$

Conservation de la matière (CM) : $C_1 = [HA] + [A^-] \Rightarrow [HA] = C_1 - [A^-]$;

$$C_2 = [B] + [BH^+] \Rightarrow [B] = C_2 - [BH^+]$$

Loi d'action de masse (LAM) : $K_{a1} = [A^-][H_3O^+]/[HA]$, $K_{a2} = [B][H_3O^+]/[BH^+]$

Électroneutralité (EN) : $[H_3O^+] + [BH^+] = [OH^-] + [A^-]$

$$CM \Rightarrow [HA] = C_1 - [A^-] ; [B] = C_2 - [BH^+]$$

$$LAM \Rightarrow [A^-] = \frac{K_{a1}(C_1 - [A^-])}{[H_3O^+]} = \frac{K_{a1}C_1}{[H_3O^+] + K_{a1}} ; [BH^+] = \frac{(C_2 - [BH^+])[H_3O^+]}{K_{a2}} = \frac{C_2[H_3O^+]}{K_{a2} + [H_3O^+]}$$

$$EN \Rightarrow [H_3O^+] + \frac{C_2[H_3O^+]}{K_{a2} + [H_3O^+]} = \frac{K_e}{[H_3O^+]} + \frac{K_{a1}C_1}{[H_3O^+] + K_{a1}}$$

• En cas de négligence les ions d'eau :

$$EN \Rightarrow \frac{C_2[H_3O^+]}{K_{a2} + [H_3O^+]} = \frac{K_{a1}C_1}{[H_3O^+] + K_{a1}}$$

$$\Rightarrow C_2 K_{a1} [H_3O^+] + C_2 [H_3O^+]^2 - C_1 K_{a1} K_{a2} - C_1 K_{a1} [H_3O^+] = 0$$

$$\Rightarrow C_2 [H_3O^+]^2 + K_{a1} (C_2 - C_1) [H_3O^+] - C_1 K_{a1} K_{a2} = 0$$

$$\Rightarrow pH = -\log \left(\frac{-K_{a1}(C_2 - C_1) \pm \sqrt{(K_{a1}(C_2 - C_1))^2 + 4C_1C_2K_{a1}K_{a2}}}{2C_2} \right)$$

• En cas où $C_1 = C_2$:

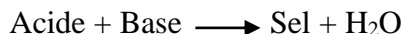
$$\Rightarrow \frac{[H_3O^+]}{K_{a2} + [H_3O^+]} = \frac{K_{a1}}{[H_3O^+] + K_{a1}} \Rightarrow [H_3O^+]^2 = K_{a1}K_{a2} \Rightarrow [H_3O^+] = \sqrt{K_{a1}K_{a2}}$$

$$\Rightarrow pH = -\frac{1}{2} \log(K_{a1}K_{a2})$$

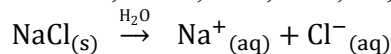
$$\Rightarrow pH = -\frac{1}{2} (pK_{a1} + pK_{a2})$$

11.12. pH d'une solution d'un sel

Un sel est un composé obtenu lors de la réaction entre un acide et une base dans un rapport équimolaire (dosage acido-basique) :

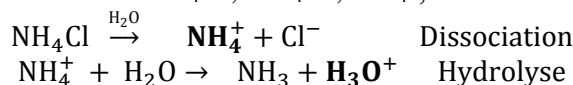


a) Sel d'acide fort et de base forte : NaCl, NaBr, KCl, KBr, KI, ...



Na^+ et Cl^- ne présente aucun caractère acido-basique, la solution est neutre **pH = 7**.

b) Sel d'acide fort et de base faible : NH_4Cl , NH_4Br , NH_4I , ...

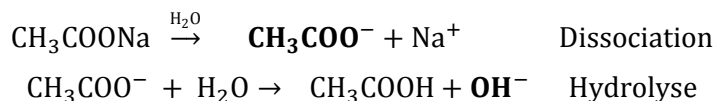


Cl^- indifférent dans l'eau.

Le pH est celui de l'acide faible NH_4^+ :

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{1}{2} (\text{pK}_a - \log C) \quad \text{valable } \text{pH} \leq 6,5 \text{ et } \text{pH} \leq \text{pK}_a - 1$$

c) Sel d'acide faible et de base forte : NaF, CH_3COONa , CH_3COOK , HCOONa , ...



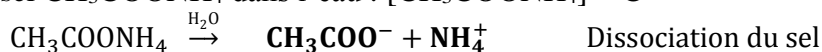
Na^+ indifférent dans l'eau.

Le pH est celui de la base faible CH_3COO^- :

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = 7 + \frac{1}{2} (\text{pK}_a + \log C) \quad \text{valable } \text{pH} \geq 7,5 \text{ et } \text{pH} \geq \text{pK}_a + 1$$

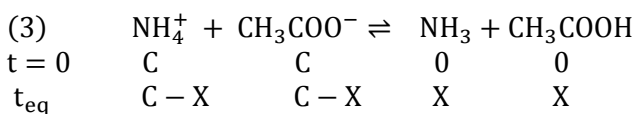
d) Sel d'acide faible et de base faible : HCOONH_4 , $\text{CH}_3\text{COONH}_4$, NH_4F , ...

Exemple : soit le sel $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ dans l'eau : $[\text{CH}_3\text{COONH}_4] = C$



- (1) $\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{H}_3\text{O}^+ \quad K_1 = K_a = 10^{-9,25}$
- (2) $\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOH} + \text{OH}^- \quad K_2 = K_b = K_e/K'_a = 10^{-14}/10^{-4,75} = 10^{-9,25}$
- (3) $\text{NH}_4^+ + \text{CH}_3\text{COO}^- \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{CH}_3\text{COOH} \quad K_3 = K_a/K'_a = 10^{-9,25}/10^{-4,75} = 10^{-4,5}$

Entre ces 3 réactions, celle qui se produira préférentiellement est celle qui possède la plus grande constante d'équilibre \Rightarrow c'est la réaction (3) car $K_3 \gg (K_2 = K_1)$



On observe qu'à l'équilibre : $[\text{NH}_4^+] = [\text{CH}_3\text{COO}^-]$ et $[\text{NH}_3] = [\text{CH}_3\text{COOH}]$

$$K_a = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]} \quad ; \quad K'_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

$$K_a \times K'_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \times \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} \times [\text{H}_3\text{O}^+]^2 = [\text{H}_3\text{O}^+]^2 \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_a \times K'_a}$$

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{1}{2} (\text{pK}_a + \text{pK}'_a)$$

Pour un sel d'acide faible et base faible, le pH est indépendant de la concentration initiale.

12. Solutions tampons

12.1. Définition

Une solution tampon est une solution dont le pH varie peu par addition d'un acide (ions oxonium H_3O^+) ou d'une base (ions hydroxyde OH^-) en faible quantité ou par dilution modérée.

12.2. Préparation d'une solution tampon

Une solution tampon est un mélange d'un acide faible AH et de sa base conjuguée A^- . Son pH est donné par la relation d'Henderson-Hasselbalch (& 11.10) :

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]}$$

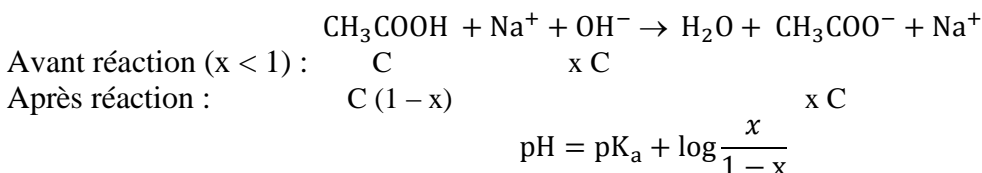
Le couple sera choisi en fonction de la valeur de son pK_a afin de répondre au domaine tampon de pH désiré (le pK_a est proche du pH souhaité).

Ainsi, on choisira par exemple :

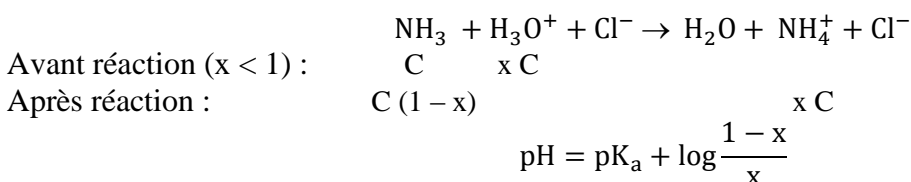
- le couple $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^- \text{Na}^+$ de $\text{pK}_a = 4,75$ pour le domaine 4,0 – 5,5
- le couple $\text{HCOOH}/\text{HCOO}^- \text{Na}^+$ de $\text{pK}_a = 3,75$ pour le domaine 3,0 – 4,5
- le couple $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+ \text{Cl}^-$ de $\text{pK}_a = 9,25$ pour le domaine 8,5 – 10.

Trois manières pour préparer une solution tampon :

- mélange dans des proportions voisines d'un acide faible et de sa base conjuguée (par exemple : $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COONa}$) ou d'une base faible et de son acide conjugué (par exemple : $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$)
- neutralisation partielle d'un acide faible par ajout d'une base forte :



- neutralisation partielle d'une base faible par ajout d'un acide fort :



12.3. Propriétés des solutions tampons

12.3.1. Influence de la dilution

Situons-nous dans le cas le plus fréquent où les concentrations à l'équilibre sont assimilables aux concentrations analytiques.

Soit C_b la concentration analytique de A^- et C_a la concentration analytique de AH.

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]}$$

Si on dilue la solution au $1/5^e$ par exemple, les concentrations analytiques deviennent :

$$[A^-] = C'_b = \frac{C_b}{5}, [AH] = C'_a = \frac{C_a}{5}$$

$$\frac{C'_b}{C'_a} = \frac{C_b}{C_a}, \text{ Le pH reste donc constant}$$

12.3.2. Influence de l'addition d'ions H_3O^+ ou d'ions OH^-

Nous comparons ici des ajouts d'acide ou de base à une solution tampon avec les mêmes ajouts à de l'eau pure

- Soit un litre d'une solution tampon ($C_1 = 1 \text{ M}$) en acide acétique CH_3COOH et ($C_2 = 0,3 \text{ M}$) en acétate de sodium CH_3COONa .

$$pH = pK_a + \log \frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = 4,75 + \log \frac{0,3}{1} = 4,23$$

Après ajout de 100 mL de HCl 1 M :	Après ajout de 100 mL de NaOH 1 M :
$t_0 \quad \begin{array}{cccc} CH_3COO^- & + & H_3O^+ & \rightarrow & CH_3COOH & + & H_2O \\ C_2V_t & & C_aV_a & & 0 & & excès \\ C_2V_t - C_aV_a & & 0 & & C_1V_t + C_aV_a & & excès \end{array}$ $[CH_3COO^-] = \frac{C_2V_t - C_aV_a}{V_t + V_a} = \frac{(0,3 \times 1) - (1 \times 0,1)}{1 + 0,1} = 0,18 \text{ M}$ $[CH_3COOH] = \frac{C_1V_t + C_aV_a}{V_t + V_a} = \frac{(1 \times 1) + (1 \times 0,1)}{1 + 0,1} = 1 \text{ M}$ $pH = 4,75 + \log \frac{0,18}{1} = 4,01$	$t_0 \quad \begin{array}{cccc} CH_3COOH & + & OH^- & \rightarrow & CH_3COO^- & + & H_2O \\ C_1V_t & & C_bV_b & & 0 & & excès \\ C_1V_t - C_bV_b & & 0 & & C_2V_t + C_bV_b & & excès \end{array}$ $[CH_3COOH] = \frac{C_1V_t - C_bV_b}{V_t + V_b} = \frac{(1 \times 1) - (1 \times 0,1)}{1,1} = 0,82 \text{ M}$ $[CH_3COO^-] = \frac{C_2V_t + C_bV_b}{V_t + V_b} = \frac{(0,3 \times 1) + (1 \times 0,1)}{1,1} = 0,36 \text{ M}$ $pH = 4,75 + \log \frac{0,36}{0,82} = 4,39$

- Soit un litre d'eau neutre $pH = 7$

Après ajout de 100 mL de HCl 1 M :	Après ajout de 100 mL de NaOH 1 M :
$[H_3O^+] = \frac{C_aV_a}{V_{eau} + V_a} = \frac{1 \times 0,1}{1,1} = 0,091 \text{ M}$ $pH = -\log 0,091 = 1,04$	$[OH^-] = \frac{C_bV_b}{V_{eau} + V_b} = \frac{1 \times 0,1}{1,1} = 0,091 \text{ M}$ $pH = 14 - \log 0,091 = 12,96$

Le fait que le pH d'une solution tampon varie peu lors de l'addition de H_3O^+ ou d' OH^- se nomme « l'effet tampon ». Cet effet est obligatoirement limité.

Reprenons notre exemple :

- Si on ajoute 0,3 mol de H_3O^+ par litre, tout CH_3COO^- est transformé en CH_3COOH : on obtient une solution d'acide acétique dont le pH varie lors de l'addition de H_3O^+ ;
- Si on ajoute 1 mol de $OH^- Na^+$ par litre, tout CH_3COOH est transformé en CH_3COONa : on obtient une solution d'acétate de sodium dont le pH varie lors de l'addition de OH^- .

Dans ces deux cas, le tampon est dit débordé.

La capacité de ces solutions à maîtriser le pH, c'est-à-dire à exercer un effet tampon, est limitée à un certain domaine de pH caractéristique de chaque solution tampon. En effet, la faible variation de pH par addition de H_3O^+ ou OH^- n'est possible que s'il existe en solution suffisamment de chacune des deux formes.

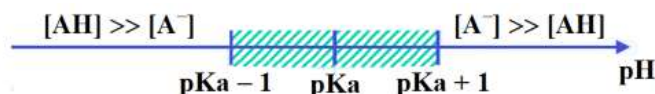
En pratique, on estime que, pour qu'une solution contenant les formes A^- de AH exerce un effet tampon, il faut qu'il existe au moins 10% de A^- ou de HA, c'est-à-dire un rapport $\frac{1}{10} < \frac{[A^-]}{[AH]} < 10$ soit un pH compris entre $pK_a - 1$ et $pK_a + 1$.

Le domaine de pH d'une solution tampon est fonction du pK_a du couple :

$$pH = pK_a - 1 \quad \text{lorsque} \quad \frac{[A^-]}{[AH]} = \frac{1}{10} \quad ; \quad pH = pK_a + 1 \quad \text{lorsque} \quad \frac{[A^-]}{[AH]} = \frac{10}{1}$$

$$pH = pK_a \quad \text{pour un mélange équi-moléculaire (} K_a \text{ ni trop fort, ni trop faible)}$$

Dans tous les cas, la concentration $[AH]$ de l'acide faible et la concentration $[A^-]$ de la base faible doivent être proches : $[AH] \approx [A^-]$



12.4. Pouvoir tampon

L'efficacité d'un tampon se mesure par son pouvoir tampon.

Le pouvoir tampon, ou capacité de la solution tampon de neutraliser de l'acide ou de la base, dépend des quantités de l'acide et de sa base conjuguée qui forment le système tampon. Plus cette quantité est élevée, plus le pouvoir tampon est grand.

Le pouvoir tampon β mesure la variation du pH lors d'une addition de $dC \text{ mol.L}^{-1}$ d'un acide fort ou d'une base forte. Le pouvoir tampon est défini par la relation suivante :

$$\beta = \left| \frac{dC}{dpH} \right| \quad \text{ou} \quad \beta = \frac{1}{V} \left| \frac{dn}{dpH} \right| \quad \text{avec: } V: \text{volume de la solution tampon}$$

$$dn: n_{HCl} \text{ ou } n_{NaOH}, \quad dpH: pH_f - pH_i$$

ou :

$$\beta = 2,3 \frac{[AH][A^-]}{[AH] + [A^-]}$$

Le pouvoir tampon représente le nombre de moles d'acide ou de base forte à ajouter à 1 L de solution tampon pour faire varier le pH d'une unité.

Pour une base :

$$\beta = \frac{dC_b}{dpH} > 0$$

Pour un acide :

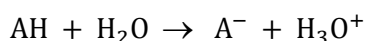
$$\beta = -\frac{dC_a}{dpH} > 0$$

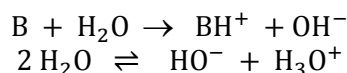
12.4.1. Exemple de calcul du pouvoir tampon

a) Acide fort + base forte

Une solution d'acide fort ou de base forte a un pH peu sensible à l'addition modérée d'ions hydroxyde ou d'ions hydronium. En revanche, son pH dépend nettement de la dilution. Une solution d'acide fort ou de base forte, qui ne remplit donc qu'une des deux conditions de définition d'une solution tampon, est un pseudo-tampon.

Réactions chimiques qui ont lieu





Espèces chimiques présentes en solution

A^- ; BH^+ ; H_3O^+ ; OH^- .

Relations entre les concentrations

Produit ionique de l'eau (PI): $K_e = [H_3O^+][OH^-] \Rightarrow [OH^-] = K_e / [H_3O^+]$

Conservation de la matière (CM) : $[A^-] = C_a$, $[BH^+] = C_b$

Électroneutralité (EN) : $[H_3O^+] + [BH^+] = [A^-] + [OH^-] \Rightarrow [H_3O^+] + C_b = C_a + [OH^-]$

$$EN \Rightarrow C_b = C_a + \frac{K_e}{[H_3O^+]} - [H_3O^+]$$

$$\beta = \frac{dC_b}{dpH} = \frac{dC_b}{d[H_3O^+]} \times \frac{d[H_3O^+]}{dpH}$$

$$\bullet \frac{dC_b}{d[H_3O^+]} = -\frac{K_e}{[H_3O^+]^2} - 1$$

$$\bullet pH = -\log[H_3O^+] = -\frac{\ln[H_3O^+]}{\ln 10} = -\frac{1}{2,3} \ln[H_3O^+] \Rightarrow dpH = -\frac{1}{2,3} \frac{d[H_3O^+]}{[H_3O^+]}$$

$$\Rightarrow \frac{d[H_3O^+]}{dpH} = -2,3 [H_3O^+]$$

$$\Rightarrow \beta = \frac{dC_b}{dpH} = \left(-\frac{K_e}{[H_3O^+]^2} - 1 \right) (-2,3 [H_3O^+])$$

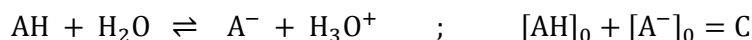
$$\beta = 2,3 \left([H_3O^+] + \frac{K_e}{[H_3O^+]} \right)$$

$$pH < 6,5 \Rightarrow \beta = 2,3 [H_3O^+]$$

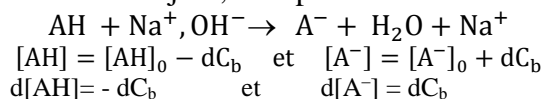
$$pH > 7,0 \Rightarrow \beta = 2,3 \frac{K_e}{[H_3O^+]}$$

b) Mélange d'un acide faible et de sa base conjuguée + base forte

Soit une solution d'un acide faible AH, de concentration apportée $[AH]_0$ et de sa base conjuguée A^- , de concentration apportée $[A^-]_0$ telle que :



Soit K_a , la constante d'acidité du couple AH/A^- . Ajoutons à un volume V de cette solution, et sans dilution, une quantité dn_b d'hydroxyde de sodium, de telle sorte que la concentration apportée de base forte soit dC_b ($dC_b = dn_b/V$). Lors de cet ajout, il se produit la réaction :



Soit :



Relations entre les concentrations

Produit ionique de l'eau (PI): $K_e = [H_3O^+][OH^-]$

Conservation de la matière (CM) : $[AH] + [A^-] = C$

Loi d'action de masse (LAM) : $K_a = [A^-][H_3O^+]/[AH]$

Électroneutralité (EN) : $[Na^+] + [H_3O^+] = [OH^-] + [A^-]$

$$\begin{aligned} \text{EN} \Rightarrow C_b + [\text{H}_3\text{O}^+] &= [\text{OH}^-] + [\text{A}^-] \Rightarrow C_b = \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]} + \frac{K_a C}{K_a + [\text{H}_3\text{O}^+]} - [\text{H}_3\text{O}^+] \\ &\Rightarrow \frac{dC_b}{d[\text{H}_3\text{O}^+]} = -\frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2} - \frac{K_a C}{(K_a + [\text{H}_3\text{O}^+])^2} - 1 \end{aligned}$$

$$\beta = \frac{dC_b}{dpH} = \frac{dC_b}{d[\text{H}_3\text{O}^+]} \times \frac{d[\text{H}_3\text{O}^+]}{dpH}$$

$$pH = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\frac{\ln[\text{H}_3\text{O}^+]}{\ln 10} = -\frac{1}{2,3} \ln[\text{H}_3\text{O}^+] \Rightarrow dpH = -\frac{1}{2,3} \frac{d[\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

$$\Rightarrow \frac{d[\text{H}_3\text{O}^+]}{dpH} = -2,3 [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$\Rightarrow \beta = \frac{dC_b}{d[\text{H}_3\text{O}^+]} \times \frac{d[\text{H}_3\text{O}^+]}{dpH} = \left(-\frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2} - \frac{K_a C}{(K_a + [\text{H}_3\text{O}^+])^2} - 1 \right) (-2,3 [\text{H}_3\text{O}^+])$$

$$\beta = 2,3 \left(\underbrace{[\text{H}_3\text{O}^+]} + \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]} + \frac{K_a C [\text{H}_3\text{O}^+]}{(K_a + [\text{H}_3\text{O}^+])^2} \right)$$

* En cas de négligence les ions d'eau : $\beta = 2,3 \frac{K_a C [\text{H}_3\text{O}^+]}{(K_a + [\text{H}_3\text{O}^+])^2}$

$$\frac{d\beta}{dpH} = \frac{d\beta}{d[\text{H}_3\text{O}^+]} \times \frac{d[\text{H}_3\text{O}^+]}{dpH}$$

$$\frac{d\beta}{d[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{2,3 K_a C (K_a + [\text{H}_3\text{O}^+])^2 - 2,3 K_a C [\text{H}_3\text{O}^+] (2 [\text{H}_3\text{O}^+] + 2 K_a)}{(K_a + [\text{H}_3\text{O}^+])^4}$$

$$\frac{d\beta}{d[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{2,3 K_a C (K_a + [\text{H}_3\text{O}^+])^2 - 2,3 K_a C [\text{H}_3\text{O}^+] \times 2 ([\text{H}_3\text{O}^+] + K_a)}{(K_a + [\text{H}_3\text{O}^+])^4}$$

$$\frac{d\beta}{d[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{2,3 K_a C (K_a + [\text{H}_3\text{O}^+]) (K_a + [\text{H}_3\text{O}^+] - 2 [\text{H}_3\text{O}^+])}{(K_a + [\text{H}_3\text{O}^+])^4} = \frac{2,3 K_a C (K_a - [\text{H}_3\text{O}^+])}{(K_a + [\text{H}_3\text{O}^+])^3}$$

$$\Rightarrow \frac{d\beta}{dpH} = \frac{d\beta}{d[\text{H}_3\text{O}^+]} \times \frac{d[\text{H}_3\text{O}^+]}{dpH} = \frac{2,3 K_a C (K_a - [\text{H}_3\text{O}^+])}{(K_a + [\text{H}_3\text{O}^+])^3} \times (-2,3 [\text{H}_3\text{O}^+])$$

$$\Rightarrow \frac{d\beta}{dpH} = \frac{-(2,3)^2 K_a C [\text{H}_3\text{O}^+] (K_a - [\text{H}_3\text{O}^+])}{(K_a + [\text{H}_3\text{O}^+])^3}$$

$$\frac{d\beta}{dpH} = 0 \Rightarrow K_a = [\text{H}_3\text{O}^+] \text{ (le maximum du pouvoir tampon sera à } pH = pK_a \text{)}$$

En injecte dans β :

$$\beta_{\max} = \frac{2,3 C}{4}$$

$$* \quad \beta = 2,3 \left([\text{H}_3\text{O}^+] + \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]} + \frac{K_a C [\text{H}_3\text{O}^+]}{(K_a + [\text{H}_3\text{O}^+])^2} \right)$$

$$\bullet \text{pH} \leq \text{pK}_a - 1$$

$$\beta = 2,3 \left([\text{H}_3\text{O}^+] + \frac{K_a C [\text{H}_3\text{O}^+]}{(K_a + [\text{H}_3\text{O}^+])^2} \right)$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] \gg K_a \Rightarrow \beta = 2,3 \left([\text{H}_3\text{O}^+] + \frac{K_a C [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2} \right) = 2,3 \left([\text{H}_3\text{O}^+] + \frac{K_a C}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \right)$$

$$\frac{d\beta}{d[\text{H}_3\text{O}^+]} = 2,3 \left(1 - \frac{K_a C}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2} \right)$$

$$\frac{d\beta}{d\text{pH}} = \frac{d\beta}{d[\text{H}_3\text{O}^+]} \times \frac{d[\text{H}_3\text{O}^+]}{d\text{pH}} = -(2,3)^2 \left([\text{H}_3\text{O}^+] - \frac{K_a C}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \right)$$

$$\frac{d\beta}{d\text{pH}} = 0 \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_a C}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+]^2 = K_a C \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_a C}$$

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{pK}_a - \log C)$$

$$\bullet \text{pH} \geq \text{pK}_a + 1$$

$$\beta = 2,3 \left(\frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]} + \frac{K_a C [\text{H}_3\text{O}^+]}{(K_a + [\text{H}_3\text{O}^+])^2} \right)$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] \ll K_a \Rightarrow \beta = 2,3 \left(\frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]} + \frac{C [\text{H}_3\text{O}^+]}{K_a} \right)$$

$$\frac{d\beta}{d[\text{H}_3\text{O}^+]} = 2,3 \left(-\frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2} + \frac{C}{K_a} \right)$$

$$\frac{d\beta}{d\text{pH}} = \frac{d\beta}{d[\text{H}_3\text{O}^+]} \times \frac{d[\text{H}_3\text{O}^+]}{d\text{pH}} = -(2,3)^2 \left(-\frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]} + \frac{C [\text{H}_3\text{O}^+]}{K_a} \right)$$

$$\frac{d\beta}{d\text{pH}} = 0 \Rightarrow \frac{C [\text{H}_3\text{O}^+]}{K_a} - \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = 0 \Rightarrow C [\text{H}_3\text{O}^+]^2 = K_a K_e \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+]^2 = \frac{K_a K_e}{C}$$

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (14 + \text{pK}_a + \log C)$$

12.4.2. La somme des pouvoirs tampon

Soit le mélange AH_1/A_1^- , AH_2/A_2^- , AH_3/A_3^- ,...+ une base forte

$$EN \Rightarrow C_b + [H_3O^+] = [OH^-] + [A_1^-] + [A_2^-] + [A_3^-] + \dots$$

$$\Rightarrow C_b = \frac{K_e}{[H_3O^+]} + \frac{K_{a1} C_1}{K_{a1} + [H_3O^+]} + \frac{K_{a2} C_2}{K_{a2} + [H_3O^+]} + \frac{K_{a3} C_3}{K_{a3} + [H_3O^+]} - [H_3O^+]$$

$$\Rightarrow \frac{dC_b}{d[H_3O^+]} = -1 - \frac{K_e}{[H_3O^+]^2} - \frac{K_{a1} C_1}{(K_{a1} + [H_3O^+])^2} - \frac{K_{a2} C_2}{(K_{a2} + [H_3O^+])^2} - \frac{K_{a3} C_3}{(K_{a3} + [H_3O^+])^2}$$

$$\beta = \frac{dC_b}{dpH} = \frac{dC_b}{d[H_3O^+]} \times \frac{d[H_3O^+]}{dpH}$$

$$\beta = \frac{dC_b}{dpH} = 2,3 \left(\underbrace{[H_3O^+] + \frac{K_e}{[H_3O^+]}}_{\beta(H_2O)} + \underbrace{\frac{K_{a1} C_1 [H_3O^+]}{(K_{a1} + [H_3O^+])^2}}_{\beta(AH_1/A_1^-)} + \underbrace{\frac{K_{a2} C_2 [H_3O^+]}{(K_{a2} + [H_3O^+])^2}}_{\beta(AH_2/A_2^-)} + \underbrace{\frac{K_{a3} C_3 [H_3O^+]}{(K_{a3} + [H_3O^+])^2}}_{\beta(AH_3/A_3^-)} \right)$$

13. Indicateurs

Les indicateurs sont des substances chimiques de composition complexe. La plupart d'entre elles sont organiques, mais quelques-unes peuvent être inorganiques. Ils sont utilisés pour mesurer le pH d'une solution, la concentration d'ions spécifiques ou pour surveiller les réactions d'oxydo-réduction.

Les indicateurs sont généralement constitués d'une molécule porteuse organique appelée chromophore et d'une autre liaison chimique appelée liaison sensible. La couleur du chromophore change en fonction de la valeur du pH, de la concentration des ions ou des conditions d'oxydo-réduction de la solution.

Il existe trois principaux types d'indicateurs :

- **Indicateurs de pH:** Utilisés pour mesurer le pH d'une solution. Les couleurs de ces indicateurs changent en fonction de l'acidité ou de l'alcalinité de la solution. Exemple : Tournesol, phénolphthaléine, bleu de bromophénol.
- **Indicateurs d'ions métalliques:** Utilisés pour mesurer la concentration d'un ion spécifique dans une solution. Les couleurs de ces indicateurs changent en fonction de la concentration des ions métalliques. Exemple : Eriochrome R (pour mesurer la concentration des ions plomb), indicateur de Morin (pour mesurer la concentration des ions aluminium).
- **Indicateurs d'oxydo-réduction:** Utilisés pour surveiller les réactions d'oxydo-réduction. Les couleurs de ces indicateurs changent en fonction de l'état d'oxydation de la solution. Exemple : Bleu de méthylène, ferricyanure.

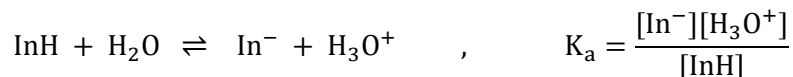
13.1. Définition des indicateurs colorés

Un indicateur coloré est une substance organique dont la forme acide InH et la forme basique In^- conjuguée présentent des couleurs différentes en solution aqueuse.

C'est un acide ou une base assez faible de telle manière que l'addition d'une faible quantité de cette substance ne modifie pas le pH de solution à étudier.

13.2. Zone de virage des indicateurs colorés

L'indicateur en solution participe à un équilibre de transfert de protons :



A cet équilibre s'applique la relation: $\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{In}^-]}{[\text{InH}]}$

On peut considérer que :

- la couleur de la forme acide prédomine dès qu'il y a 10 fois plus de InH que de In^- dans le milieu, c.à.d. dès que :

$$\frac{[\text{In}^-]}{[\text{InH}]} < \frac{1}{10} \Leftrightarrow \log \frac{[\text{In}^-]}{[\text{InH}]} < -1 \Leftrightarrow \text{pH} < \text{p}K_a - 1$$

- la couleur de la forme basique prédomine dès qu'il y a 10 fois plus de In^- que de InH dans le milieu, c.à.d. dès que :

$$\frac{[\text{In}^-]}{[\text{InH}]} > 10 \Leftrightarrow \log \frac{[\text{In}^-]}{[\text{InH}]} > 1 \Leftrightarrow \text{pH} > \text{p}K_a + 1$$

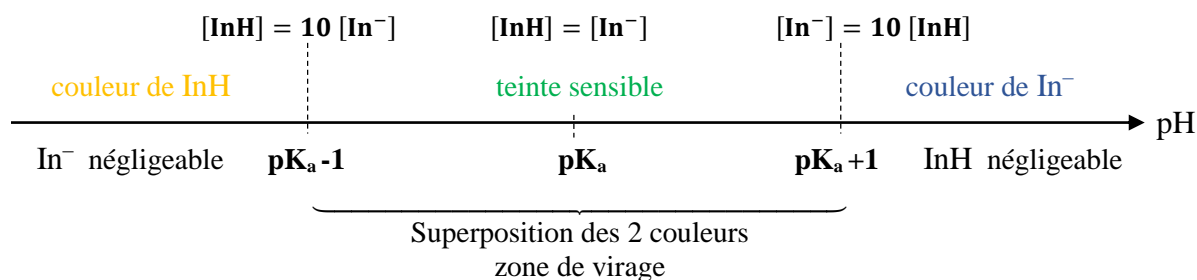
- zone de virage : $\text{p}K_a - 1 < \text{pH} < \text{p}K_a + 1$, (mélange des couleurs des deux formes)

L'intervalle $[pK_a - 1, pK_a + 1]$; où aucune des deux couleurs ne prédomine, s'appelle domaine de virage de l'indicateur. Les domaines de virage effectivement observés diffèrent souvent un peu de ces prévisions théoriques, parce que certaines couleurs sont mieux visibles que d'autres, même à faible concentrations.

Exemple :

Pour le bleu de bromothymol, la forme acide $\text{InH}_{(aq)}$ a une couleur jaune tandis que la forme basique $\text{In}^-_{(aq)}$ a une couleur bleu. Lorsque ces deux espèces sont présentes dans la même solution avec des concentrations voisines, le mélange de ces deux couleurs apparaît vert : on l'appelle la **teinte sensible**. Une espèce colorée impose sa couleur si elle est au moins 10 fois plus concentrée que l'autre.

Le pK_a du couple InH/In^- est voisin de 7 donc la zone de virage est comprise entre $\text{pH} = 6$ et $\text{pH} = 8$ environ.



Les indicateurs colorés sont des composés capables de colorer une solution même à l'état de trace ; le tableau ci-dessous donne quelques exemples montrant que les zones de virage des indicateurs sont très variées :

Exemples de Zone de virage et teintes de quelques indicateurs colorés acido-basiques. :

Indicateurs colorés	pK_a	Zone de virage	Couleur forme acide (InH)	Couleur forme basique (In^-)
Méthyl orange	4	3.1 – 4.4	Rose	Jaune
Rouge de méthyle	5.2	4.4 – 6.2	Rouge	Jaune
Tournesol	6.5	5.0 – 8.0	Rouge	Bleu
Bleu de bromothymol	7.1	6.0 – 7.6	Jaune	Bleu
Phénolphtaléine	9.4	8.0 – 10	Incolore	Rose foncée
Jaune d'alizarine R	11.2	10.1 – 12.0	Jaune	Rouge

Remarque:

Le bleu de bromothymol correspond parfaitement pour le titrage des acides (ou bases) forts par des bases (ou acides) fortes car le pH du point d'équivalence se situe dans son domaine de virage (6,0-7,6). Pour le titrage d'une base faible par un acide fort (pH du point d'équivalence < 7), l'hélianthine est indiquée, alors que pour le titrage d'un acide faible par une base forte (pH du point d'équivalence > 7), la phénolphtaléine est souvent employée.

13.3. Conditions d'utilisation

Les indicateurs colorés sont utilisés pour déterminer le point d'équivalence lors des titrages acido-basiques.

Les conditions de bonne utilisation d'un indicateur coloré d'un titrage acido-basiques sont :

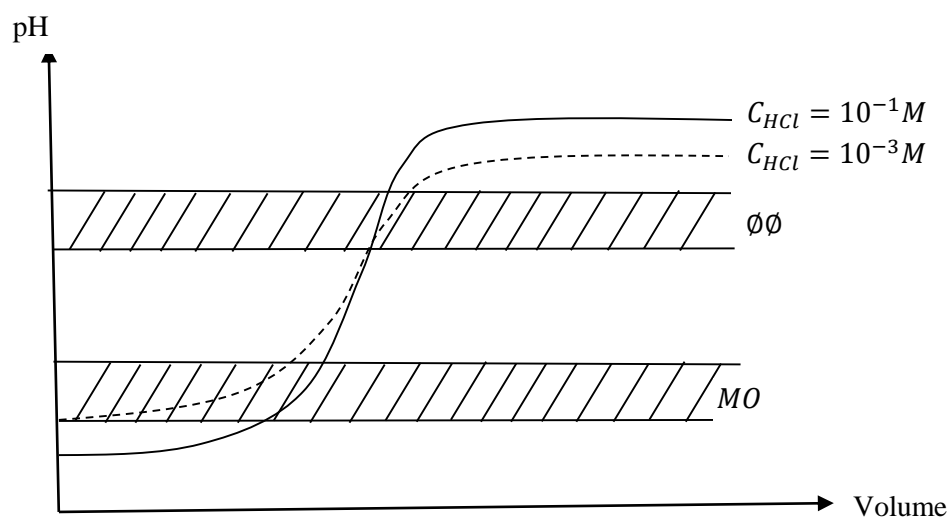
- sa zone de virage doit contenir le pH_{eq} à l'équivalence.
- il doit être utilisé en petite quantité (juste assez pour observer sa coloration) pour ne pas fausser le titrage.

13.4. Choix de l'indicateur

Pour chaque titrage, on ne peut utiliser que les indicateurs dont la zone de virage se trouve entre les limites du saut de pH de la courbe de titrage, ce qui implique un $\text{pK}_{\text{a ind}}$ proche voire incluant le pH_{eq} .

13.5. Effet de dilution

Si l'on part d'une solution d'acide HCl (10^{-3} M) que l'on titre avec NaOH (10^{-3} M), L'allure de la courbe reste rassemblée à celle à 10^{-1} M mais présentant un saut de pH plus réduit. De ce fait, le choix de l'indicateur pour le dosage des solutions très diluées se restreint. Dans ce cas, le méthyl orange et la phénolphtaléine ne conviennent plus. D'une façon générale, le point d'équivalence se détermine avec une moins bonne précision lorsque la dilution augmente.



14. Titrage acido-basique

14.1. Définitions et techniques

Le titrage d'une solution acide ou basique, également appelé dosage, consiste à déterminer expérimentalement la quantité de matière d'acide ou de base présente dans une solution. Le plus souvent, on cherche à déterminer la molarité initiale de cette solution, parfois désignée par le terme de titre, qui correspond à sa concentration.

La réaction acido-basique utilisée pour le titrage doit répondre aux critères suivants :

- **Unique**, afin qu'une seule équation relie les quantités de réactifs mis en jeu ;
- **Quasi-totale** (ou **quantitative**) pour assurer la consommation complète d'un des réactifs ;
- **Rapide**, afin que l'équivalence puisse être repérée avec précision dans un temps raisonnable.

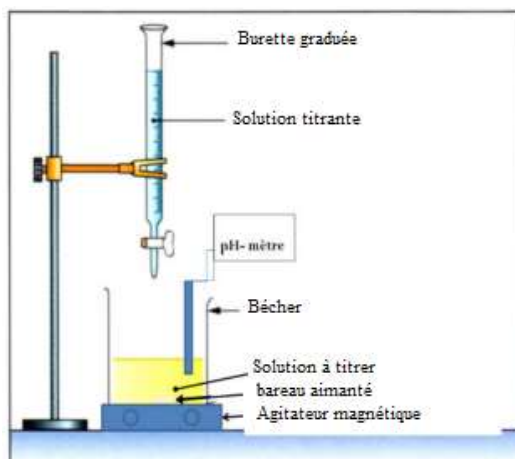
L'**équivalence** correspond au moment où les réactifs ont été introduits dans les proportions stœchiométriques exactes de la réaction. Sa détection repose sur différentes méthodes expérimentales, notamment :

- **Le titrage pH-métrique**: une brusque variation du pH est observée au voisinage du point d'équivalence E. Ce point correspond à un extremum de la dérivée $d\text{pH}/dV$ sur la courbe $\text{pH} = f(V)$;
- **Le titrage colorimétrique**: il repose sur le changement de couleur d'un indicateur acido-basique, adapté à la zone de virage souhaitée ;
- **Le titrage conductimétrique**: il se base sur une variation nette de la conductivité σ de la solution au point d'équivalence, généralement repérable par un point anguleux sur la courbe $\sigma = f(V)$.
(Ce type de dosage ne sera pas abordé dans ce chapitre.)

14.2. Conditions expérimentales du titrage

Le titrage est généralement réalisé à l'aide du matériel suivant :

- Un bécher contenant la solution à doser (souvent l'acide), muni d'un barreau aimanté et d'un agitateur magnétique pour assurer l'homogénéité de la solution pendant l'ajout du titrant ;
- Une burette graduée contenant la solution titrante (souvent la base) ;
- Un pH-mètre, dont l'électrode est plongée dans la solution pour suivre l'évolution du pH en fonction du volume de titrant ajouté.



La **concentration du réactif titrant** doit être connue avec une grande précision. Pour cela, on utilise des **solutions étalons**, dont la concentration est connue exactement.

- Les solutions étalons de **base forte** sont généralement des solutions de **NaOH** ou **KOH** ;
- Les solutions étalons d'**acide fort** sont généralement des solutions de **HCl** ou **HNO₃**.

Le **pH-mètre** permet de mesurer le **pH** de la solution de manière expérimentale. Pour mesurer le pH de la solution, on mesure expérimentalement la différence de potentiel entre l'électrode de mesure, appelée électrode de verre, et une électrode de référence, par exemple l'ECS.

La différence de potentiel mesurée est proportionnelle au pH: $E = \text{constante} - 0,059 \text{ pH}$ (à 25°C).

L'électrode de mesure est fragile, car son extrémité est constituée d'une fine membrane de verre sensible à l'activité des protons. L'intérieur de cette électrode contient une électrode interne Ag/AgCl plongée dans une solution d'acide fort (HCl) de concentration constante et du KCl à 1 mol.L⁻¹.

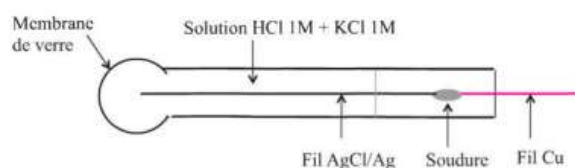
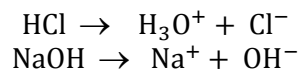


Schéma illustratif d'une électrode de verre

Avant chaque série de mesures, le pH-mètre doit être étalonné à l'aide de solutions tampons étalons (généralement deux ou trois), afin d'établir une correspondance exacte entre le potentiel mesuré et le pH.

14.3. Titrage d'un acide fort par une base forte

Exemple du dosage de HCl par NaOH



Une solution d'acide fort suffisamment concentrée contient une concentration en ions hydronium égale à la concentration en acide, celle provenant de l'autodissociation de l'eau étant négligeable. Les ions Na⁺ et Cl⁻ sont indifférents. L'équation de réaction du dosage d'un acide fort par une base forte est :



$K > 10^4$, on peut donc considérer que la réaction est totale (quantitative).

Considérons un volume V_a (L) d'acide fort de concentration C_a (mol/L) à doser par une base forte de concentration C_b (mol/L). La variation du pH serait en fonction du volume de NaOH versé, $\text{pH} = f(V)$. Notons V_{eq} le volume équivalent.

Il s'agit d'un monoacide et d'une monobase ; $C_a = N_a$ et $C_b = N_b$.

À l'équivalence, le nombre de moles de base titrante est égal au nombre de moles d'acide présent initialement :

$$\begin{aligned} n_{\text{acide initial}} &= n_{\text{base versée}} \\ n_{\text{i}(\text{H}_3\text{O}^+)} &= n_{\text{(OH}^-)} \text{ ajouté à l'équivalence} \end{aligned}$$

$$\text{soit } N_a V_a = N_b V_b \text{ éq}$$

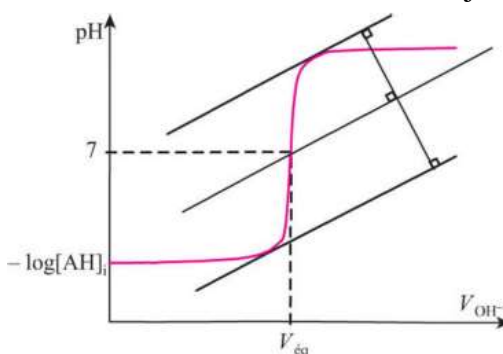
$$\text{d'où : } N_a = \frac{N_b V_b \text{ éq}}{V_a}$$

On cherche à déterminer le pH de la solution en fonction de V.

Tableau d'avancement de la réaction (en nombre de moles)

	$\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^- \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$	pH
État initial	$n_{\text{H}_3\text{O}^+}$	$-\log[\text{H}_3\text{O}^+]_i$
Avant équivalence	$n_{\text{H}_3\text{O}^+} - n_{\text{OH}^-} \quad \varepsilon$	$-\log[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}$
À l'équivalence	$\varepsilon \quad \varepsilon$	pH = 7
Après l'équivalence	$n_{\text{OH}^-} - n_{\text{H}_3\text{O}^+}$	pH = 14 + $\log[\text{OH}^-]_{\text{éq excès}}$

On peut ainsi représenter le pH en fonction du volume de la base ajoutée.



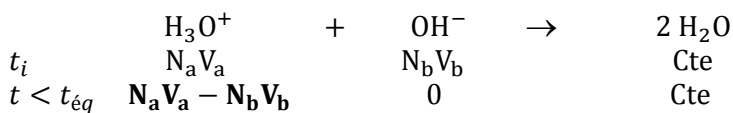
Allure de la courbe de dosage d'un acide fort par une base forte, suivie par un pH-mètre.

- $V = 0$. Avant l'addition de NaOH

Solution d'acide fort : **pH = - log C_a = - log N_a**

- $V < V_{\text{éq}}$. Avant le point d'équivalence ($n_a > n_b$).

Le milieu est acide : le pH de la solution est faible et contrôlé par la quantité de H_3O^+ n'ayant pas totalement réagi.



$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{n_a - n_b}{V_t} = \frac{n_a - n_b}{V_a + V_b} = \frac{N_a V_a - N_b V_b}{V_a + V_b}$$

$$\text{pH} = -\log\left(\frac{N_a V_a - N_b V_b}{V_a + V_b}\right)$$

- $V = V_{\text{éq}}$. Au point d'équivalence ($n_b = n_a$).

Le point d'équivalence s'appelle aussi la neutralité. Au point d'équivalence, tous les ions H_3O^+ libérés par l'acide sont captés par la base et le pH de la solution vaut alors 7, le milieu est neutre.

$$N_a V_a = N_b V_b \text{ éq}$$



t_i	$N_a V_a$	$N_b V_b$	Cte
$t = t_{\text{eq}}$	0	0	Cte

Toutefois, l'équilibre de dissociation ionique de l'eau répond à la loi d'action de masse.

$$K_e = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14} ; \quad \text{or} \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7} \text{ M}$$

$$\text{pH} = 7$$

• $V > V_{\text{eq}}$. Après le point d'équivalence ($n_b > n_a$).

Le milieu devient basique du fait de l'ajout de base forte en excès.

	H_3O^+	+	OH^-	\rightarrow	$2 \text{H}_2\text{O}$
t_i	$N_a V_a$		$N_b V_b$		Cte
$t > t_{\text{eq}}$	0		$N_b V_b - N_a V_a$		Cte

$$[\text{OH}^-] = \frac{n_b - n_a}{V_t} = \frac{N_b V_b - N_a V_a}{V_a + V_b}$$

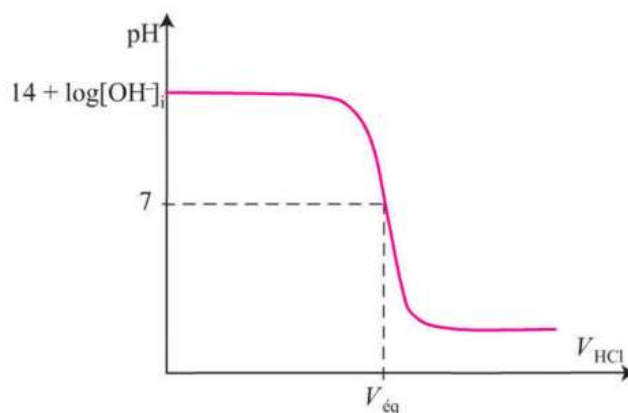
$$\text{pH} = 14 + \log \frac{N_b V_b - N_a V_a}{V_a + V_b}$$

✍ Choix de l'indicateur: au voisinage du point d'équivalence, le pH varie brusquement: on observe un saut de pH du fait de la forte diminution de la concentration en H_3O^+ . Par conséquent tout indicateur virant entre les limites du saut de pH de la courbe de titrage conviendra parfaitement.

✍ La détermination de l'équivalence sur la courbe de dosage pH-métrique est faite graphiquement, comme représentée sur la figure précédente. Elle consiste à tracer deux tangentes parallèles à la courbe. On trace ensuite une droite perpendiculaire à ces deux tangentes puis, la médiatrice de cette droite : l'intersection de la médiatrice avec la courbe de dosage donne accès au volume équivalent (V_{eq}). La dérivée de la courbe de dosage permet aussi de déterminer le point équivalent du dosage car elle présente un maximum pour V_{eq} .

✍ Lors de titrage d'une base forte par un acide fort, on retrouve la courbe précédente **mais inversée** et les mêmes indicateurs colorés sont utilisés.

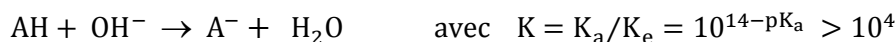
Des calculs tout à fait similaires permettent de déterminer le pH au cours du dosage. On obtient le graphe :



Allure de la courbe de dosage d'une base forte par un acide fort, suivie par un pH-mètre.

14.2. Titrage d'un acide faible par une base forte

Le dosage d'une solution inconnue d'acide faible AH est obtenu par ajout de base forte à la solution. La réaction de dosage est la suivante :

**Tableau d'avancement de la réaction de dosage d'un acide faible par une base forte**

	AH + OH ⁻ → A ⁻ + H ₂ O	pH
État initial	n _{AH}	$\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{pK}_a - \log[\text{AH}])$
Avant équivalence	n _{AH} - n _{OH⁻} ε n _{OH⁻}	$\text{pH} = \text{pK}_a + \log[A^-]_{\text{éq}}/[AH]_{\text{éq}}$
À la demi-équivalence	n _{AH} /2 ε n _{AH} /2	$\text{pH} = \text{pK}_a$
À l'équivalence	ε ε n _{AH}	$\text{pH} = 1/2(14 + \text{pK}_a + \log[A^-]_{\text{éq}})$
Après l'équivalence (OH⁻ en excès)	n _{OH⁻} - n _{AH} n _{AH}	$\text{pH} = 14 + \log[OH^-]_{\text{éq}}$

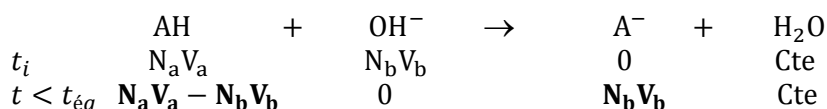
• V = 0. Avant l'addition de NaOH

Initialement, pour un acide peu dissocié :

$$\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{pK}_a - \log C_a) \quad \text{avec} \quad C_a = N_a$$

• V < V_{éq}. Avant le point d'équivalence (n_a > n_b).

La solution contient à la fois l'acide faible et sa base conjuguée (solution tampon). Le pH est donc calculé à partir de la relation de Henderson-Hasselbach.

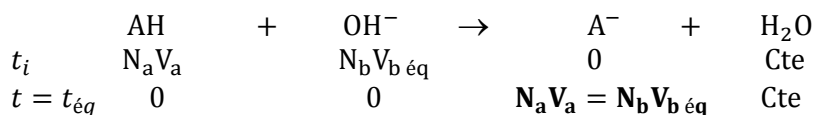


$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[A^-]}{[AH]} \quad \text{d'où} \quad \text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{N_b V_b}{N_a V_a - N_b V_b}$$

• V = V_{éq}. Au point d'équivalence (n_b = n_a).

$$N_a V_a = N_b V_{b \text{ éq}}$$

Tous les ions H₃O⁺ libérés par l'acide sont captés par la base. La solution contient majoritairement la base conjuguée A⁻, le pH est calculé en utilisant la relation approchée pour d'une solution de base faible.

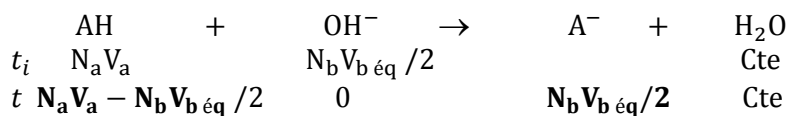


$$\text{pOH} = \frac{1}{2}(\text{pK}_b - \log[A^-])$$

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2}(\text{pK}_a + \log[A^-])$$

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2}(\text{pK}_a + \log \frac{N_a V_a}{V_a + V_{b \text{ éq}}})$$

Remarque : Le point de demi-équivalence correspond à la salification de la moitié de la quantité initiale de l'acide $V_b = V_{\text{eq}}/2$



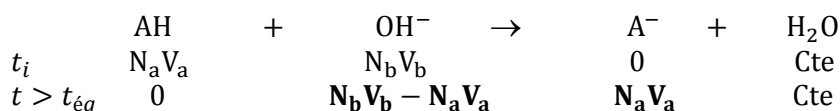
Sachant que $N_a V_a = N_b V_{b \text{ eq}}$

On peut aussi écrire en fonction de V_{eq} :

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{N_b V_{b \text{ eq}}/2}{N_b V_{b \text{ eq}} - N_b V_{b \text{ eq}}/2} \quad \text{d'où} \quad \text{pH} = \text{pK}_a$$

• $V > V_{\text{eq}}$. Après le point d'équivalence ($n_b > n_a$).

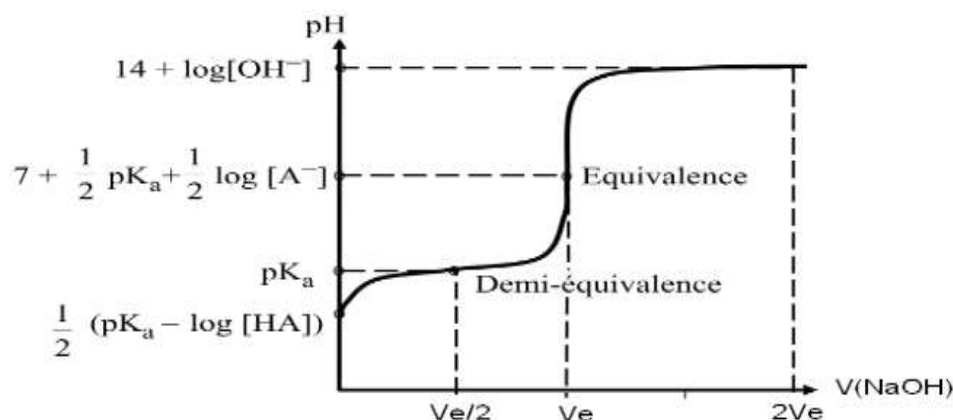
La solution contient un excès de base forte titrante OH^- et la base conjuguée A^- . La base forte impose alors le pH de la solution.



$$\text{pH} = 14 + \log \frac{N_b V_b - N_a V_a}{V_a + V_b}$$

✍ Le choix des indicateurs colorés est plus limité. On devra utiliser des indicateurs virant en milieu basique comme la Phénolphthaléine [8,2 – 10].

✍ Si on mesure l'évolution du pH à l'aide d'un pH-mètre, on obtient la courbe ci-dessous.



Allure de la courbe de titrage d'un acide faible par une base forte

On distingue 4 zones :

1. un petit saut de pH
2. accroissement faible et quasi linéaire
3. grand saut de pH (mais moins important que pour acide fort / base forte)
4. le pH augmente peu

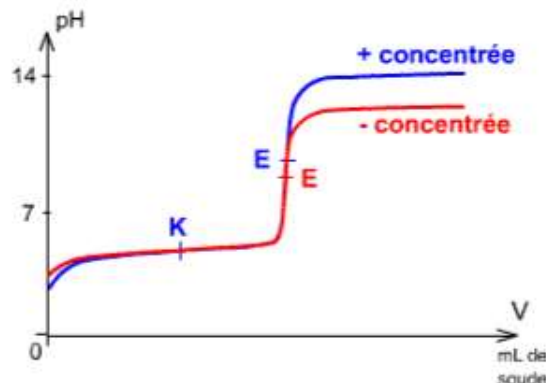
Equivalence : C'est le point d'inflexion du grand saut de pH (zone "3"). Alors que pour le dosage acide fort / base forte le pH était de 7, cette fois, le pH est supérieur à 7. On a une solution de base faible.

Demi-équivalence : C'est le point d'inflexion de la zone "2", lorsque le pH croît presque linéairement. C'est le moment où la moitié des molécules d'acide HA ont réagi avec la soude pour donner la base conjuguée A^- correspondante. On a donc $[HA] = [A^-]$;

La zone "2" (où le pH varie peu) est appelée solution tampon.

Influence de la concentration

Lorsque l'on modifie les concentrations des solutions d'acide ou de base, les courbes de pH obtenues ont la même allure.



Le pH de la demi-équivalence est toujours égal au pK_a et le pH à l'équivalence est supérieur à 7.

La modification de concentration influe sur :

- le pH de départ : le pH initial est plus faible si la solution d'acide est plus concentrée.
- le saut de pH à l'équivalence : il est plus fort si la concentration est plus élevée

Plus la solution est diluée, plus le pH de l'équivalence se rapproche de 7.

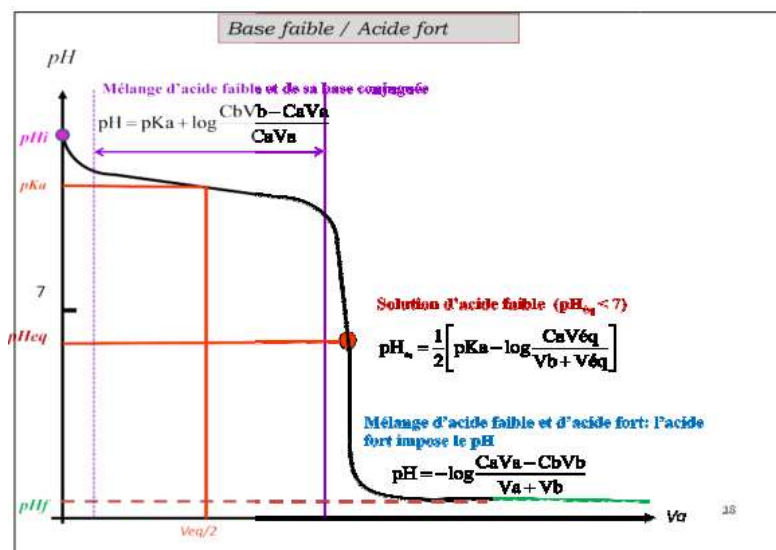
Influence de la force de l'acide faible

Plus le pK_a d'un couple est faible, plus l'acide de ce couple est fort et plus le pH initial de la solution est faible. Ainsi, le saut de pH à l'équivalence est plus important si l'acide possède un pK_a faible.

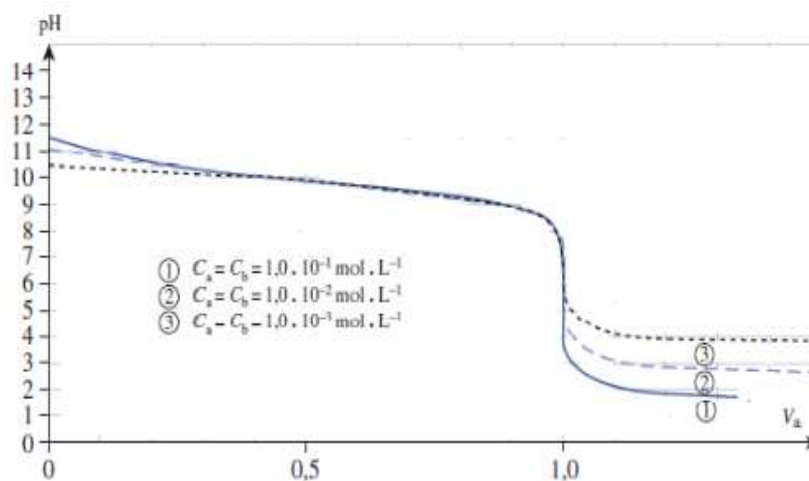
14.3. Titrage d'une base faible par un acide fort

Tableau d'avancement de la réaction de dosage d'une base faible par un acide fort

	$B + H_3O^+ \rightarrow BH^+ + H_2O$			pH
État initial	n_B			$7 + \frac{1}{2}(pK_a + \log[B])$
Avant équivalence (x mol de OH^- ajoutées)	$n_B - n_{H_3O^+}$	ε	$n_{H_3O^+}$	$pH = pK_a + \log([B]_{\text{éq}}/[BH^+]_{\text{éq}})$
A la demi-équivalence	$n_B/2$	ε	$n_B/2$	$pH = pK_a$
À l'équivalence	ε	ε	n_B	$pH = \frac{1}{2}(pK_a - \log[BH^+]_{\text{éq}})$
Après l'équivalence	$n_{H_3O^+} - n_B$		n_B	$pH = -\log[H_3O^+]_{\text{éq excès}}$



En utilisant les analogies présentées au paragraphe 14.2, il est possible de traiter les titrages base faible par acide fort de la même façon que les titrages acide faible par base Forte (Figure ci-dessous).



Chapitre III : Réactions de précipitation

1. Solubilité et produit de solubilité des électrolytes peu solubles

Pour de nombreuses substances solides mises en solution dans un volume défini de solvant (tel que l'eau), il existe à une température donnée une limite de solubilité, au-delà de laquelle la substance ne peut plus être dissoute; c'est la solubilité maximale.

1.1. Solubilité

- La solubilité (notée s) d'un électrolyte dans l'eau pure est la quantité maximale de cet électrolyte que l'on peut dissoudre dans un litre de solution aqueuse à une température donnée.

La solubilité peut s'exprimer en :

- nombre de moles de soluté dissoutes dans un litre de solution (mol/L),
- gramme de soluté par litre de solution (g/L).

Exemples:

NaCl : $s_{\text{NaCl}} \approx 6 \text{ mol/L} = 352 \text{ g/L}$ à 25°C ; NaCl est dit composé très soluble.

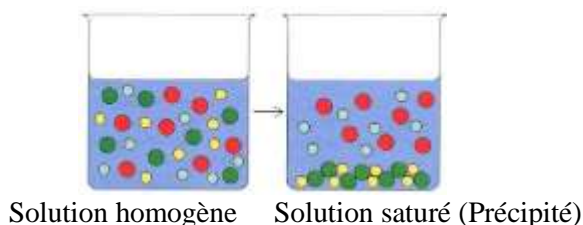
AgCl : $s_{\text{AgCl}} \approx 10^{-5} \text{ mol/L} = 1,4 \text{ mg/L}$ à 25°C ; AgCl est dit composé très peu soluble.

On considère une espèce chimique : très peu soluble quand $s < 10^{-2} \text{ M}$.

moyennement soluble quand $10^{-2} \text{ M} < s < 10^{-1} \text{ M}$

soluble quand $s > 10^{-1} \text{ M}$.

- La solubilité est atteinte quand on ne peut plus dissoudre de solide, le solide coexiste alors avec ses ions en solution, la solution est dite **saturée** et le solide non dissous et appelé **précipité**.



Règles de solubilité des sels

Les règles de solubilité qui permettent de prévoir si un composé est soluble ou insoluble sont:

1. Les sels de lithium (Li^+), de sodium (Na^+), de potassium (K^+) et d'ammonium (NH_4^+) sont solubles.
2. Les nitrates (NO_3^-), les acétates (CH_3COO^-), les chlorates (ClO_3^-) et les perchlorates (ClO_4^-) sont solubles.
- 3- Les sels d'argent (Ag^+), de plomb (Pb^{2+}) et mercure (Hg_2^{2+}) sont insolubles.
- 4- Les chlorures (Cl^-), les bromures (Br^-) et les iodures (I^-) sont solubles.
- 5- Les carbonates (CO_3^{2-}), les phosphates (PO_4^{3-}), les sulfures (S^{2-}), les oxydes (O^{2-}) et les hydroxydes (OH^-) sont insolubles.
- 6- Les sulfates sont solubles sauf les sulfates de calcium CaSO_4 , de baryum BaSO_4 et de strontium (SrSO_4).

Remarque: Ces règles de solubilité doivent être appliquées selon l'ordre où elles sont énoncées

Exemple: Prédire la solubilité dans l'eau des composés suivants:

Composé	Solubilité
CaCl ₂	soluble
Pb(NO ₃) ₂	soluble
PbSO ₄	insoluble
Na ₂ CO ₃	soluble
Ba(NO ₃) ₂	soluble
(NH ₄) ₂ SO ₄	soluble
CaSO ₄	insoluble
CaCO ₃	insoluble
(NH ₄) ₂ CO ₃	soluble
BaSO ₄	insoluble

1.2. Produit de solubilité

Lorsqu' on essaie de dissoudre des électrolytes très peu solubles dans l'eau, ils satureront rapidement la solution. La partie soluble et la partie insoluble forment un équilibre hétérogène. Cet équilibre comprend deux équilibres successifs : $ML_{(s)} \rightleftharpoons ML_{(dissous)}$ et $ML_{(s)} \rightleftharpoons M^+_{(aq)} + L^-_{(aq)}$

Exemple : $AgCl_{(s)} \rightleftharpoons AgCl$ et $AgCl \rightleftharpoons Ag^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$

L'activité de $ML_{(s)}$ étant égale à 1, l'application de la loi d'action de masse à ces deux équilibres donne :

- pour le premier : $[ML] = S_0 = cte$ (à température donnée la quantité de ML dissous reste constante en présence ML_{solide}). S_0 étant alors la solubilité intrinsèque de ML

- pour le second : K_d étant la constante de dissociation de l'électrolyte.

$$K_d = \frac{[M^+][L^-]}{[ML]}$$

Des relations précédentes on tire : $[M^+][L^-] = K_d S_0 = K_s$

K_s est par définition le produit de solubilité de ML. K_d et s_0 étant généralement petits.

Pour des raisons de commodité, on utilise souvent l'opérateur p: $pK_s = -\log K_s$

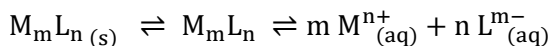
Dans le cas de AgCl on a, ainsi, $pK_s = 9,72$.

En générale: pour un électrolyte M_mL_n peu soluble en solution saturée, on a :

Un excès de M_mL_n solide;

Une faible quantité de M_mL_n dissous;

Les ions M^{n+} et L^{m-} solvatés.



n et m sont les charges positive et négative d'une façon générale de M et de L respectivement.

La relation du produit de solubilité s'écrit :

$$K_s = [M^{n+}]^m \times [L^{m-}]^n$$

Remarque 1 : le produit de solubilité d'un solide est sans dimension et dépend de la température.

Remarque 2 : les produits de solubilité ont des valeurs faibles, souvent exprimées sous la forme 10^{-x} , ce qui justifie l'emploi fréquent du pK_s . $pK_s = -\log K_s$ donc $K_s = 10^{-pK_s}$

Remarque 3 : pour utiliser le modèle du produit de solubilité, il ne faut pas utiliser de solutions trop concentrées! Dans le cas contraire, il faut remplacer les concentrations molaires par les activités des ions.

Exemple :

- Pour $Ag_2CrO_4(s) \rightleftharpoons 2 Ag^+_{(aq)} + CrO_4^{2-}_{(aq)}$
 $K_s = [Ag^+]^2 \times [CrO_4^{2-}] = 10^{-11,8}$
- Pour $HgI_2(s) \rightleftharpoons Hg^{2+}_{(aq)} + 2 I^-_{(aq)}$
 $K_s = [Hg^{2+}] \times [I^-]^2 = 10^{-28,3}$
- Pour $Ag_3PO_4(s) \rightleftharpoons 3 Ag^+_{(aq)} + PO_4^{3-}_{(aq)}$
 $K_s = [Ag^+]^3 \times [PO_4^{3-}] = 1,3 \cdot 10^{-20}$

1.3. Relation entre le produit de solubilité K_s et la solubilité S dans l'eau pure

Dans un litre d'eau pure, on introduit x mol du solide ionique $M_mL_n(s)$. Soit S la solubilité du solide. On peut établir le tableau de concentrations qui suit :

	$M_mL_n(s)$	\rightleftharpoons	$m M^{n+}_{(aq)}$	$+ n L^{m-}_{(aq)}$
$t=0$	excès		0	0
t_{eq}	(excès - s)		($m s$)	($n s$)

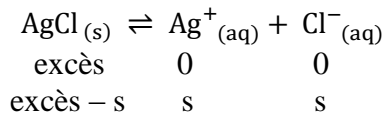
Les concentrations molaires des ions s'écrivent : $[M^{n+}] = m s$ et $[L^{m-}] = n s$

Le produit de solubilité s'écrit alors : $K_s = [M^{n+}]^m \times [L^{m-}]^n = (m s)^m \times (n s)^n$

$$K_s = m^m \times n^n \times s^{m+n} \Rightarrow s = \left(\frac{K_s}{m^m \times n^n} \right)^{1/(m+n)} \quad \text{ou} \quad s = \sqrt[m+n]{\frac{K_s}{m^m \times n^n}}$$

Exemple 1 :

Calcul de la solubilité d'AgCl dans l'eau pure sachant que $K_s = 2 \cdot 10^{-10}$.



$$K_s = [Ag^+]_{eq} [Cl^-]_{eq} = s^2 \Rightarrow s = (K_s)^{1/2} = 1,4 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L.}$$

Pour les halogénures :

$$AgCl : K_s = 2 \cdot 10^{-10} \Rightarrow s(AgCl) = 1,4 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$$

$$AgBr : K_s = 5,25 \cdot 10^{-13} \Rightarrow s(AgBr) = 7,25 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L}$$

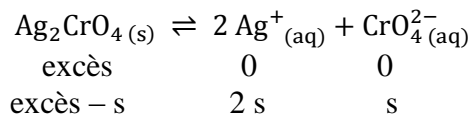
$$AgI : K_s = 10^{-16} \Rightarrow s(AgI) = 10^{-8} \text{ mol/L.}$$

Conclusion : Plus le composé est « insoluble », plus K_s est faible, plus la valeur de pK_s est élevée. Mais ceci n'est vrai que si les composés sont de même type. En effet, la relation $S = f(K_s)$ est liée à la structure du sel : pour tous les composés de type AB, $K_s = S^2$; pour tous les composés de type AB_2 , $K_s = 4 S^3$; pour tous les composés de type AB_3 , $K_s = 27 S^4$.

On ne peut prédire l'ordre relatif des solubilités S dans l'eau pure à la vue du K_s que pour des sels de même type

Exemple 2 :

Calcul de la solubilité d' $Ag_2CrO_4(s)$ dans l'eau pure sachant que $K_s = 10^{-12}$.

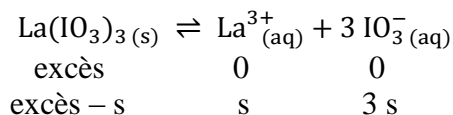


$$K_s = [Ag^+]_{eq}^2 [CrO_4^{2-}]_{eq} = (2s)^2 \times (s)^1 = 4s^3 \Rightarrow s = \sqrt[3]{\frac{K_s}{4}} = 6,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$$

Donc :

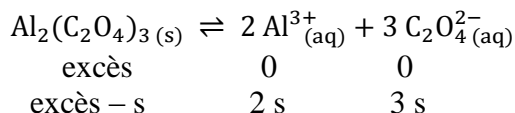
$s(Ag_2CrO_4) = 6,3 \cdot 10^{-5} \text{ M} > s(AgCl) = 1,4 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ malgré que $K_s(Ag_2CrO_4) = 10^{-12} < K_s(AgCl) = 2 \cdot 10^{-10}$.

Exemple 3 :



$$K_s = [La^{3+}]_{eq} [IO_3^-]_{eq}^3 = (s)^1 \times (3s)^3 = 27s^4 \Rightarrow s = \sqrt[4]{\frac{K_s}{27}}$$

Exemple 4 :



$$K_s = [Al^{3+}]_{eq}^2 [C_2O_4^{2-}]_{eq}^3 = (2s)^2 \times (3s)^3 = 108s^5 \Rightarrow s = \sqrt[5]{\frac{K_s}{108}} = 6,2 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L}$$

1.4. Règles de Précipitation

Soit l'équilibre : $M_m L_n(s) \rightleftharpoons m M^{n+}_{(aq)} + n L^{m-}_{(aq)}$

La comparaison du produit ionique $Pi = [M^{n+}]^m \cdot [L^{m-}]^n$ et K_s permet de savoir s'il y a précipitation ou non :

1^{er} cas : $Pi = [M^{n+}]^m \times [L^{m-}]^n < K_s$; le seuil de solubilité n'est pas atteint (solution insaturée); pas de précipitation.

2^{ème} cas : $Pi = [M^{n+}]^m \times [L^{m-}]^n = K_s$; l'équilibre est établi : début d'apparition du solide (solution saturée).

3^{ème} cas : $Pi = [M^{n+}]^m \times [L^{m-}]^n > K_s$; le système évolue dans le sens de la précipitation : l'excès d'ions forme le solide (solution sursaturée).

Le produit ionique $P_i = [M^{n+}]^m \cdot [L^{m-}]^n$ est une expression identique au K_s mais pour laquelle on prend les concentrations des éléments dans la solution.

Exemple :

On mélange 10 mL de solution de sulfate de sodium Na_2SO_4 et 10 mL de solution de nitrate d'argent AgNO_3 , toutes les deux à la concentration $C = 8 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$.

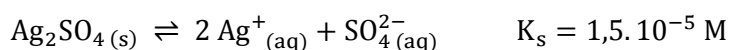
Observe-t-on un précipité de sulfate d'argent ? $K_s (\text{Ag}_2\text{SO}_4) = 1,5 \cdot 10^{-5}$.

Corrigé :

Les concentrations introduites des ions argent et sulfate en tenant compte de la dilution, mais avant toute éventuelle réaction, valent :

$$[\text{Ag}^+] = [\text{SO}_4^{2-}] = \frac{C}{2} = \frac{8 \cdot 10^{-2} \times 10}{10 + 10} = 4 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

S'il y a une précipitation, le système est le siège de l'équilibre :



Le précipité se forme si le produit ionique $P_i: [\text{Ag}^+]^2 \times [\text{SO}_4^{2-}] \geq K_s$

$$[\text{Ag}^+]^2 \times [\text{SO}_4^{2-}] = (4 \cdot 10^{-2})^2 \times (4 \cdot 10^{-2}) = 6,4 \cdot 10^{-5} > K_s$$

Donc le précipité Ag_2SO_4 se forme.

1.5. Domaine d'existence du précipité

Si l'on se place à la limite de précipitation (le précipité apparaît) on a $[M^{n+}] \approx C_i$.

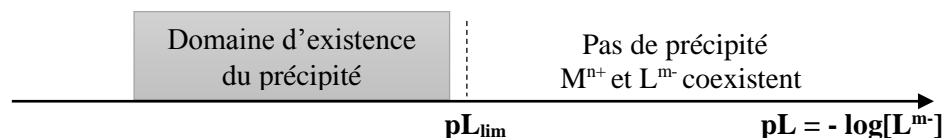
On a donc : $C_i^m [L^{m-}]^n \approx K_s$; on en tire : $[L^{m-}]_{\text{lim}}^n = K_s / C_i^m$; Avec $[L^{m-}]_{\text{lim}}^n$ = concentration limite de L.

Passons aux logarithmes : $-n \log [L^{m-}]_{\text{lim}} = -\log K_s + m \log C_i$

Si on pose : $pL_{\text{lim}} = -\log [L^{m-}]_{\text{lim}}$, il vient :

$$pL_{\text{lim}} = \frac{1}{n} (pK_s + m \log C_i)$$

Le domaine d'existence du précipité s'obtient alors le long d'un axe croissant en $pL = -\log [L^{m-}]$



Exemple 1 : diagramme d'existence du précipité AgI

A une solution de nitrate d'argent AgNO_3 0,1 M, on ajoute, sans variation de volume, une solution concentrée d'iodure de potassium KI. Déterminer la valeur de pI pour laquelle il y a précipitation de AgI. Tracer le diagramme d'existence du sel AgI en fonction de pI.

Données : $pK_s (\text{Ag}_2\text{SO}_4) = 16,2$; $pI = -\log [I^-]$.

Corrigé :

$$[\text{Ag}^+] = [\text{NO}_3^-] = 0,1 \text{ M}$$

Il y a précipitation de AgI lorsque $P_i = [\text{Ag}^+] \times [\text{I}^-] > K_s$

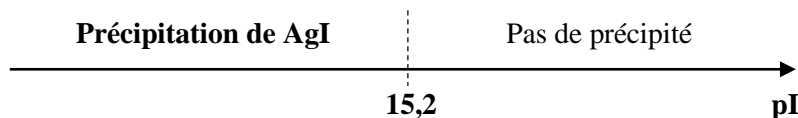
$$\Rightarrow [\text{I}^-] > \frac{K_s}{[\text{Ag}^+]} \quad \Rightarrow \log [\text{I}^-] > \log K_s - \log [\text{Ag}^+]$$

$$\Rightarrow -\log [\text{I}^-] < -\log K_s + \log [\text{Ag}^+] \quad \Rightarrow pI < pK_s + \log C_0$$

Pour une solution de AgNO_3 de concentration 0,1 M : $\text{pI} < 16,2 + \log 0,1 = 15,2$

Afin d'obtenir un précipité de AgI à partir de la solution de AgNO_3 0,1 M, il faut que $\text{pI} < 15,2$

Diagramme d'existence du précipité AgI :



Exemple 2 : diagramme d'existence du précipité $\text{Mg}(\text{OH})_2$

Déterminer le domaine d'existence de l'hydroxyde de magnésium de formule $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (s), en fonction du pOH, dans une solution de concentration initiale en ions magnésium égale à $C = [\text{Mg}^{2+}] = 10^{-2} \text{ mol/L}$.

On donne : $K_s (\text{Mg}(\text{OH})_2 \text{ (s)}) = 10^{-11}$.

Corrigé :



Quand le précipité existe, on a : $K_s = [\text{Mg}^{2+}]_{\text{eq}} [\text{OH}^{-}]_{\text{eq}}^2$

Plaçons-nous à la limite de précipitation (c'est-à-dire quand le précipité commence à apparaître)

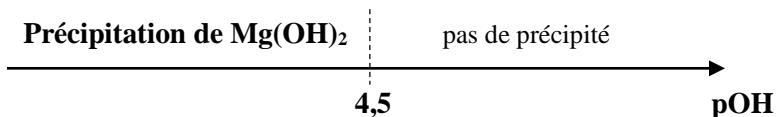
La concentration en ions magnésium est alors voisine de C (la dilution est très faible).

On a donc : $K_s \approx C [\text{OH}^{-}]_{\text{lim}}^2$

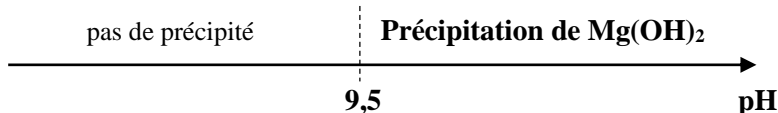
Le précipiter commence à apparaître pour : $\text{p}K_s = -\log C - 2 \log [\text{OH}^{-}]_{\text{lim}}$

Soit : $(\text{pOH})_{\text{lim}} = \frac{1}{2} (\text{p}K_s + \log C)$

Diagramme d'existence du précipité :



Remarque : le domaine d'existence est souvent donné en fonction du pH : $\text{pH} + \text{pOH} = 14$



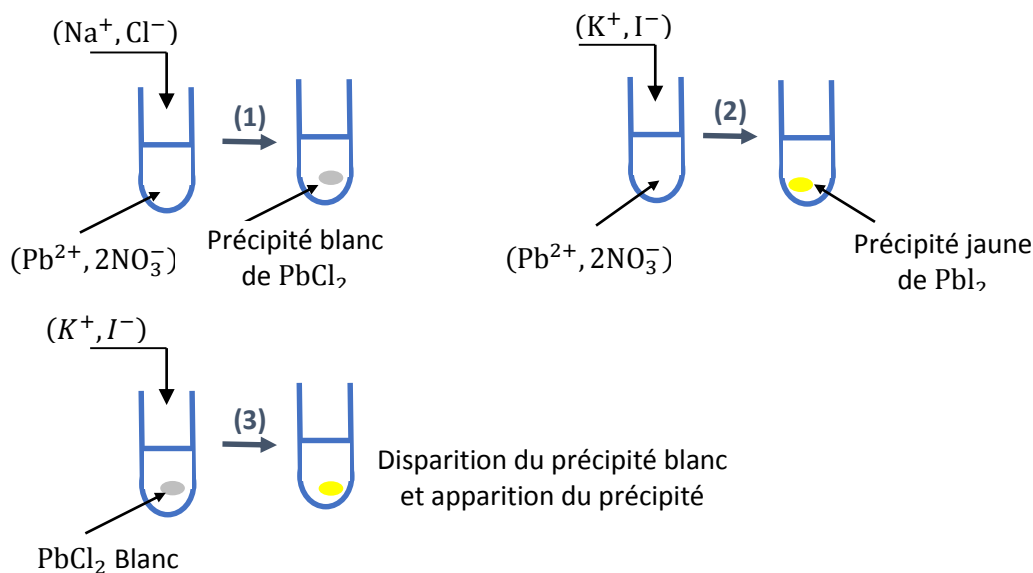
1.6. Précipitation sélective (compétitive; précipitation de deux ou plusieurs ions par un même ion)

Quand on introduit une solution dans un mélange et que deux précipités différents du même cation peuvent se former, le précipité qui se forme le premier est celui pour lequel la condition de précipitation $P_i = K_s$ est vérifiée la première.

Lorsque les deux précipités ont une formule chimique du même type (par exemple AgCl et AgBr), c'est le précipité associé à la plus faible valeur de K_s qui apparaît le premier.

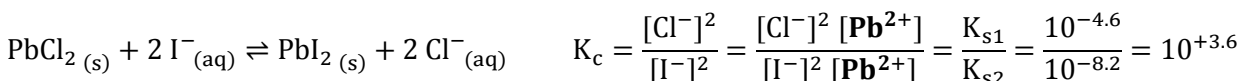
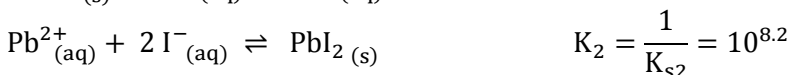
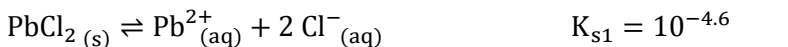
Si l'écart entre K_{s1} et K_{s2} est assez grand (par exemple si les deux produits de solubilité diffèrent d'un facteur supérieur à 100), le second précipité n'apparaît que lorsque la réaction de précipitation du premier est quasiment totale.

Exemple 1: cas de deux précipités correspondant à un même ion échangé.



I^- réagit avec Pb^{2+} et l'équilibre (1) se déplace dans le sens (2) d'où la disparition de PbCl_2 .

L'équilibre bilan :



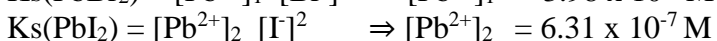
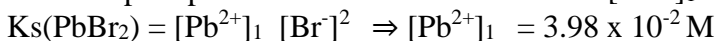
La valeur élevée de K_c justifie l'évolution du contenu du tube à essai de l'expérience (3).

Exemple 2:

Considérons une solution 0,1M de bromure de potassium et 0,1M d'iodure de potassium. On y verse progressivement, sans variation de volume, une solution concentrée de nitrate de plomb. Quel est le sel qui précipite en premier ?

On donne, à 25°C : $K_s(\text{PbBr}_2) = 3.98 \cdot 10^{-4}$; $K_s(\text{PbI}_2) = 6,31 \cdot 10^{-9}$.

Pour connaître le sel qui précipite le premier, il faut calculer les concentrations en Pb^{2+} nécessaire au début de précipitation de chacun des deux sels $[\text{Pb}^{2+}]_1$ et $[\text{Pb}^{2+}]_2$.



$[\text{Pb}^{2+}]_2 < [\text{Pb}^{2+}]_1$: on peut conclure que PbI_2 précipite avant PbBr_2 puisque la concentration en Pb^{2+} nécessaire pour sa précipitation est la plus faible.

Exemple 3:

Comparaison du chlorure d'argent ($pK_s = 9,75$) avec le chromate d'argent ($pK_s = 12$).

Les deux précipités n'ayant pas la même stoechiométrie, $AgCl$ et Ag_2CrO_4 , on ne peut comparer leurs pK_s directement. La réaction de compétition des deux précipités s'écrit :

$$Ag_2CrO_4(s) + 2 Cl^-_{(aq)} \rightleftharpoons 2AgCl(s) + CrO_4^{2-}_{(aq)} \quad K_c = \frac{[CrO_4^{2-}]}{[Cl^-]^2} = \frac{[CrO_4^{2-}][Ag^+]^2}{[Cl^-]^2 [Ag^+]^2} = \frac{K_s(Ag_2CrO_4)}{K_s(AgCl)^2}$$

$$K_c = \frac{10^{-12}}{(10^{-9.75})^2} = 10^{+7.5}$$

La constante de la réaction étant grande, l'équilibre est fortement déplacé dans le sens de la formation d' $AgCl$. L'ajout d'ion chlorure dans une solution saturée de chromate d'argent entraîne la dissolution de ce solide avec la formation préférentielle du chlorure d'argent.

On peut aussi raisonner en comparant leurs solubilités :

Pour $AgCl$ $S = [Ag^+] = [Cl^-] = \sqrt{K_s} = 1.33 \times 10^{-5} M$

Pour Ag_2CrO_4 $S = [CrO_4^{2-}] = \frac{[Ag^+]}{2} = \sqrt[3]{\frac{K_s}{4}} = 6.30 \times 10^{-5} M$

La solubilité du chromate d'argent est supérieure à celle du chlorure d'argent. C'est le sel le moins soluble qui précipite $\Rightarrow AgCl$ qui précipite

2. Facteurs influençant la solubilité des sels peu solubles**2.1. Effet de la température sur la solubilité**

La solubilité d'un composé dépend de la valeur du produit de solubilité K_s du composé et la valeur de K_s , comme toute constante d'équilibre, dépend de la température T selon la loi de Vant'Hoff :



$\Delta_r H^\circ$: est l'énergie (la variation d'enthalpie standard) associée à la réaction de dissolution du sel

$$\frac{d(\ln K_s)}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2},$$

$$\Rightarrow d(\ln K_s) = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2} dT \Rightarrow \int_{K_{s1}}^{K_{s2}} d \ln K_s = \frac{\Delta_r H^\circ}{R} \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T^2}, \quad \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T^n} = -\frac{1}{(n-1)T^{n-1}}$$

$$\Rightarrow \ln K_{s2} - \ln K_{s1} = \frac{\Delta_r H^\circ}{R} \left(-\frac{1}{T_2} + \frac{1}{T_1} \right) \Rightarrow \ln K_{s2} - \ln K_{s1} = -\frac{\Delta_r H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

C'est le signe de l'enthalpie standard de dissolution ($\Delta_r H^\circ$) qui détermine le sens de l'évolution de la solubilité s avec la température T .

- Dans une grande majorité des cas, la dissolution d'un composé ionique est endothermique, l'enthalpie de dissolution est donc positive ($\Delta_r H^\circ > 0$) et le produit de solubilité K_s augmente quand la température augmente. $T^\nearrow : dT > 0 \Rightarrow d \ln K_s > 0 \Rightarrow K_s^\nearrow$ et la solubilité s augmente. Exemples : $CuSO_4$, $PbCl_2$, $NaCl$
- Cependant, il existe des sels dont la réaction de dissolution est exothermique, l'enthalpie de dissolution est donc négative ($\Delta_r H^\circ < 0$) et le produit de solubilité K_s diminue quand la température augmente. $T^\nearrow : dT > 0 \Rightarrow d \ln K_s < 0 \Rightarrow K_s^\searrow$ et la solubilité s diminue. Exemple : le calcaire $CaCO_3$.

Le plus souvent la solubilité d'un composé ionique augmente avec la température.

Exemple

La réaction est exothermique dans le sens (1), si on augmente la température, la réaction va se déplacer dans le sens endothermique \Rightarrow sens (2) et par suite la **solubilité diminue**

2.2. Effet d'ion commun sur la solubilité

La présence dans la solution d'un ion commun, apporté par un autre composé, entraîne la diminution de la solubilité.

Exemple

On se propose de comparer la solubilité de PbI_2 dans l'eau pure et sa solubilité dans une solution contenant des ions iodure I^-

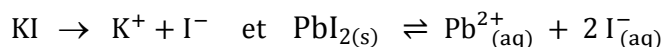


Solubilité dans l'eau pure :

$$s = \left(\frac{K_s}{4} \right)^{1/3}$$

A 25°C $\text{p}K_s = 8,2$; $K_s = 10^{-\text{p}K_s} = 6,31 \cdot 10^{-9}$; $s = 1,17 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$.

• Solubilité dans une solution de concentration $C = 0,1 \text{ M}$ en iodure de potassium KI :

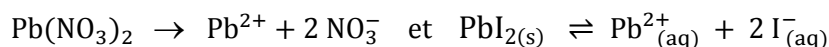


$$[\text{I}^-] = c + 2s' \quad ; \quad K_s = s' (c + 2s')^2$$

On peut faire l'hypothèse que (s') est très faible devant 0,1. On peut alors écrire :

$$K_s = s' (c + 2s')^2 \Rightarrow s' = \left(\frac{K_s}{c^2} \right) ; s' = 6,31 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L}.$$

• Solubilité dans une solution de concentration $C = 0,1 \text{ M}$ en nitrate de plomb $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$:



$$[\text{Pb}^{2+}] = c + s'' \quad ; \quad K_s = (c + s'')(2s'')^2$$

On peut faire l'hypothèse que $(s'' \ll 0,1)$. On peut alors écrire :

$$K_s = (c + s'')(2s'')^2 \Rightarrow s'' = \left(\frac{K_s}{4c} \right)^{1/2} ; s'' = 1,26 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}.$$

Pour négliger la solubilité devant C , il faut que C soit au moins égal à 100 fois cette solubilité.

Vérification des hypothèses de calcul : $s' = 6,31 \cdot 10^{-7} \text{ M} \ll 10^{-1}$ et $s'' = 1,26 \cdot 10^{-4} \ll 10^{-1}$. Il était possible de faire l'approximation.

s' et $s'' < s$: la solubilité a diminué car l'introduction d'un ion intervenant dans l'équilibre déplace celui-ci dans le sens de sa consommation, donc dans le sens de la précipitation.

Remarque : dans le cas contraire, si l'approximation n'est pas justifiée c'est-à-dire si les deux termes sont plus ou moins du même ordre de grandeur, il faut résoudre l'équation du deuxième degré afin de déterminer la solubilité.

La solubilité diminue considérablement en présence d'un ion commun.

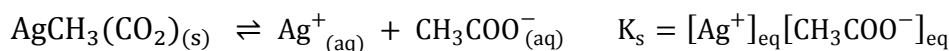
2.3. Effet du pH sur la solubilité

La solubilité des électrolytes qui présentent des propriétés acido-basiques, peut être influencée par le pH du milieu ; c'est par exemple le cas de sels d'acides faibles, le cas des sulfures et des hydroxydes métalliques.

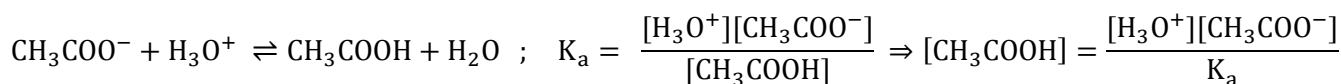
2.3.1 Cas de sels peu soluble dont l'anion est base conjuguée d'un acide faible (sels d'acide faible en milieu acide)

Lorsque le pH de la solution est-elle que la forme anionique L^{m-} n'est pas prédominante, la concentration en ligand L^{m-} libre s'en trouve diminuée. D'après le principe de Le Châtelier, cela a pour effet de déplacer l'équilibre de solubilité dans le sens direct, c'est-à-dire dans le sens de la solubilisation du sel. La solubilité du sel sera donc plus grande à des pH plus faibles. Il est donc possible de solubiliser certains sels en diminuant le pH de la solution.

Exemple 1: cas d'acétate d'argent



$$K_s = S \times [\text{CH}_3\text{COO}^-] \Rightarrow [\text{CH}_3\text{COO}^-] = \frac{K_s}{S}$$



- Dans l'eau pure $[\text{Ag}^+] = [\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{totale}} = S$
- En milieu acide $[\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{totale}} = [\text{CH}_3\text{COO}^-] + [\text{CH}_3\text{COOH}]$

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

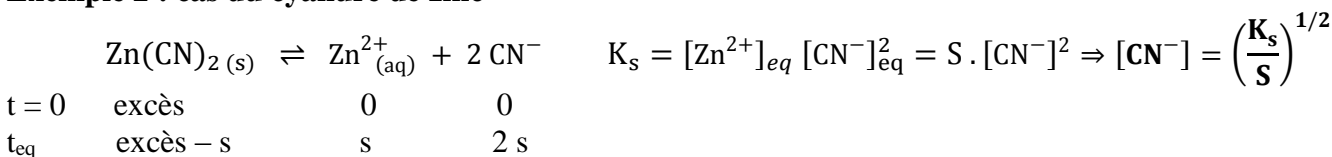
$$[\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{totale}} = [\text{CH}_3\text{COO}^-] \left(1 + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_a} \right)$$

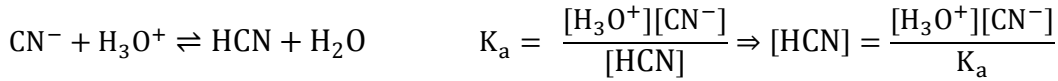
$$S = \frac{K_s}{S} \left(1 + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_a} \right) \Rightarrow S^2 = K_s \left(1 + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_a} \right)$$

$$S = \sqrt{K_s \left(1 + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_a} \right)} \quad \text{soit} \quad S = \sqrt{K_s \left(1 + \frac{10^{-\text{pH}}}{K_a} \right)}$$

S augmente lorsque la concentration en ions $[\text{H}_3\text{O}^+]$ augmente (pH diminue). La solubilité d' AgCH_3COO augmente en milieu acide (au fur et à mesure que l'on ajoute des ions $[\text{H}_3\text{O}^+]$) et diminue en milieu basique.

Exemple 2 : cas du cyanure de zinc





$$\bullet \quad S = [\text{Zn}^{2+}] = \frac{1}{2} [\text{CN}^-]_{\text{totale}} \Rightarrow [\text{CN}^-]_{\text{totale}} = 2S$$

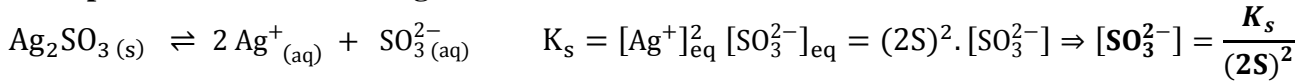
$$\bullet \quad [\text{CN}^-]_{\text{totale}} = [\text{CN}^-] + [\text{HCN}]$$

$$[\text{CN}^-]_{\text{totale}} = [\text{CN}^-] + \frac{[\text{CN}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{K_a} \Rightarrow [\text{CN}^-]_{\text{totale}} = [\text{CN}^-] \left(1 + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_a} \right)$$

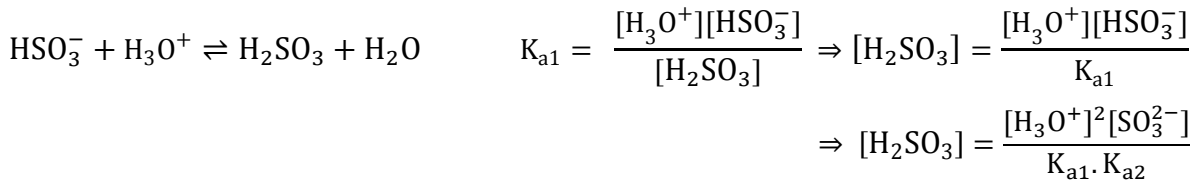
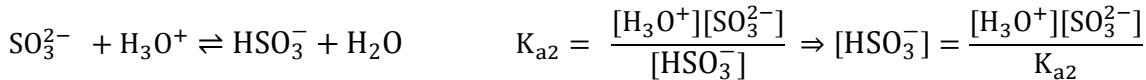
$$2S = \left(\frac{K_s}{S} \right)^{1/2} \left(1 + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_a} \right) \Rightarrow (2S)^2 = \frac{K_s}{S} \left(1 + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_a} \right)^2 \Rightarrow 4S^2 = \frac{K_s}{S} \left(1 + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_a} \right)^2$$

$$\Rightarrow 4S^3 = K_s \left(1 + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_a} \right)^2$$

$$S = \sqrt[3]{\frac{K_s}{4} \left(1 + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_a} \right)^2}$$

Exemple 3: cas du sulfite d'argent

excès	0	0
excès - s	2s	s



$$\bullet \quad \text{Dans l'eau pure} \quad S = \frac{1}{2} [\text{Ag}^+] = [\text{SO}_3^{2-}]_{\text{totale}}$$

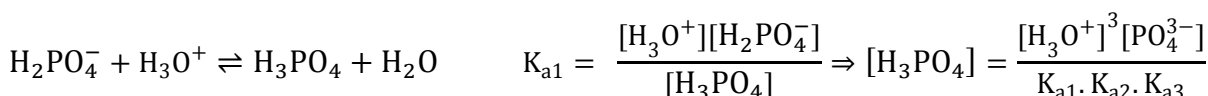
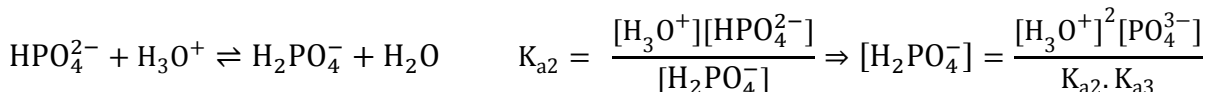
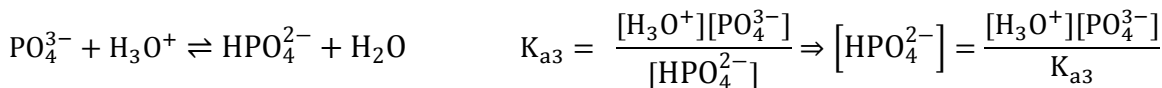
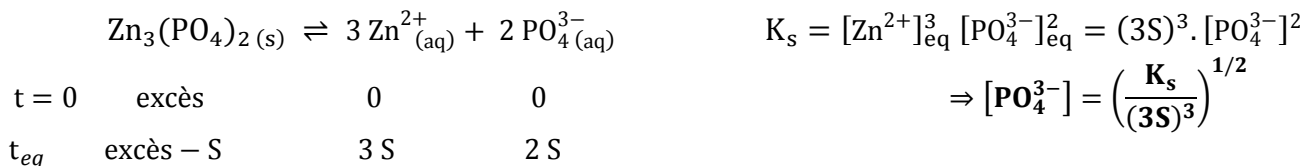
$$\bullet \quad \text{En milieu acide} \quad [\text{SO}_3^{2-}]_{\text{totale}} = [\text{SO}_3^{2-}] + [\text{HSO}_3^-] + [\text{H}_2\text{SO}_3]$$

$$[\text{SO}_3^{2-}]_{\text{totale}} = [\text{SO}_3^{2-}] + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{SO}_3^{2-}]}{K_{a2}} + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2 [\text{SO}_3^{2-}]}{K_{a1} \cdot K_{a2}}$$

$$[\text{SO}_3^{2-}]_{\text{totale}} = [\text{SO}_3^{2-}]_{\text{eq}} \left(1 + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_{a2}} + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{K_{a1} \cdot K_{a2}} \right)$$

$$S = \frac{K_s}{(2S)^2} \left(1 + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_{a2}} + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{K_{a1} \cdot K_{a2}} \right) \Rightarrow 4S^3 = K_s \left(1 + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_{a2}} + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{K_{a1} \cdot K_{a2}} \right)$$

$$S = \sqrt[3]{\frac{K_s}{4} \left(1 + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_{a2}} + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{K_{a1} \cdot K_{a2}} \right)} \quad \text{soit} \quad S = \sqrt[3]{\frac{K_s}{4} \left(1 + \frac{10^{-\text{pH}}}{K_{a2}} + \frac{10^{-2 \text{pH}}}{K_{a1} \cdot K_{a2}} \right)}$$

Exemple 3: cas du Phosphate de zinc

$$\bullet S = \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{3} = \frac{[\text{PO}_4^{3-}]_{\text{totale}}}{2} \Rightarrow [\text{PO}_4^{3-}]_{\text{totale}} = 2 S$$

$$\bullet [\text{PO}_4^{3-}]_{\text{totale}} = [\text{PO}_4^{3-}] + [\text{HPO}_4^{2-}] + [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + [\text{H}_3\text{PO}_4]$$

$$[\text{PO}_4^{3-}]_{\text{totale}} = [\text{PO}_4^{3-}]_{\text{eq}} \left(1 + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_{a3}} + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{K_{a2} \cdot K_{a3}} + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^3}{K_{a1} \cdot K_{a2} \cdot K_{a3}} \right)$$

$$2 S = \left(\frac{K_s}{(3S)^3} \right)^{1/2} \left(1 + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_{a3}} + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{K_{a2} \cdot K_{a3}} + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^3}{K_{a1} \cdot K_{a2} \cdot K_{a3}} \right)$$

$$(2S)^2 = \frac{K_s}{(3S)^3} \left(1 + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_{a3}} + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{K_{a2} \cdot K_{a3}} + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^3}{K_{a1} \cdot K_{a2} \cdot K_{a3}} \right)^2$$

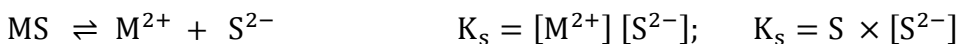
$$4S^2 = \frac{K_s}{27 S^3} \left(1 + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_{a3}} + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{K_{a2} \cdot K_{a3}} + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^3}{K_{a1} \cdot K_{a2} \cdot K_{a3}} \right)^2$$

$$108 S^5 = K_s \left(1 + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_{a3}} + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{K_{a2} \cdot K_{a3}} + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^3}{K_{a1} \cdot K_{a2} \cdot K_{a3}} \right)^2$$

$$\Rightarrow S^5 = \sqrt[5]{\frac{K_s}{108} \times \left(1 + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_{a3}} + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{K_{a2} \cdot K_{a3}} + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^3}{K_{a1} \cdot K_{a2} \cdot K_{a3}} \right)^2}$$

2.3.2. Cas des sulfures métalliques

• **Exemple 1:** Trouver la formule de la solubilité d'un sulfure dans une solution saturée de H_2S (10^{-1} M)



$$S = [\text{M}^{2+}] = [\text{S}^{2-}]_{\text{totale}}$$

$$K_{a1} \cdot K_{a2} = \frac{[\text{S}^{2-}][\text{H}_3\text{O}^+]^2}{[\text{H}_2\text{S}]} \Rightarrow [\text{S}^{2-}] = \frac{K_{a1} \cdot K_{a2} [\text{H}_2\text{S}]}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2} = \frac{10^{-22}}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}$$

Lorsque le pH diminue la concentration $[\text{H}_3\text{O}^+]$ augmente, la concentration en forme S^{2-} diminue.

$$K_s = S \times [\text{S}^{2-}] = S \times \frac{K_{a1} \cdot K_{a2} [\text{H}_2\text{S}]}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2} \Rightarrow S = \frac{K_s [\text{H}_3\text{O}^+]^2}{K_{a1} \cdot K_{a2} [\text{H}_2\text{S}]}$$

$$S = \frac{K_s [\text{H}_3\text{O}^+]^2}{10^{-22}}$$

$$-\log S = \text{p}K_s + 2 \text{pH} - 22$$

• De très nombreux cations métalliques donnent des précipités avec les ions sulfure; l'ion sulfure S^{2-} étant une dibase, les précipitations des sulfures dépendent du pH.

Cette propriété peut être utilisée pour séparer les cations métalliques présents dans un minerai après dissolution de celui-ci dans un milieu de pH contrôlé.

En effet, à pH très acide, $[\text{S}^{2-}]$ est très peu concentré ; on précipite les sulfures $\text{MS} \downarrow$ les moins solubles. Puis en augmentant progressivement le pH, $[\text{S}^{2-}]$ augmente progressivement. Les sulfures des métaux précipitent progressivement des moins solubles vers les plus solubles.

Exemple 2: Séparation par précipitation des ions Cd^{2+} , Zn^{2+} et Mn^{2+}

Une solution est maintenue saturée en sulfure d'hydrogène, H_2S , de façon telle que : $[\text{H}_2\text{S}] = 10^{-1}$ M. On peut faire varier son pH à l'aide de solutions tampons. On supposera que ces trois ions sont présents à la même concentration, par exemple, $[\text{Cd}^{2+}]_0 = [\text{Zn}^{2+}]_0 = [\text{Mn}^{2+}]_0 = 10^{-2}$ M.

Les produits de solubilité sont respectivement : $K_s(\text{CdS}) = 10^{-26}$, $K_s(\text{ZnS}) = 10^{-21}$, $K_s(\text{MnS}) = 10^{-16}$.

Ces trois sulfures sont de même type : MS ; leurs solubilités peuvent être prévues en fonction des $K_s(\text{MS})$. CdS précipitera le premier, c'est-à-dire pour une concentration en $[\text{S}^{2-}]$ la plus faible (donc au pH le plus acide).

Pour prétendre faire une précipitation séparative, il faut pouvoir précipiter CdS seul sans toucher ni à Zn^{2+} ni à Mn^{2+} . On isolera alors CdS . En augmentant ensuite modérément le pH de la solution, il faudra précipiter ZnS en laissant Mn^{2+} en solution.

1^{re} partie du problème : la précipitation séparative des deux ions Cd^{2+} , Zn^{2+} exige deux conditions :

- 1^{re} condition : on veut précipiter « tout » CdS :

On pourra prétendre avoir précipité « tout » CdS si la quantité de Cd^{2+} restant en solution est $< \frac{1}{1000}$ de la quantité initiale, les ajustements au pH se faisant sans variation de volume.

$$[\text{Cd}^{2+}] < \frac{10^{-2}}{1000} ; [\text{Cd}^{2+}] < 10^{-5} \text{ M} ; K_s(\text{CdS}) = 10^{-26}$$

Il y aura précipité si les concentrations apportées en Cd^{2+} et en S^{2-} vérifient : $[\text{Cd}^{2+}][\text{S}^{2-}] \geq K_s$

$$\text{soit : } [\text{S}^{2-}] \geq \frac{K_s}{[\text{Cd}^{2+}]} \Rightarrow [\text{S}^{2-}] \geq \frac{10^{-26}}{10^{-5}}$$

La concentration en sulfure d'hydrogène étant maintenue constante, $[\text{S}^{2-}]$ s'exprime simplement en fonction de K_{a1} , K_{a2} , $[\text{H}_2\text{S}]$ et $[\text{H}_3\text{O}^+]$.

$$\begin{aligned} \text{En effet: } K_{a1} \cdot K_{a2} &= \frac{[\text{S}^{2-}][\text{H}_3\text{O}^+]^2}{[\text{H}_2\text{S}]} \Rightarrow [\text{S}^{2-}] = \frac{K_{a1} \cdot K_{a2} [\text{H}_2\text{S}]}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2} = \frac{10^{-22}}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2} \\ &\Rightarrow \frac{10^{-22}}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2} \geq 10^{-21} \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+]^2 \leq 10^{-1} \Rightarrow \text{pH} \geq 0.5 \end{aligned}$$

- 2^{ème} condition : laisser les ions Zn^{2+} en solution :

$$\begin{aligned} [\text{Zn}^{2+}][\text{S}^{2-}] &< K_s(\text{ZnS}) ; [\text{Zn}^{2+}] = 10^{-2} \text{ M} \Rightarrow [\text{S}^{2-}] < \frac{10^{-21}}{10^{-2}} \\ &\Rightarrow \frac{10^{-22}}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2} < 10^{-19} \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+]^2 > 10^{-3} \Rightarrow \text{pH} < 1.5 \end{aligned}$$

$$\text{au total } 0.5 \leq \text{pH} < 1.5$$

2^{ème} partie du problème : il faudra à nouveau que l'on puisse répondre aux deux conditions : ZnS « totalement » précipité, Mn^{2+} reste en solution...

Réponse : $3 \leq \text{pH} < 4$

2.3.3. Cas des hydroxydes métalliques

$$\text{M(OH)}_n(\text{s}) \rightleftharpoons \text{M}^{n+}_{(\text{aq})} + n \text{OH}^{-}_{(\text{aq})} \quad K_s = [\text{M}^{n+}]_{\text{eq}} [\text{OH}^{-}]_{\text{eq}}^n = S \left(\frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \right)^n \Rightarrow S = K_s \left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{10^{-14}} \right)^n$$

Si le pH diminue, la solubilité S augmente

Si le pH augmente, la solubilité S diminue

Si on ajoute une solution de NaOH , la concentration des ions OH^{-} augmente. L'équilibre doit évoluer dans le sens 2 selon la loi de modération (les ions OH^{-} en solution effectuent l'action d'ion commun) donc la solubilité de M(OH)_n diminue. Inversement si on ajoute une solution acide, les ions OH^{-} sont éliminés par neutralisation selon la réaction : $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^{-} \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$. L'équilibre évolue dans le sens 1 pour retrouver un nouvel état d'équilibre, il en résulte une augmentation de la solubilité.

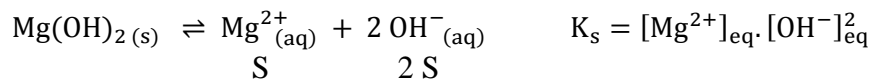
Dans ce cas la solubilité dépend de la concentration en ions OH^- et donc du pH.

$$[\text{OH}^-] = \left(\frac{K_s}{[\text{M}^{n+}]} \right)^{1/n} \Rightarrow \text{pOH} = \frac{\text{p}K_s + \log[\text{M}^{n+}]}{n} \Rightarrow \text{pH} = \text{p}K_e - \frac{(\text{p}K_s + \log[\text{M}^{n+}])}{n}$$

$$\text{pH} = 14 - \frac{1}{n} \text{p}K_s - \frac{1}{n} \log[\text{M}^{n+}]$$

Exemple : Calculer la solubilité S de l'hydroxyde de magnésium $\text{Mg}(\text{OH})_2$ dans l'eau. En déduire le pH d'une solution saturée en $\text{Mg}(\text{OH})_2$. On donne $K_s = 10^{-19}$.

Calculons la solubilité S :



$$K_s = S \times (2S)^2 = 4S^3 \Rightarrow S = \sqrt[3]{\frac{K_s}{4}} = \sqrt[3]{\frac{10^{-19}}{4}} = 2.92 \times 10^{-7} \text{ M}$$

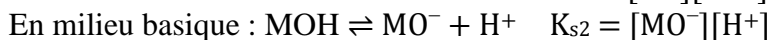
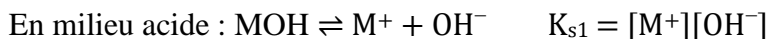
$$[\text{OH}^-] = 2S = 5.85 \times 10^{-7} \text{ M}$$

$$\text{pH} = 14 + \log [\text{OH}^-] = 7.76$$

2.3.4. Cas d'un hydroxyde amphotère

Certains hydroxydes, tels que $\text{Al}(\text{OH})_3$ ou $\text{Zn}(\text{OH})_2$, sont amphotères, c'est-à-dire qu'ils peuvent se comporter comme un acide ou comme une base.

Soit MOH : hydroxyde insoluble amphotère;



$S = [\text{M}^+] [\text{MO}^-]$; solubilité molaire globale

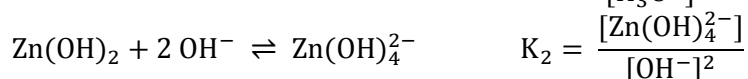
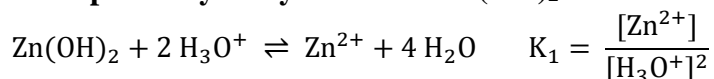
$$S = \frac{K_{s1}}{[\text{OH}^-]} + \frac{K_{s2}}{[\text{H}^+]}$$

$$S = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] K_{s1}}{K_e} + \frac{K_{s2}}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

En milieu acide : la solubilité augmente avec formation de M^+

En milieu basique : la solubilité augmente avec formation de MO^-

Exemple 1 : hydroxyde de zinc $\text{Zn}(\text{OH})_2$

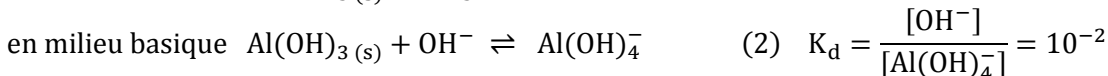
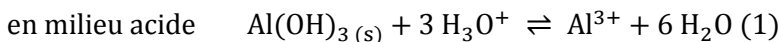


$$S = [\text{Zn}^{2+}] + [\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}] \Rightarrow S = K_1[\text{H}_3\text{O}^+]^2 + K_2[\text{OH}^-]^2$$

$$S = K_1[\text{H}_3\text{O}^+]^2 + \frac{K_2 K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}$$

Exemple 2 : Etude de la solubilité de l'hydroxyde amphotère $\text{Al}(\text{OH})_3$

Le précipité d'hydroxyde d'aluminium, $\text{Al}(\text{OH})_3(s)$ est un hydroxyde amphotère peu soluble qui se dissocie suivant les réactions :



On considère une solution aqueuse de nitrate d'aluminium telle que, initialement, $[\text{Al}^{3+}] = 10^{-2} \text{ M}$. A cette solution, acide, on rajoute de la soude Na^+, OH^- , suffisamment concentrée pour pouvoir négliger toute variation de volume.

1. Calculer le pH de début de précipitation de l'hydroxyde $\text{Al}(\text{OH})_3(s)$, soit $\text{pH} = \text{pH}_1$.
2. Calculer le pH de fin de redissolution du précipité (disparition totale de cet hydroxyde) soit $\text{pH} = \text{pH}_2$. Sous quelle forme se retrouve-t-il ?
3. Tracer le diagramme d'existence de l'hydroxyde en fonction du pH.
4. Exprimer la solubilité s de l'hydroxyde d'aluminium $\text{Al}(\text{OH})_3(s)$ en fonction du pH
5. Etudier $\log(s) = f(\text{pH})$ en précisant quelles approximations permettent de simplifier l'étude.
6. Calculer le pH en lequel la solubilité de $\text{Al}(\text{OH})_3(s)$ est minimale. Calculer cette solubilité minimale.
7. Représenter la courbe $\log(s) = f(\text{pH})$.

Corrigé

1. Quand le premier grain de précipité se forme, on a l'équilibre :



$\text{Al}(\text{OH})_3(s)$ apparaît dès que le produit ionique $P_i = [\text{Al}^{3+}_{(aq)}][\text{OH}^-_{(aq)}]^3$ est tel que : $P_i \geq K_s$

$$[\text{Al}^{3+}_{(aq)}][\text{OH}^-_{(aq)}]^3 \geq K_s \Rightarrow [\text{OH}^-_{(aq)}]^3 \geq \frac{K_s}{[\text{Al}^{3+}_{(aq)}]} \Rightarrow [\text{OH}^-_{(aq)}] \geq \sqrt[3]{\frac{K_s}{[\text{Al}^{3+}_{(aq)}]}}$$

Au début de la précipitation, le tout premier cristal se dépose, et cela ne modifie pas la concentration de l'ion Al^{3+} , donc au début de la précipitation : $[\text{Al}^{3+}_{(aq)}] = [\text{Al}^{3+}]_0 = 10^{-2} \text{ M}$

$$\Rightarrow [\text{OH}^-_{(aq)}] \geq \sqrt[3]{\frac{10^{-32}}{10^{-2}}} \Rightarrow [\text{OH}^-_{(aq)}] \geq 10^{-10} \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+_{(aq)}] \geq \frac{10^{-14}}{10^{-10}} \Rightarrow \text{pH}_1 \geq 4$$

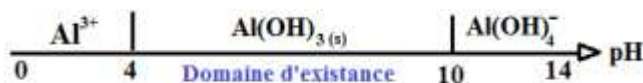
2. Lorsque le précipité est à la limite de se redissoudre, on peut encore prendre en compte l'équilibre (2) :

A cet instant, tout l'aluminium(III) est sous la forme $[\text{Al}(\text{OH})_4^-]_{(aq)}$ donc : $[\text{Al}(\text{OH})_4^-] = [\text{Al}^{3+}]_0 = 10^{-2} \text{ M}$

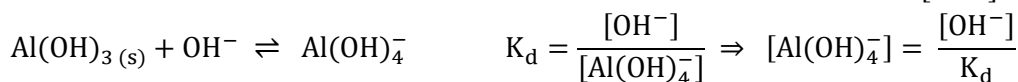
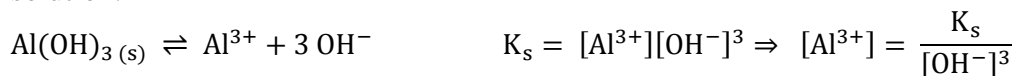
$$K_d = \frac{[\text{OH}^-]}{[\text{Al}(\text{OH})_4^-]} = 10^{-2} \Rightarrow [\text{OH}^-] = K_d [\text{Al}(\text{OH})_4^-] = 10^{-2} \times 10^{-2} = 10^{-4} \text{ M}$$

$$\Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+_{(aq)}] = \frac{10^{-14}}{10^{-4}} = 10^{-10} \Rightarrow \text{pH}_2 \geq 10$$

3. On en déduit le diagramme d'existence de cet hydroxyde amphotère :



4. Les ions Al(III) passant en solution se retrouvent sous la forme Al^{3+} ou $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ selon le pH de la solution.



$$S = [\text{Al}^{3+}] + [\text{Al}(\text{OH})_4^-]$$

$$S = \frac{K_s}{[\text{OH}^-]^3} + \frac{[\text{OH}^-]}{K_d}$$

$$S = \frac{K_s [\text{H}_3\text{O}^+]^3}{K_e^3} + \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+] K_d}$$

$$S = \frac{10^{-32}}{10^{-42}} [\text{H}_3\text{O}^+]^3 + \frac{10^{-14}}{[\text{H}_3\text{O}^+] 10^{-2}}$$

$$S = \underbrace{10^{10} [\text{H}_3\text{O}^+]^3}_{\text{Al}^{3+}} + \underbrace{\frac{10^{-12}}{[\text{H}_3\text{O}^+]}}_{\text{Al}(\text{OH})_4^-}$$

5. $\log(s) = f(\text{pH})$ en précisant les approximations permettent de simplifier l'étude.

• **Domaine de prédominance de Al^{3+} :** $[\text{Al}^{3+}] \gg [\text{Al}(\text{OH})_4^-]$

$$[\text{Al}^{3+}] \geq 10 [\text{Al}(\text{OH})_4^-]$$

$$10^{10} [\text{H}_3\text{O}^+]^3 \geq 10 \frac{10^{-12}}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+]^4 \geq 10^{-21} \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] \geq 5.6 \times 10^{-6} \text{ M}$$

Si $\text{pH} \leq 5.25$: $S = [\text{Al}^{3+}] = 10^{10} [\text{H}_3\text{O}^+]^3$; **$\log(s) = 10 - 3 \text{ pH}$**

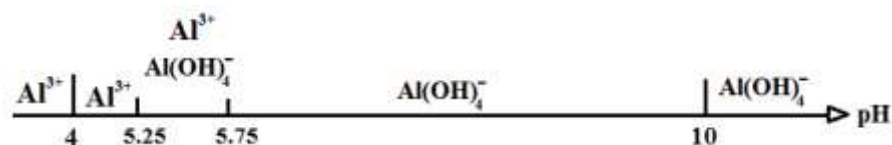
• **Domaine de prédominance de $\text{Al}(\text{OH})_4^-$:** $[\text{Al}(\text{OH})_4^-] \gg [\text{Al}^{3+}]$

$$[\text{Al}(\text{OH})_4^-] \geq 10 [\text{Al}^{3+}]$$

$$\frac{10^{-12}}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \geq 10^{11} [\text{H}_3\text{O}^+]^3 \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+]^4 \leq 10^{-23} \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] \leq 1.78 \times 10^{-6} \text{ M}$$

Si $\text{pH} \geq 5.75$: $S = [\text{Al}(\text{OH})_4^-] = \frac{10^{-12}}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$; **$\log(s) = -12 + \text{pH}$**

• **$5.25 < \text{pH} < 5.75$:** $S = 10^{10} [\text{H}_3\text{O}^+]^3 + \frac{10^{-12}}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$



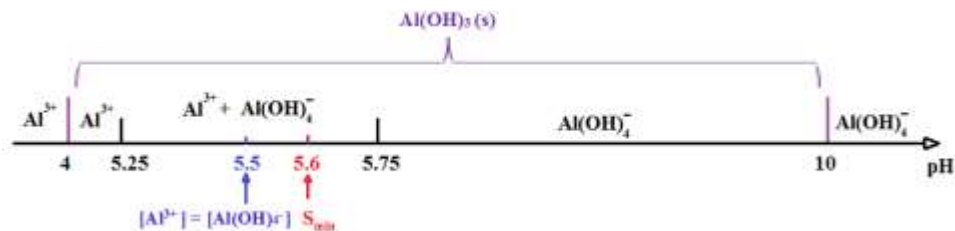
6. La solubilité est minimale implique : $d(\log s)/d \text{pH} = 0$ et l'extrémum correspondant est aussi de la courbe $s = f([\text{H}_3\text{O}^+])$ donc étudions $d s / d [\text{H}_3\text{O}^+]$:

$$\bullet \frac{d(s)}{d[\text{H}_3\text{O}^+]} = 3 \times 10^{10} [\text{H}_3\text{O}^+]^2 - \frac{10^{-12}}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2} = 0$$

$$\Rightarrow 3 \times 10^{10} [\text{H}_3\text{O}^+]^2 = \frac{10^{-12}}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2} \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+]^4 = \frac{10^{-12}}{3 \times 10^{10}} \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 2.4 \times 10^{-6} \text{ M} \Rightarrow \text{pH}_{\min} = 5.6$$

En pH_{\min} : $S_{\min} = 2.4 \times 10^{-6} \text{ M}$

$$\bullet [\text{Al}^{3+}] = [\text{Al}(\text{OH})_4^-] \Rightarrow 10^{10} [\text{H}_3\text{O}^+]^3 = \frac{10^{-12}}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+]^4 = \frac{10^{-12}}{10^{10}} = 10^{-22} \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 3.16 \times 10^{-6} \text{ M} \Rightarrow \text{pH} = 5.5$$



7. Représentation de la courbe $\log s = f(\text{pH})$.

$$\bullet \text{pH} \leq 4 : S = 10^{-3}$$

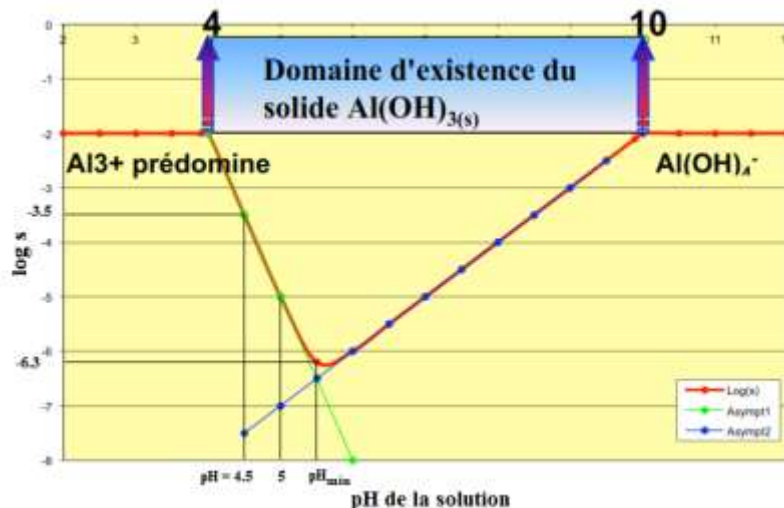
$$\bullet \text{pH} \geq 10 : S = 10^{-3}$$

$$\bullet 4 < \text{pH} < 5.25 : S = 10^{10} [\text{H}_3\text{O}^+]^3 \Rightarrow \log s = 10 - 3 \text{pH}$$

$$\bullet 5.25 < \text{pH} < 5.75 : S = 10^{10} [\text{H}_3\text{O}^+]^3 + \frac{10^{-12}}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \Rightarrow S_{\min} = 10^{10} (2.4 \times 10^{-6})^3 + \frac{10^{-12}}{2.4 \times 10^{-6}}$$

$$S_{\min} = 10^{-8} \times (2.4)^3 + \frac{10^{-6}}{2.4} = 5.55 \times 10^{-7} \Rightarrow \log s = 6.3$$

$$\bullet \text{pH} > 5.75 : S = \frac{10^{-12}}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \Rightarrow \log s = -12 + \text{pH}$$



Solubilité de l'hydroxyde d'aluminium (III) $C = 10^{-2} \text{ M}$

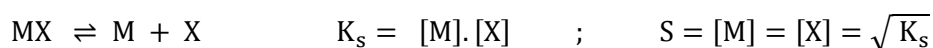
2.4. Effet de complexation sur la solubilité

2.4.1. Dissolution d'un précipité par formation de complexe

L'augmentation de la solubilité d'un composé peu soluble est due au déplacement de l'équilibre vers la droite (principe de Le Châtelier). Une des raisons conduisant à ce déplacement est liée à l'existence d'un ion commun dans la solution. La réaction de complexation est, elle aussi capable de produire le même effet.

Considérons un sel MX peu soluble mis en présence d'un ligand noté L. Deux équilibres sont en compétition :

1- la solubilisation du sel MX décrit par la constante de solubilité K_s



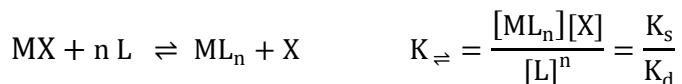
2- la formation d'un complexe ML_n , décrit par la constante de complexation noté K_f (ou β_n).

On définit un complexe comme un édifice polyatomique, constitué d'un atome ou d'un cation métallique central (M) entourés de molécules ou ions appelés ligands (L : une base de Lewis neutre ou chargé négativement).



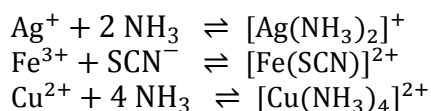
$$S' = [M] + [ML_n]$$

La réaction globale de dissolution du précipité est



A retenir que plus K_f est grand plus le complexe est stable

Exemple :



Exemple :

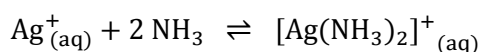
A une solution saturée en AgCl, on ajoute une solution de NH_3 de concentration C.

Quelle est la solubilité de AgCl dans la nouvelle solution ?

Corrigé

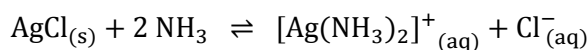


En présence d'ammoniac NH_3 , les quelques ions $Ag^+_{(aq)}$ existant dans la solution saturée se combinent avec NH_3 et forment ainsi un complexe selon l'équilibre :



Dont l'expression de la constante de complexation est $K_f = \frac{[Ag(NH_3)_2]^+}{[Ag^+][NH_3]^2}$

La réaction globale de dissolution du précipité est



L'addition de NH_3 conduit au remplacement des molécules d'eau qui hydratent l'ion $\text{Ag}^+_{(aq)}$ par des molécules de NH_3 . Ainsi, la réaction (1) est donc fortement déplacée vers la droite, ce qui entraîne une diminution de la concentration en ions Ag^+ ce qui implique une augmentation de la solubilité de $\text{AgCl}_{(s)}$.

$$S' = [\text{Ag}^+]_{\text{tot}} = [\text{Ag}^+] + [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ = [\text{Cl}^-]$$

$$S' = [\text{Ag}^+]_{\text{tot}} = [\text{Ag}^+] \left(1 + \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+}{[\text{Ag}^+]} \right)$$

$$S' = \frac{K_s}{[\text{Cl}^-]} (1 + K_f [\text{NH}_3]^2) \Rightarrow S'^2 = K_s (1 + K_f [\text{NH}_3]^2)$$

$$S' = \sqrt{K_s (1 + K_f [\text{NH}_3]^2)}$$

La solubilité s' de AgCl dans la solution de NH_3 est supérieure à sa solubilité s dans l'eau.

⇒ La solubilité augmente en présence d'un agent complexant : $s' > s$.

⇒ Dans la pratique, pour éviter la précipitation d'un ion en solution, on procède à sa complexation par ajout d'un agent complexant approprié.

En conclusion, la complexation augmente la solubilité d'un composé peu soluble en présence d'un ligand

2.4.2. Évolution de la solubilité par formation de complexes

Si on considère le sel $m \text{M}^{n+} + n \text{X}^{m-} \rightleftharpoons \text{M}_m \text{X}_n(s)$

Dans certains cas, l'anion X^{m-} peut donner, par réaction avec le cation M^{n+} , un précipité et un ou plusieurs complexes. L'introduction d'anion en excès peut induire une augmentation de la solubilité, voire la redissolution complète du précipité.

La complexation par un des ions du sel par l'addition de l'ion X^{m-} conduit à la formation de l'ion complexe $[\text{M}_m \text{X}_{n+1}]^{m-}$

• Solubilité d' Ag^+ en milieu chlorure

En milieu chlorure, par suite de la formation d' AgCl_2^- , la solubilité d' AgCl augmente. En effet, les tables de constantes mentionnent outre le complexe AgCl ($\log \beta_1 = 3.1$) très peu soluble ($\text{p}K_s = 9.72$), le complexe AgCl_2^- ($\log \beta_2 = 5.4$). La forme prédominante en solution est fonction de la concentration en chlorure et on conçoit l'existence d'une variation correspondante de solubilité de l'argent, S_{Ag} donnée par : $S_{\text{Ag}} = [\text{Ag}^+] + [\text{AgCl}] + [\text{AgCl}_2^-]$.

Ainsi, dans une solution de HCl molaire, la solubilité d' AgCl est supérieure à celle de l'eau pure par suite de la formation du complexe AgCl_2^- .

• Redissolution de HgI_2 dans un excès d' I^-

L'addition progressive d'iodure I^- à une solution d'un sel mercurique Hg^{2+} conduit à la précipitation d'iodure mercurique rouge HgI_2 selon la réaction : $\text{Hg}^{2+} + 2 \text{I}^- \rightleftharpoons \text{HgI}_{2(s)}$ puis dans un excès de I^- , on observe la redissolution de $\text{HgI}_{2(s)}$ selon la réaction : $\text{HgI}_{2(s)} + 2 \text{I}^- \rightleftharpoons \text{HgI}_4^{2-}$ et la solution devient incolore

3. Dosage des ions halogénures par la méthode de Mohr : un titrage par précipitation

La méthode de Mohr est une technique analytique utilisée pour doser quantitativement les ions halogénures, tels que les ions chlorure (Cl^-), bromure (Br^-) et iodure I^- , présents dans une solution. C'est un titrage par précipitation qui repose sur la formation de précipités colorés à des points précis de la réaction.

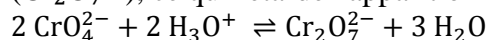
Formation d'un précipité blanc: Lorsque l'on ajoute une solution étalon de nitrate d'argent (AgNO_3) à une solution contenant des ions halogénures (par exemple, des ions chlorure Cl^-), un précipité blanc d'halogénure d'argent (AgCl , AgBr ou AgI) se forme. Cette réaction est quantitative et stoechiométrique : $\text{Ag}^+_{(aq)} + \text{X}^-_{(aq)} \rightarrow \text{AgX}_{(s)}$ où X représente l'halogénure (Cl , Br ou I).

Détection du point d'équivalence: Pour détecter le point d'équivalence, c'est-à-dire le moment où tous les ions halogénures ont réagi avec les ions argent, on ajoute à la solution un indicateur coloré : le chromate de potassium (K_2CrO_4). Lorsque tous les ions halogénures sont précipités, la première goutte d'excès de nitrate d'argent réagit avec les ions chromate pour former un précipité rouge brique de chromate d'argent (Ag_2CrO_4) : $2\text{Ag}^+_{(aq)} + \text{CrO}_4^{2-}_{(aq)} \rightarrow \text{Ag}_2\text{CrO}_{4(s)}$

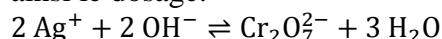
L'apparition de cette coloration rouge marque la fin du titrage.

Conditions expérimentales

• **pH:** Il est crucial de travailler dans un milieu neutre (pH compris entre 6,5 et 9). En milieu acide, l'ion chromate, étant une base conjuguée d'un acide faible, réagit avec les ions H^+ pour former du dichromate ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$), ce qui retarde l'apparition du précipité rouge.



En milieu basique, les ions argent réagissent avec les ions hydroxyde (OH^-) pour former un précipité d'hydroxyde d'argent (AgOH). Cette réaction concurrente consomme une partie des ions argent, faussant ainsi le dosage.



• **Solubilité des précipités:** La méthode de Mohr est particulièrement adaptée au dosage des chlorures car le chlorure d'argent est peu soluble. Pour les bromures et iodures, les précipités correspondants sont encore moins solubles, ce qui peut rendre le dosage moins précis.

• **Concentration des réactifs:** La concentration de la solution de nitrate d'argent doit être connue avec précision. La concentration en chromate doit être suffisamment faible pour ne pas masquer la coloration du précipité de chromate d'argent.

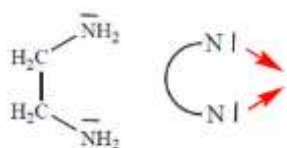
Chapitre IV : Complexes en solution

1. Définitions

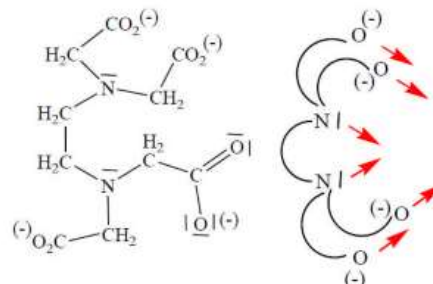
Un complexe est une espèce chimique résultant de la coordination d'un ou plusieurs ligands autour d'un atome ou ion métallique central, appelé centre coordinateur. Cette coordination se traduit par la formation de liaisons de coordination, qui sont des liaisons covalentes datives, où le ligand apporte une paire d'électrons non liants au centre coordinateur.

Le centre coordinateur, qui agit comme un acide de Lewis, possède des orbitales vides capables d'accepter des paires d'électrons. Il peut s'agir d'un atome ou d'un ion métallique, souvent de transition, mais également de certains métalloïdes. e.g. Fe, Fe^{3+} , Cu^{2+} ; Si, As, Sb

Le ligand, qui agit comme une base de Lewis, est une espèce chimique (atome, ion ou molécule) possédant au moins une paire d'électrons non liants, lui permettant de se coordonner au centre coordinateur. Les ligands peuvent être monodentates (un seul point de coordination e.g. H_2O , NH_3 , OH^- , Cl^- , CO , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) ou polydentates (plusieurs points de coordination e.g. $\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2$ (en), EDTA).



Ethylenediamine (en)
Ligand Bidentate



Ethylenediaminetetraacetate (EDTA)
Ligand Hexadentate

Un complexe mononucléaire, de formule générale ML_n , est constitué d'un seul centre coordinateur (M) et de n ligands (L). La géométrie du complexe dépend du nombre de ligands et de la nature du centre coordinateur.

Exemples :

Le complexe peut être neutre $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$, cationique $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ou anionique $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$.

Un complexe polynucléaire contient plusieurs centres coordinateurs, reliés entre eux par des ligands pontants. Ces complexes présentent des propriétés différentes des complexes mononucléaires.

Exemples :

$[\text{Fe}_2\text{Cl}_6]^{2-}$: Un complexe contient deux ions fer liés par deux atomes de chlore pontants.

$[\text{Cr}_2(\text{O})(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{4+}$: Un complexe contenant un atome d'oxygène pontant entre deux ions chrome.

$[\text{Fe}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8]^{4+}$: Un complexe contenant deux groupes hydroxyle pontants entre deux ions fer.

L'indice de coordination (ou coordinence) d'un complexe est le nombre de liaisons de coordination formées entre l'atome ou l'ion central et les ligands qui l'entourent.

Ex: $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$: Ag^+ : est entouré de 2 ligands NH_3 . L'indice de coordination est 2.

$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$: Cu^{2+} : est entouré de 4 ligands NH_3 . L'indice de coordination est 4.

$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$: Fe^{3+} : est entouré de 6 ligands CN^- . L'indice de coordination est 6.

Charge d'un complexe : Un complexe peut porter une charge positive, négative ou être neutre. La charge globale du complexe, notée en exposant en haut à droite de la formule entre crochets [], résulte de la somme algébrique des charges de l'ion métallique central et de tous les ligands qui lui sont coordonnés.

Ex : $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$; La charge de l'ion cyanure CN^- est -1 , La charge de l'ion fer Fe^{3+} est +3
La charge du complexe est $6 \times (-1) + 3 = -3$

2. Nomenclature des complexes

La nomenclature des complexes suit des règles spécifiques établies par l'IUPAC (Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée). Voici les principaux points :

2.1. Formule et structure des complexes :

La formule d'un complexe est écrite en plaçant l'atome ou l'ion central en premier, suivi des ligands par ordre alphabétique de leur symbole chimique. Les ligands anioniques sont mentionnés avant les ligands neutres. L'ensemble du complexe est placé entre crochets [] et la charge globale du complexe est indiquée en exposant à l'extérieur des crochets:

[atome central - ligands (anioniques, puis neutres)] charge globale

2.2. Nomenclature des ligands :

Ligands anioniques : les ligands anioniques prennent le suffixe « **O** »

Exemple: F^- Fluoro ; Cl^- chloro ; Br^- Bromo ; I^- Iodo ; OH^- Hydroxo ; O^{2-} oxo ; S^{2-} Sulfido ; CN^- Cyano ; SCN^- Thiocyanato ; HSO_3^- Hydrogénosulfito.

Ligands neutres : les ligands neutres sont désignés par leur nom commun, avec les exceptions suivantes : H_2O aqua, NH_3 ammine, CO carbonyle, NO nitrosyle.

2.3. Préfixes multiplicatifs :

- Pour indiquer le nombre de ligands identiques, on utilise les préfixes multiplicatifs suivants : mono-, di- (2), tri- (3), tétra- (4), penta- (5), hexa- (6), hepta- (7), etc.

- Pour les ligands dont le nom est complexe ou contient déjà un préfixe, on utilise : bis- (2), tris- (3), tétrakis- (4), pentakis- (5), etc.

Exemple : bis(éthylènediamine)

2.4. Nom du complexe :

Si le complexe n'est pas neutre, il sera précédé du mot "ion".

- Complexes cationiques ou molécules neutres :

Le nom du complexe est formé en indiquant le nombre de ligands avec les préfixes multiplicatifs, suivi du nom des ligands par ordre alphabétique (ligands anioniques avant les ligands neutres), puis du nom de l'atome ou ion central, suivi de son état d'oxydation en chiffres romains entre parenthèses.

Exemples de nomenclature de complexes :

$[\text{Fe}(\text{CO})_5]$: Pentacarbonylfer(0)

$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$: Dichlorodiamineplatine(II)

$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$: Ion hexaaquafer(II)

$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+}$: Ion pentaquahydroxofer(III)

$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$: Ion diammineargent(I)

$[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]^+$: Ion dichlorobis(éthylènediamine)cobalt(III)

- Complexes anioniques :

La nomenclature est similaire à celle des complexes cationiques ou neutres, mais le nom de l'atome ou ion central prend le suffixe « **ate** ».

Exemple: Fer (ferrate) ; Cobalt (cobaltate) ; Nickel (nickelate), Cuivre (cuprate) ; Zinc (zincate) ; Argent (argentate) ; Or (aurate) ; Plomb (plumbate) ; Étain (stannate) ; Platine (platinate).

Exemples de nomenclature de complexes :

$[\text{Cu}(\text{Cl})_4]^{2-}$: Ion tetrachlorocuprate(II) $[\text{HgI}_4]^{2-}$: Ion tétraiodomercurate(II)
 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$: Ionhexacyanoferrate(II) $[\text{Al}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^-$: Ion tétrahydroxodiaquaaluminate(III)

Remarque :

Lorsqu'un complexe contient un contre-ion, c'est-à-dire un ion qui équilibre la charge du complexe, la nomenclature suit une règle simple : on nomme d'abord l'anion, puis le cation.

Exemples : $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$: hexacyanoferrate(III) de potassium

$[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}$: chlorure de tetraaquadichlorochrome(III)

$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$: Sulfate de tétraamminecuivre(II)

$\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$: Tétrahydroxozincate(II) de sodium

3. Stabilité et dissociation des complexes

La stabilité d'un complexe est un facteur crucial pour déterminer son comportement en solution. Elle est quantifiée par des constantes d'équilibre spécifiques.

3.1. Constante de stabilité (K_f) et Constante de dissociation (K_d)

La formation d'un complexe en solution est un équilibre chimique dynamique. On peut caractériser cet équilibre par deux constantes : la constante de formation (K_f) et la constante de dissociation (K_d).

• Constante de formation également appelée Constante de stabilité :

La constante de formation (K_f), également notée β_n , est la constante d'équilibre associée à la réaction de formation du complexe à partir de l'ion métallique central et des ligands. Elle quantifie la tendance du complexe à se former.

Pour un complexe de formule générale ML_n , la réaction de formation s'écrit :



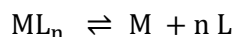
La constante de formation K_f est définie par la loi d'action de masse :

$$\beta_n = K_f = \frac{[\text{ML}_n]}{[\text{M}][\text{L}]^n}$$

• Constante de dissociation (K_d) :

La constante de dissociation (K_d) est la constante d'équilibre associée à la réaction inverse, c'est-à-dire la décomposition du complexe en ion métallique central et ligands libres. Elle quantifie la tendance du complexe à se dissocier.

La réaction de dissociation s'écrit :

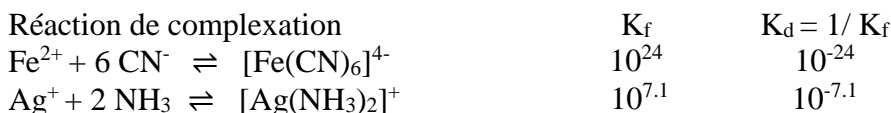


$$K_d = \frac{[\text{M}][\text{L}]^n}{[\text{ML}_n]}$$

Plus la valeur de K_f est élevée (et donc une faible valeur de K_d), plus le complexe est stable et la réaction de formation est favorisée. En pratique, la réaction de formation d'un complexe peut être considérée comme totale si $K_f > 10^4$.

Remarques :

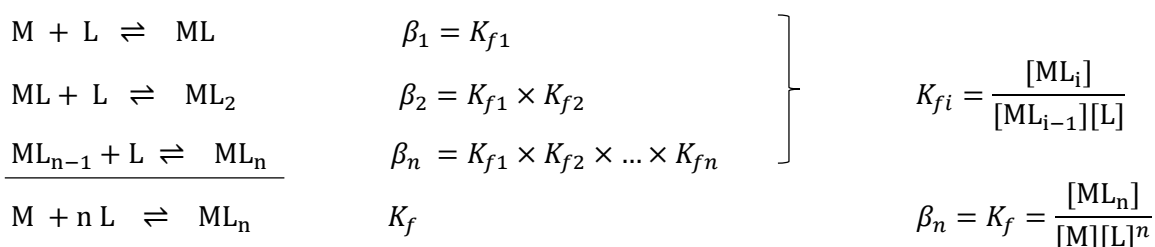
- K_f et K_d sont inversement proportionnelles : $K_d = 1/K_f$
- Un complexe est d'autant plus stable que son pK_d est élevé ($pK_d = -\log K_d = \log K_f$), $K_d = 10^{-pK_d}$
- Les constantes de stabilité et de dissociation ne dépendent que de la température.

Exemple

$[Fe(CN)_6]^{4-}$ est plus stable que $[Ag(NH_3)_2]^+$ car $K_f([Fe(CN)_6]^{4-}) > K_f([Ag(NH_3)_2]^+)$

3.2. Constantes successives et globales de formation

- L'ion métallique se lie successivement à un nombre croissant de ligands L:

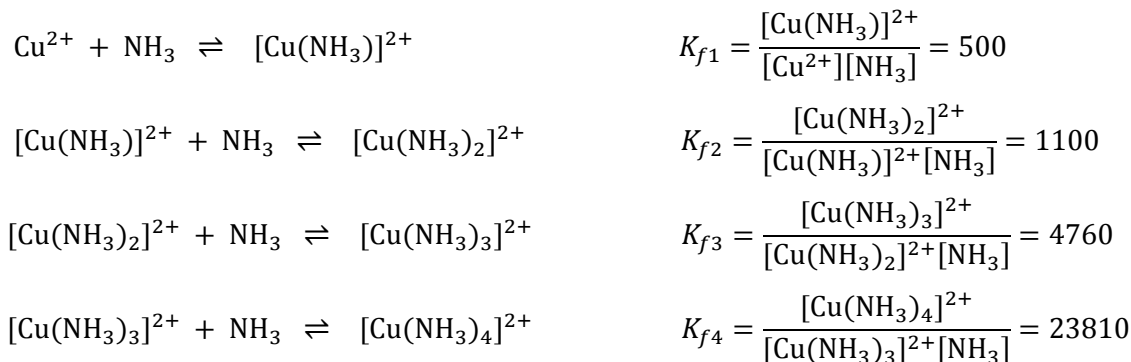


La constante de stabilité globale (K_f ou β_n) pour la formation du complexe $[ML_n]$ est le produit des constantes de stabilité successives ou partielles $K_{f1}, K_{f2}, \dots, K_{fn}$:

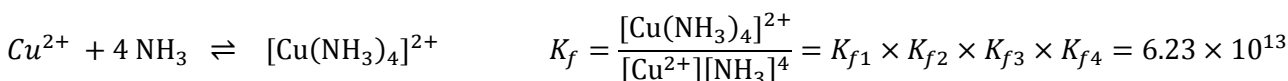
$$K_f = \beta_n = K_{f1} \times K_{f2} \times \dots \times K_{fn}.$$

$$K_f = \beta_n = \prod_{i=1}^n K_{fi} \quad ; \quad pK_f = \sum_{i=1}^n pK_{fi}$$

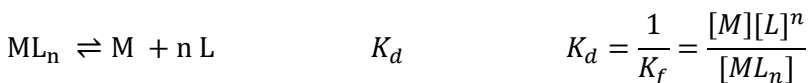
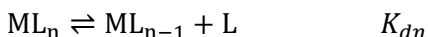
En général, les constantes de stabilité successives diminuent au fur et à mesure que l'on ajoute des ligands. C'est-à-dire $K_{f1} > K_{f2} > K_{f3} \dots$ en général. Cela est dû à des effets stériques et électrostatiques.

Exemple 1

On peut considérer le processus global :



- On définit aussi les constantes de dissociation successives des complexes, correspondant à la dissociation des complexes, alors :



$$K_d = K_{d1} \times K_{d2} \times \dots \times K_{dn}$$

$$K_d = \prod_{i=1}^n K_{di} \quad ; \quad pK_d = \sum_{i=1}^n pK_{di}$$

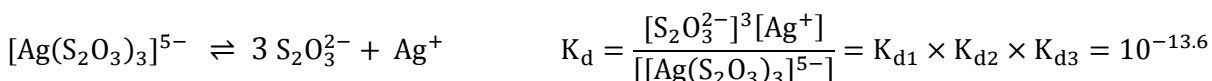
- Les relations entre les constantes d'équilibres β_n , K_{fi} et K_{di} .

$$\beta_1 = K_{f1} = \frac{1}{K_{d1}}; \quad \beta_2 = K_{f1} \times K_{f2} = \frac{1}{K_{d1} \times K_{d2}}; \quad \beta_n = K_{f1} \times K_{f2} \times \dots \times K_{fn} = \frac{1}{K_{d1} \times K_{d2} \times \dots \times K_{dn}}$$

$$\beta_n = K_{fn} \times \beta_{n-1} = \frac{\beta_{n-1}}{K_{dn}} \Rightarrow pK_{dn} = \log \beta_n - \log \beta_{n-1}$$

$$\log \beta_1 = pK_{d1}; \quad \log \beta_2 = pK_{d1} + pK_{d2}; \quad \log \beta_n = pK_{d1} + pK_{d2} + \dots + pK_{dn}$$

Exemple 2



3.3. Diagramme de prédominance des complexes

L'ion central peut être considéré comme un accepteur de ligands, par analogie avec une base qui accepte des protons H^+ . De même, un complexe (ML) peut être assimilé à un donneur de ligands, semblable à un acide qui donne des protons H^+ .



Tout comme pour les équilibres acido-basiques en fonction du pH, il est utile de représenter un diagramme de prédominance pour les différents complexes en fonction de la concentration en ligand, définissant ainsi une échelle de pL :

$$pL = -\log [L]$$

3.3.1. Cas d'un complexe simple de type ML

L'équilibre de dissociation du complexe s'écrit : $ML \rightleftharpoons M + L$

A cet équilibre correspond la constante de dissociation K_d :

$$K_d = \frac{[M][L]}{[ML]} \Rightarrow [L] = K_d \frac{[ML]}{[M]}$$

En passant à l'échelle logarithmique :

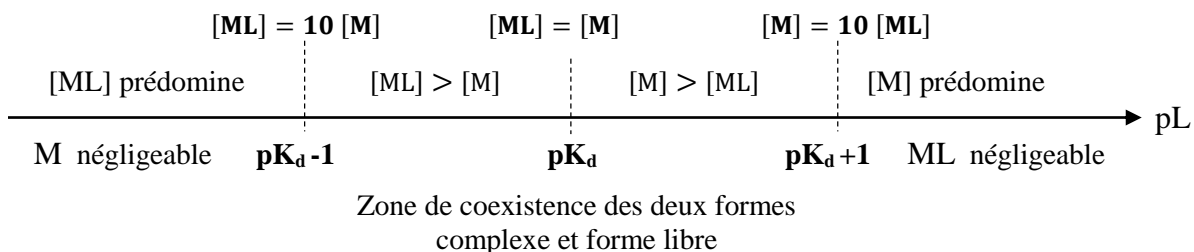
$$\Rightarrow pL = pK_d + \log\left(\frac{[M]}{[ML]}\right) ; pL = -\log[L]$$

$$\Rightarrow \frac{[M]}{[ML]} = 10^{pL-pK_d}$$

Cette relation permet de définir les domaines de prédominance de M et de ML en fonction de pL :

Sachant qu'une forme est majoritaire lorsque sa concentration est au moins dix fois supérieure à celle de l'autre forme :

- forme libre M majoritaire si : $pL - pK_d > 1 \Rightarrow pL > pK_d + 1$
- complexe ML majoritaire si : $pL - pK_d < -1 \Rightarrow pL < pK_d - 1$
- lorsque $[M] = [ML]$, alors : $pL = pK_d$



Ces échelles permettent de déterminer, pour une concentration en ligand donnée, la forme majoritaire présente dans le milieu.

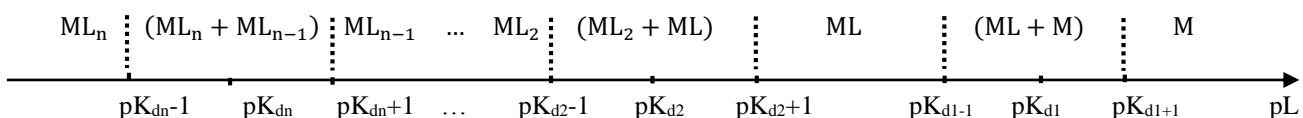
3.3.2. Cas des complexes successifs de type ML_n

Lorsqu'un ion métallique forme plusieurs complexes successifs avec un ligand, on utilise les constantes de dissociation successives pour établir le diagramme de prédominance en fonction de pL.

- cas où $\Delta pK_{d_i} > 2$

Pour l'équilibre suivant : $ML_n \rightleftharpoons ML_{n-1} + L$, la constante de dissociation est :

$$K_{d_n} = \frac{[ML_{n-1}][L]}{[ML_n]} \quad \text{soit} \quad pL = pK_{d_n} + \log\left(\frac{[ML_{n-1}]}{[ML_n]}\right)$$



- cas où $\Delta pK_d < 2$

Lorsque l'écart entre les constantes de dissociation est faible, la réaction devient plus complexe.

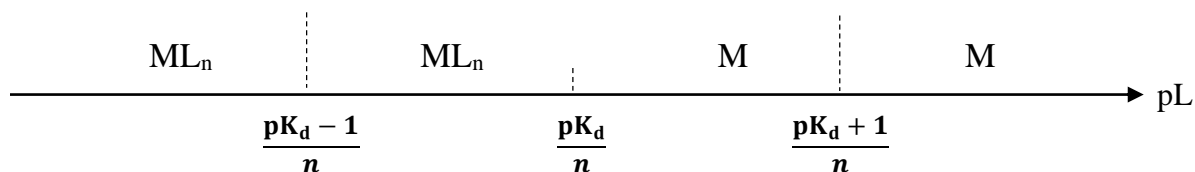
Pour : $ML_n \rightleftharpoons ML_{n-1} + n L$

La constante de dissociation s'écrit :

$$K_d = \frac{[M][L]^n}{[ML_n]} \Rightarrow [L]^n = K_d \frac{[ML_n]}{[M]}$$

$$\Rightarrow pL = \frac{1}{n} \left(pK_d + \log \frac{[M]}{[ML_n]} \right)$$

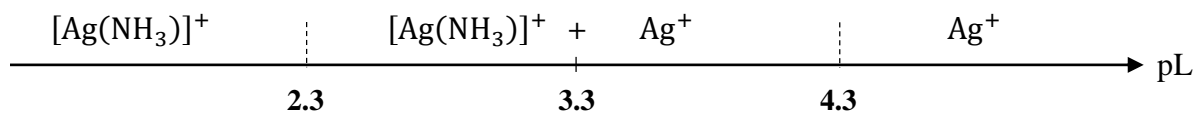
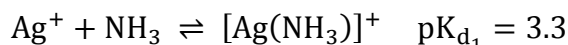
- $pL = \frac{pK_d}{n}$ lorsque $[M] = [ML_n]$
- $pL > \frac{pK_d}{n}$ lorsque $[M] > [ML_n]$
- $pL < \frac{pK_d}{n}$ lorsque $[M] < [ML_n]$
- $pL > \frac{pK_d + 1}{n}$ lorsque $[M] > 10 \times [ML_n]$
- $pL < \frac{pK_d - 1}{n}$ lorsque $[ML_n] > 10 \times [M]$



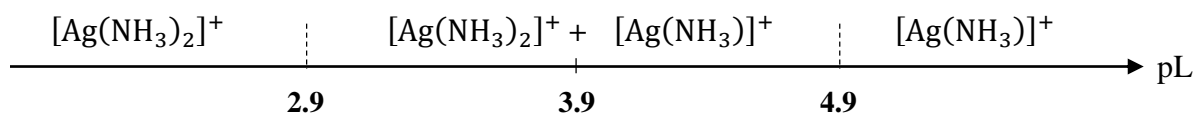
Exemple : Complexes d'Ag⁺ avec les ligands NH₃

Les complexes formés entre l'ion argent (Ag⁺) et l'ammoniac (NH₃) présentent des constantes de dissociation successives avec des pK_d proches, impliquant $\Delta pK_d < 2$:

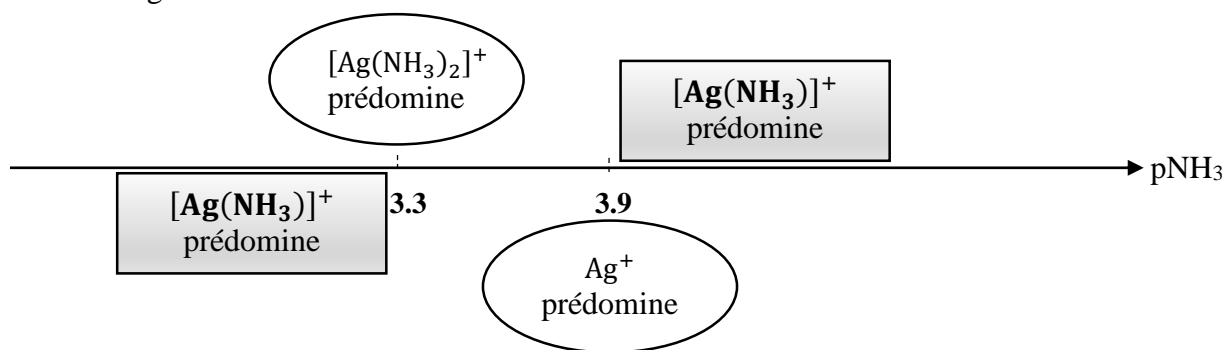
- Pour le couple ([Ag(NH₃)]⁺/Ag⁺)



- Pour le couple $pK_d([Ag(NH_3)_2]^+/[Ag(NH_3)]^+) = 3.9$

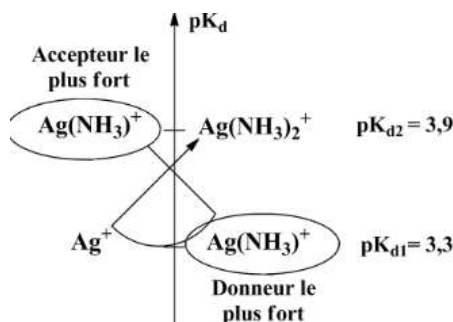
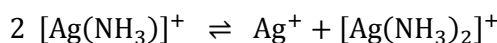


On obtient le diagramme :



On observe que $[\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+$ présente des domaines de prédominance disjoints, ce qui indique une instabilité de cette espèce. $[\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+$ agit comme le donneur et l'accepteur le plus fort des deux couples : $([\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+/\text{Ag}^+)$ et $[\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+/\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$.

$[\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+$ se dissocie immédiatement en Ag^+ et $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ selon la réaction :



Selon la règle de γ , la constante K pour cette réaction est :

$$K = \frac{K_{d1}}{K_{d2}} = 10^{0.6} = 4 > 1$$

Le couple stable en solution est donc $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+/\text{Ag}^+$

L'équilibre de complexation final : $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + 2 \text{NH}_3$

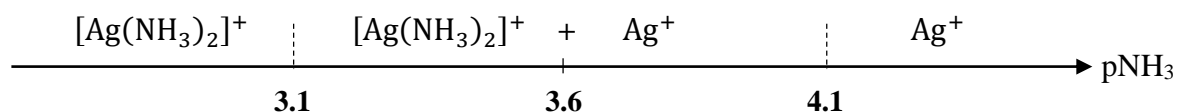
La constante de dissociation totale : $K_d = K_{d1} \times K_{d2} \Rightarrow \text{p}K_d = \text{p}K_{d1} + \text{p}K_{d2} = 3.3 + 3.9 = 7.2$

$$K_d = \frac{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2}{[[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+]} \Rightarrow \text{NH}_3 = \sqrt{\frac{K_d \times [[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+]}{[\text{Ag}^+]}}$$

$$\text{pNH}_3 = -\log [\text{NH}_3] = -\frac{1}{2} \log \left(\frac{K_d \times [[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+]}{[\text{Ag}^+]} \right)$$

$$\text{pNH}_3 = \frac{1}{2} \left(\text{p}K_d + \log \frac{[\text{Ag}^+]}{[[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+]} \right)$$

$$\text{Lorsque } [\text{Ag}^+] = [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ \Rightarrow \text{pNH}_3 = \frac{\text{pK}_d}{2} = \frac{7.2}{2} \Rightarrow \text{pNH}_3 = 3.6$$



3.4. Facteurs internes influençant la stabilité des complexes (prévision de réactions)

3.4.1. Compétition entre complexes d'un même ion central

Lorsqu'un ion métallique est en présence de plusieurs ligands différents dans un même milieu, il peut former plusieurs complexes en fonction de l'affinité qu'il présente pour chaque ligand. L'échange entre ces ligands se produit dans le sens qui favorise la formation du complexe le plus stable. Cette stabilité est déterminée par la constante de formation du complexe, souvent exprimée en termes de pK_d (logarithme négatif de la constante de dissociation du complexe). Plus la valeur de pK_d est élevée, plus le complexe est stable.

Exemple 1 : Compétition entre NH_3 et $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ pour l'ion Ag^+

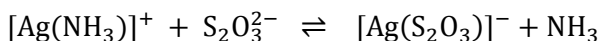
Considérons l'ion argent Ag^+ en présence de deux ligands : l'ammoniac (NH_3) et le thiosulfate ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$). Les constantes de dissociation des complexes formés sont les suivantes :

$$[\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+ : \text{pK}_d = 3.3 ; [\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-} : \text{pK}_d = 8.8 \text{ et } [\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)]^- : \text{pK}_d = 13.5.$$

Ces valeurs indiquent que la stabilité des complexes suit l'ordre croissant suivant :

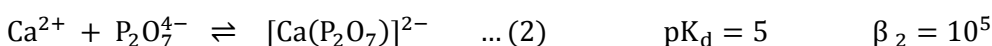
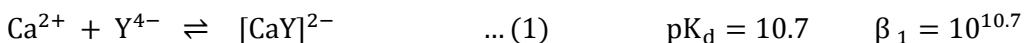
$$[\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+ < [\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-} < [\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)]^-$$

Si l'on ajoute le ligand $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ à une solution contenant le complexe $[\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+$, l'ion Ag^+ va préférentiellement former le complexe le plus stable, c'est-à-dire $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)]^-$. La réaction prépondérante s'écrit alors :



Exemple 2 : Compétition entre Y^{4-} et $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ pour l'ion Ca^{2+}

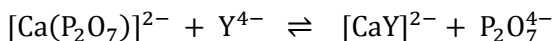
Considérons maintenant l'ion calcium Ca^{2+} en présence de deux ligands : l'ion éthylènediaminetétracétate (EDTA), noté Y^{4-} , et le diphosphate ($\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$). Les équilibres de formation des complexes sont :



L'ion EDTA (Y^{4-}) est une molécule organique qui présente une forte affinité pour les ions métalliques et forme des complexes très stables.

- Lorsque Ca^{2+} , Y^{4-} et $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ sont présents simultanément dans une solution, la réaction prépondérante sera la formation du complexe $[\text{CaY}]^{2-}$ (réaction 1) car $\beta_1 \gg \beta_2$, indiquant que le complexe avec l'EDTA est beaucoup plus stable.
- Le complexe $[\text{Ca}(\text{P}_2\text{O}_7)]^{2-}$ ne se formera qualitativement que si Ca^{2+} est en excès par rapport à Y^{4-} selon l'équilibre (2).

Si on met initialement Ca^{2+} et $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ en solution, la formation du complexe $[\text{Ca}(\text{P}_2\text{O}_7)]^{2-}$ sera quasi-totale. Cependant, l'ajout ultérieur de Y^{4-} entraînera la destruction du complexe diphosphate au profit du complexe plus stable $[\text{CaY}]^{2-}$, selon la réaction suivante :



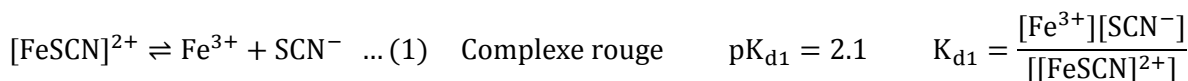
La constante d'équilibre associée à cette réaction est donnée par :

$$K = \frac{[\text{CaY}]^{2-}[\text{P}_2\text{O}_7^{4-}]}{[\text{Ca}(\text{P}_2\text{O}_7)]^{2-}[\text{Y}^{4-}]} = \frac{\beta_1}{\beta_2} = \frac{10^{10.7}}{10^5} = 10^{5.7}$$

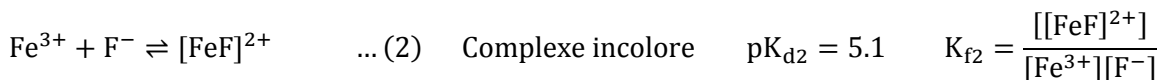
Cette valeur élevée de K confirme que le complexe $[\text{CaY}]^{2-}$ est nettement plus stable que $[\text{Ca}(\text{P}_2\text{O}_7)]^{2-}$, et donc que l'EDTA déplace le diphosphate dans la compétition pour l'ion calcium.

Exemple 3 : Compétition entre SCN^- , F^- et $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ pour l'ion Fe^{3+}

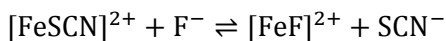
Considérons l'ion fer(III) Fe^{3+} en présence de différents ligands : thiocyanate SCN^- , fluorure F^- et oxalate $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$. Les équilibres de formation des complexes sont les suivants :



Lors de l'ajout d'ions fluorure F^- , ceux-ci réagissent avec Fe^{3+} pour former un complexe plus stable :



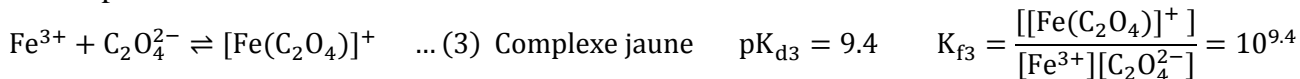
La stabilité étant plus grande pour $[\text{FeF}]^{2+}$ ($pK_{d2} > pK_{d1}$), l'équilibre (1) est déplacé vers la droite pour favoriser la formation du complexe fluoré :



La constante d'équilibre globale est donnée par :

$$K = \frac{[\text{FeF}]^{2+}[\text{SCN}^-]}{[\text{FeSCN}]^{2+}[\text{F}^-]} = K_{f2}([\text{FeF}]^{2+}) \times K_{d1}([\text{FeSCN}]^{2+}) = \frac{K_{d1}}{K_{d2}} = 10^{5.1} \times 10^{-2.1} = 10^3$$

Lors de l'ajout d'ions oxalate $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, ceux-ci réagissent avec $[\text{FeF}]^{2+}$ pour former un complexe encore plus stable :



L'équilibre suivant est alors observé : $[\text{FeF}]^{2+} + \text{C}_2\text{O}_4^{2-} \rightleftharpoons [\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)]^+ + \text{F}^-$

Avec une constante d'équilibre :

$$K = \frac{[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)]^+[\text{F}^-]}{[\text{FeF}]^{2+}[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]} = K_{f3}([\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)]^+) \times K_{d2}([\text{FeF}]^{2+}) = \frac{K_{d2}}{K_{d3}} = 10^{9.4} \times 10^{-5.1} = 10^{4.3}$$

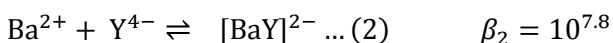
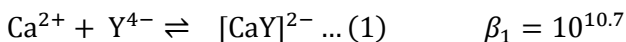
Le complexe possédant le pK_d le plus élevé est le plus stable et tend à déplacer les autres complexes au profit de sa formation. Ainsi, $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)]^+$ finit par remplacer $[\text{FeF}]^{2+}$, qui lui-même avait remplacé $[\text{FeSCN}]^{2+}$, illustrant la compétition entre les ligands en fonction de leur affinité pour l'ion central.

3.4.2. Compétitions entre complexes d'un même ligand

Dans ce cas, on considère un même ligand en présence de deux cations métalliques différents. Le ligand va préférentiellement se lier au métal formant le **complexe le plus stable**, ce qui est déterminé par la constante de formation (β) ou son logarithme négatif, pK_d .

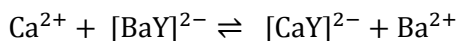
Exemple : Compétition entre Ca^{2+} , Ba^{2+} pour le ligand EDTA

L'EDTA (éthylènediaminetétraacétate, noté Y^{4-}) est un ligand hexadentate qui forme des complexes très stables avec les cations métalliques. Considérons ses interactions avec Ca^{2+} et Ba^{2+} :



On peut classer les couples $[\text{CaY}]^{2-}/\text{Ca}^{2+}$ et $[\text{BaY}]^{2-}/\text{Ba}^{2+}$ sur un diagramme accepteur-donneur en fonction de leurs pK_d :

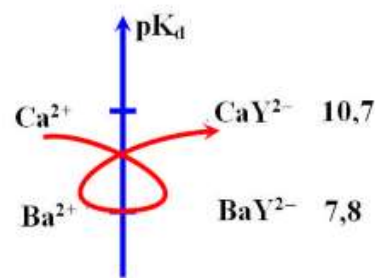
Puisque $\beta_1 > \beta_2$, le complexe $[\text{CaY}]^{2-}$ est plus stable que $[\text{BaY}]^{2-}$. Cela signifie que si l'on ajoute des ions Ca^{2+} à une solution contenant $[\text{BaY}]^{2-}$, la réaction suivante se produira pour favoriser la formation du complexe le plus stable :



La constante d'équilibre de cette réaction est donnée par :

$$K = \frac{\beta_1}{\beta_2} = 10^{(pK_{d1} - pK_{d2})} = 10^{(10.7 - 7.8)} = 10^{2.9}$$

- Une valeur élevée de K indique que la réaction est fortement déplacée vers la droite, c'est-à-dire que l'ion Ca^{2+} remplace Ba^{2+} dans le complexe.
- Cette tendance est bien représentée sur l'échelle de pK_d de l'image : le complexe $[\text{CaY}]^{2-}$ ayant un pK_d plus élevé que $[\text{BaY}]^{2-}$, l'EDTA préfère se lier au calcium plutôt qu'au baryum.
- Cette propriété est utilisée dans des techniques de titrage complexométrique et en chimie analytique pour la séparation des ions métalliques en solution.



4. Influence du pH sur la stabilité des complexes

4.1. Les complexes à ligand ayant des propriétés basiques.

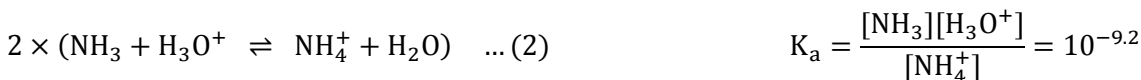
Certains ligands possèdent des propriétés acido-basiques ; en effet, ils disposent au moins d'un doublet électronique et constituent donc des bases capables d'accepter un ou plusieurs protons. Cette propriété entraîne une compétition entre la complexation et l'acidité : l'acidité de la solution influence ainsi la stabilité des complexes. La prévision qualitative de l'influence du pH sur l'équilibre de complexation s'appuie sur la loi de Le Chatelier

Exemple 1 : Ligands basiques et milieu acide

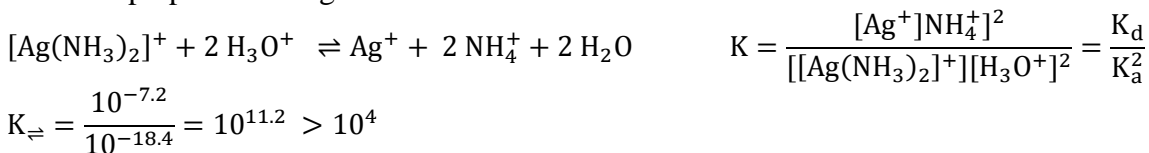
Observons comment l'équilibre de complexation de Ag^+ par NH_3 se modifie lors de l'ajout d'acide à la solution. L'équilibre de complexation entre Ag^+ et NH_3 s'écrit :



L'ajout d'acide fort dans la solution diminue la quantité d'ammoniac NH_3 libre en solution, en raison de la réaction suivante :



Réaction prépondérante globale :



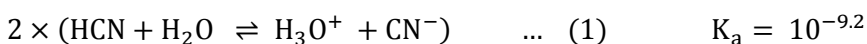
La réaction est donc quasi-totale, entraînant la destruction du complexe.

L'ammoniac est consommé par la réaction acido-basique (2) (l'équilibre (2) est fortement déplacé vers la droite car $K = 1/K_a = 10^{9.2}$ est très supérieur à 10^4), et selon le principe de Le Chatelier, le système réagit de façon à compenser cette perte par déplacement de l'équilibre (1) vers la droite, ce qui conduit à la destruction du complexe en milieu acide.

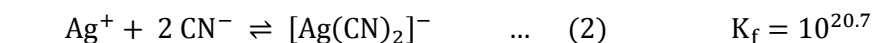
Exemple 2 : Force d'un acide et complexation

Les acides faibles deviennent plus forts par la complexation de leurs bases conjuguées.

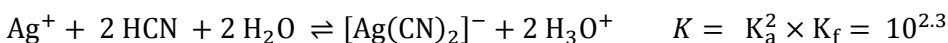
Considérons l'acide cyanhydrique HCN , un acide faible avec un $\text{p}K_a$ de 9.2 (HCN/CN^-).



L'ajout d'ions argent (Ag^+) complexent les ions cyanures CN^- modifie l':



Réaction globale :

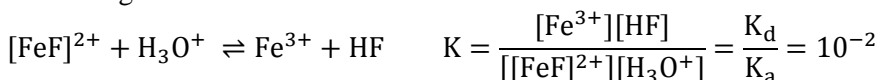


L'ion argent consomme les ions CN^- (l'équilibre (2) est fortement déplacé vers la droite car K_f est très supérieur à 10^3) et selon le principe de Le Chatelier, l'équilibre (1) se déplace vers la droite pour former davantage d'ions CN^- . Ainsi, HCN se comporte comme un acide fort.

Exemple 3 : complexe $[\text{FeF}]^{2+}$ en milieu acide



Réaction globale :



La réaction n'est pas spontanée ($K < 1$) dans le sens vers la droite. En milieu acide HF ; les ions Fe^{3+} sont naturellement complexé en $[\text{FeF}]^{2+}$

$$\begin{aligned} [\text{Fe}^{3+}] &= [\text{F}^-] + [\text{HF}] \quad ; \quad [\text{HF}] = \frac{[\text{F}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{K_a} \\ \Rightarrow [\text{Fe}^{3+}] &= [\text{F}^-] + \frac{[\text{F}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{K_a} \\ \Rightarrow [\text{Fe}^{3+}] &= [\text{F}^-] \left(1 + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_a} \right) \end{aligned}$$

Par ailleurs :

$$K_d = \frac{[\text{Fe}^{3+}][\text{F}^-]}{[[\text{FeF}]^{2+}]} \Rightarrow [\text{F}^-] = K_d \frac{[[\text{FeF}]^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]}$$

Soit : $[[\text{FeF}]^{2+}] = C$ la concentration de départ : $C = [[\text{FeF}]^{2+}] + [\text{Fe}^{3+}]$, Si le complexe est stable ($\text{p}K_d$ élevé) : $\Rightarrow [[\text{FeF}]^{2+}] = C$

$$\Rightarrow [\text{F}^-] = K_d \frac{C}{[\text{Fe}^{3+}]}$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow [\text{Fe}^{3+}] &= K_d \frac{C}{[\text{Fe}^{3+}]} \left(1 + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_a} \right) \\ \Rightarrow [\text{Fe}^{3+}] &= \sqrt{C \times K_d \left(1 + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_a} \right)} = f(\text{pH}) \end{aligned}$$

- $\text{pH} < \text{p}K_a$ le milieu est acide $\left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_a} \gg 1 \right)$ alors $[\text{Fe}^{3+}] = \sqrt{C \times K_d \left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_a} \right)}$

soit: $\log[\text{Fe}^{3+}] = \frac{1}{2}(\text{p}K_a - \text{p}K_d + \log C - \text{pH})$

- $\text{pH} > \text{p}K_a$ si le pH est assez élevé ($1 \gg [\text{H}_3\text{O}^+]$) ; $[\text{Fe}^{3+}] = \sqrt{C \times K_d}$

soit: $\log[\text{Fe}^{3+}] = \frac{1}{2}(\log C - \text{p}K_d) = \text{Cst}$

- $\text{pH} = \text{p}K_a$; $\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_a} = 1$ et $[\text{Fe}^{3+}] = \sqrt{2 C \times K_d}$

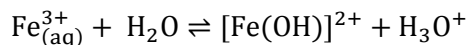
soit : $\log[\text{Fe}^{3+}] = \frac{1}{2}(\log C - \text{p}K_d + 0.301) = \text{Cst}$; constante décalé de 0.301 de la constante précédente

$[\text{Fe}^{3+}]$ non complexé est plus grand

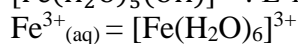
- Si K_d est plus élevé (complexe peu stable)
- Si K_a est plus faible (pour les coordinats qui sont des anions d'acides faibles)
- Si le pH diminue (on a destruction en milieu acide)

4.2. Les complexes avec un ion central formant des composés hydroxydes (Propriétés acides des aquacomplexes)

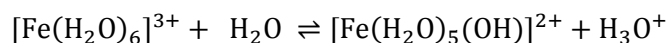
Certains centres métalliques ont des propriétés acido-basiques, comme ions fer(III) qui peuvent former des hydroxydes :



Le couple acido-basique apparent $\text{Fe}^{3+}/[\text{Fe}(\text{OH})]^{2+}$ correspond en fait au couple $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}/[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+}$. L'ion fer(III) en solution forme le complexe hexaaquafer(III) :



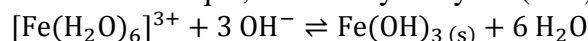
Cet ion possède des propriétés acides dans l'eau, car il peut s'établir l'équilibre :



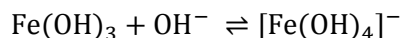
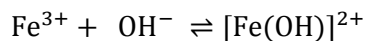
On voit donc que Fe^{3+} est un acide faible : $\text{pK}_a (\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}(\text{OH})^{2+}) = 2.2$

Donc si $\text{pH} < \text{pK}_a$, l'espèce majoritaire est Fe^{3+} , donc le complexe $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ reste stable.

En milieu basique, les ions hydroxydes (OH^-) précipitent le fer(III) sous forme d'hydroxyde de fer.

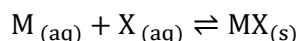
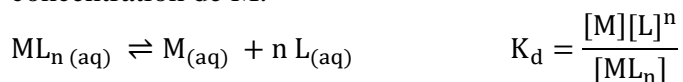


En milieu basique

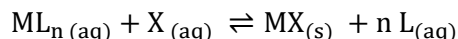


5. Dissociation d'un complexe et précipitation

La présence d'un ion capable de réagir avec l'ion métallique central M pour former un précipité insoluble peut déplacer l'équilibre de dissociation du complexe. Selon le principe de Le Chatelier, si la concentration de M est réduite par la formation d'un précipité, l'équilibre de dissociation se déplacera vers la droite, favorisant la dissociation du complexe pour rétablir une certaine concentration de M.

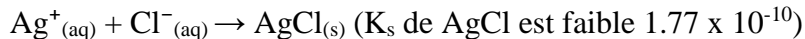


La réaction globale peut être vue comme la dissociation du complexe induite par la présence de l'ion X :

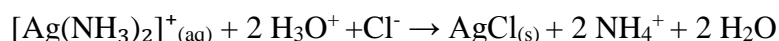


Exemple : Formation de AgCl

Considérons une solution contenant le complexe $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$. Si des ions chlorure (Cl^-) sont ajoutés à cette solution, les ions Ag^+ libérés par la dissociation du complexe réagiront avec les ions Cl^- pour former le précipité insoluble AgCl :



L'ajout de Cl^- provoque la précipitation d'AgCl, ce qui déplace l'équilibre de dissociation du complexe vers la droite, entraînant une dissolution progressive du complexe pour maintenir la concentration d' Ag^+ nécessaire à la formation d'AgCl.



6. Titrage complexométrique

6.1 Principe

Le principe du titrage complexométrique est analogue à celui des titrages acido-basiques :

- La réaction doit être quasi-totale, c'est-à-dire correspondre à la formation d'un complexe très stable (constante de formation β_n supérieure à 10^3).
- Il faut pouvoir détecter le point d'équivalence, c'est-à-dire le moment où l'ion métallique et les ligands ont entièrement réagi pour former le complexe.

On utilise principalement trois méthodes de détection :

- La colorimétrie
- La spectrophotométrie
- La potentiométrie (cet aspect ne sera pas abordé dans ce chapitre).

6.2. Dosage complexométrique par colorimétrie

On utilise des indicateurs colorés, qui sont des ligands faibles formant un complexe coloré avec l'ion métallique. Au point d'équivalence, la première goutte d'ion métallique en excès réagit avec l'indicateur, provoquant un changement de couleur.

Exemple : Titrage des ions magnésium par l'EDTA.

Les réactifs ($\text{Mg}^{2+} + \text{Y}^{4-}$) et le produit (MgY^{2-}) sont incolores. Pour visualiser la fin de la réaction, on utilise un indicateur coloré : le noir ériochrome T (NET), qui forme avec le magnésium un complexe rouge, moins stable que le complexe MgY^{2-} .

À l'équivalence, le complexe avec le NET se dissocie, et la solution vire du rouge au bleu.

6.3. Dosage complexométrique par spectrophotométrie

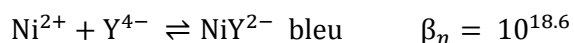
La formation d'un complexe coloré (absorbant dans le domaine visible) permet de suivre l'évolution de sa concentration par mesure de l'absorbance.

Loi de Beer-Lambert : $A = \varepsilon \times l \times [\text{ML}_n]$

où A est l'absorbance, ε le coefficient d'absorption molaire, l la largeur de la cuve, et $[\text{ML}_n]$ la concentration du complexe.

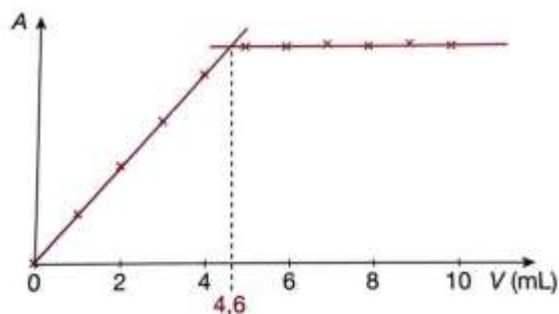
Exemple : Titrage des ions Ni^{2+} par l'EDTA.

Les ions Ni^{2+} réagissent avec l'EDTA pour former un complexe bleu, NiY^{2-} , selon l'équation :



À un volume $V_0 = 100 \text{ mL}$ d'une solution de nitrate de nickel de concentration C_0 , on ajoute progressivement, millilitre par millilitre, une solution de sel disodique d'EDTA ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$) de concentration $C = 0,20 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Après chaque ajout V , on agite, on prélève une petite quantité du mélange réactionnel, et on mesure son absorbance à 570 nm , longueur d'onde à laquelle le complexe absorbe. Ensuite, on replace le prélèvement dans le mélange, et on poursuit le titrage.

On obtient une courbe absorbance = $f(V)$, permettant de déterminer le point équivalent.



La courbe d'absorbance en fonction du volume d'EDTA ajouté (V) présente deux segments de droite:

- Une augmentation de l'absorbance avant le point équivalent, due à la formation croissante du complexe $[\text{NiY}]^{2-}$.
- Un plateau ou une faible pente après le point équivalent, car la concentration du complexe ne change plus significativement.

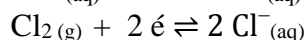
Le point équivalent est déterminé par l'intersection de ces deux segments de droite sur la courbe $A = f(V)$. À ce point, la quantité d'EDTA ajoutée est stœchiométriquement équivalente à la quantité d'ions Ni^{2+} initialement présents, ce qui permet de calculer la concentration C_0 de la solution de nitrate de nickel.

Chapitre V : Oxydo- Réduction

1. Définitions

Une réaction d'oxydoréduction est une réaction d'échange d'électrons (é) entre un donneur et un accepteur d'électrons.

• **un oxydant** est une espèce chimique, atome, ion ou molécule, susceptible de capter un ou plusieurs électrons. Ex : $\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})} + 1 \text{ é} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$



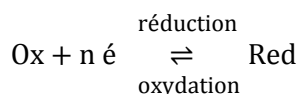
Lorsqu'un oxydant capte un ou plusieurs électrons, il se transforme en réducteur : cette réaction est appelée réduction. Une réduction est donc un gain d'électron(s).

• **un réducteur** est une espèce chimique, atome, ion ou molécule, susceptible de céder un ou plusieurs électrons. Ex : $\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})} + 1 \text{ é}$



Lorsqu'un réducteur cède un ou plusieurs électrons, il se transforme en oxydant : cette réaction est appelée oxydation. Une oxydation est donc une perte d'électron(s).

• **Couple oxydant/réducteur ou couple redox** : Un couple redox est constitué par deux espèces conjuguées qui échangent des électrons selon la demi-équation d'oxydoréduction :



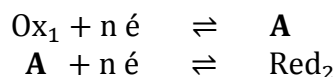
Où: n représente le nombre d'électrons échangés au sein du couple et é l'électron.

Dans le couple redox, le réducteur est toujours présenté à droite de l'oxydant (**Ox /Red**).

Remarque

Les espèces pouvant jouer soit le rôle d'oxydant soit le rôle de réducteur sont appelés **ampholytes**.

Par exemple, en notant A l'ampholyte :



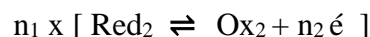
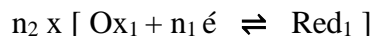
C'est le cas par exemple du cation Fe^{2+} qui joue le rôle de réducteur dans le couple ($\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$) et celui d'oxydant dans le couple ($\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}_{(\text{s})}$).

• **Réaction d'oxydoréduction** : Une réaction au cours de laquelle on a échange d'électrons entre deux couples redox Ox_1/Red_1 et Ox_2/Red_2 .

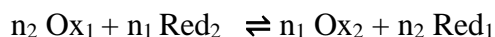
Les é n'existent pas à l'état libre en solution aqueuse. Pour qu'un oxydant puisse fixer les é, il faut qu'il y ait en présence un réducteur susceptible de les lui céder.

Le nombre d'électrons cédés par les espèces réductrices est exactement égal au nombre d'électrons captés par les espèces oxydantes.

Cela conduit à multiplier les demi-équations par les coefficients adéquats :



La réaction est alors écrite :



Ex1: Demi-équation : $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})} + 2 \text{é} \rightleftharpoons \text{Cu}_{(\text{s})}$

Demi-équation : $\text{Al}_{(\text{s})} \rightleftharpoons \text{Al}^{3+}_{(\text{aq})} + 3 \text{é}$

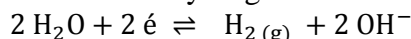
Equation bilan : $3 \text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})} + 2 \text{Al}_{(\text{s})} \rightleftharpoons 3 \text{Cu}_{(\text{s})} + 2 \text{Al}^{3+}_{(\text{aq})}$

• Couples redox de l'eau

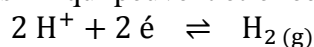
L'eau, en tant que solvant en solution aqueuse, possède non seulement des propriétés acido-basiques, mais également des propriétés oxydoréductrices. Elle peut intervenir dans des réactions d'oxydation et de réduction, ce qui donne lieu à deux couples redox fondamentaux :

Couples redox $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ ou H^+/H_2 : réduction de l'eau ou du proton

En milieu basique, l'eau peut être réduite en dihydrogène selon la demi-équation suivante :



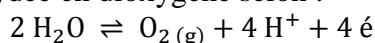
En milieu acide, ce sont les protons H^+ qui peuvent être réduits en dihydrogène :



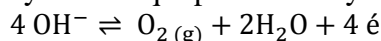
Ces deux demi-équations correspondent au couple redox H^+/H_2 (en milieu acide) ou $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ (en milieu basique).

Couples redox $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ ou O_2/OH^- : oxydation de l'eau ou de l'ion hydroxyde

En milieu acide, l'eau peut être oxydée en dioxygène selon :



En milieu basique, c'est l'ion hydroxyde OH^- qui peut être oxydé en dioxygène :



Ces réactions correspondent au couple redox $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ (en milieu acide) ou O_2/OH^- (en milieu basique).

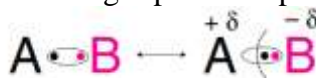
2. Nombre d'oxydation (n.o) (ou degré d'oxydation, d.o).

L'oxydation et la réduction peuvent être décrites par la variation du nombre d'oxydation (n.o).

Le n.o. est un nombre entier positif, négatif ou nul, représenté en chiffres romains pour le différencier d'un nombre de charge réel. Il quantifie la perte ou le gain d'électrons de l'élément, par rapport à l'atome neutre.

Au sein d'un édifice atomique, certains éléments vont avoir tendance à attirer les électrons mis en jeu dans les liaisons covalentes. On parle d'**électronégativité**.

En conséquence, les éléments qui « attirent » les électrons vont porter des **charges partielles** négatives ($-\delta$), tandis que les autres vont porter des charges partielles positives ($+\delta$).



Dans la molécule précédente, l'élément A (moins électronégatif que B) qui est déficitaire d'un électron est à l'état d'oxydation + I tandis que le nombre d'oxydation de l'élément B qui « gagne » un électron est - I.

On peut déterminer les **n.o.** à partir des règles conventionnelles suivantes :

- Le no d'un élément à l'état **atomique** ou l'état de **corps simple** égal à **0**

Ex : no (Cu_(s), atome neutre) = no (Fe) = no (Na) = 0, no (H₂) = no (O₂) = no (F₂) = no (Cl₂) = 0

- Le no d'un **ion simple** est égal à la charge de l'ion.

Ex : no (Cl⁻) = -I, no (Cu²⁺) = +II, no (O²⁻) = -II, no (Fe³⁺) = +III.

- Dans un corps composé, en général :

- Le no du Fluor **F** (l'élément le plus électronégatif) = **-I**.

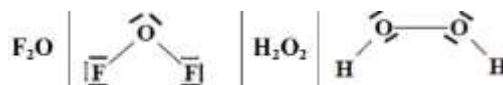
- Le no de l'hydrogène **H** lié à un atome plus électronégatif est égal à **+I** (sauf lorsqu'il est lié à un atome moins électronégatif ; c'est le cas des hydrures tels NaH, KH, LiH et CaH₂ : no (H) = **-I**).

Ex : le no (Na) = no (K) = no (Li) = +I dans NaH, KH, LiH, no (Ca) = +II dans CaH₂

- Le no de l'oxygène **O** (l'élément le plus électronégatif après le fluor) est égal à **-II** car il est souvent liés à des atomes moins électronégatifs sauf pour les peroxydes (H₂O₂, K₂O₂, Na₂O₂..) contenant une liaison O-O, le no est égal à **-I** et pour F₂O, le no égal à **+II**.

Ex : H-O-O-H : no (H) = +I, no (O) = **-I**,

F₂O : no (F) = -I, no (O) = **+II**.



- Pour une molécule, la somme des no est égale à zéro.

Ex : NH₃ : no (N) + 3 no (H) = 0 ⇒ no (N) = -3 no (H) = -III

- Pour un ion complexe, la somme des no est égale à la valeur algébrique de sa charge.

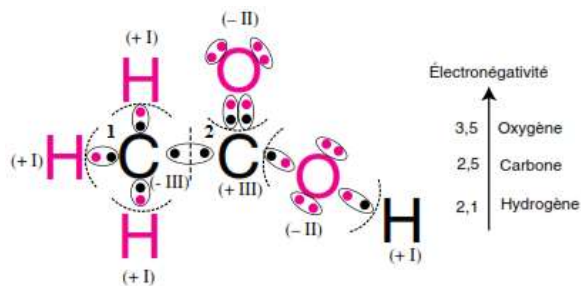
Ex : OCl⁻ : no (O) + no (Cl) = -1, -2 + no (Cl) = -1 ⇒ no (Cl) = +I

Cr₂O₇²⁻ : 2 no (Cr) + 7 no (O) = -2 ⇔ 2 no (Cr) + 7(-2) = -2 ⇒ no (Cr) = +VI

- Dans certains cas (en particulier les molécules organiques), la connaissance de la formule de Lewis et l'utilisation des valeurs d'électronégativité des éléments du tableau périodique ($\chi(O) = 3.5$; $\chi(N) = 3$; $\chi(C) = 2.5$; $\chi(H) = 2.1$) sont nécessaire pour déterminer le vrai degré d'oxydation de chaque élément.

Ex : CH₃CH₂OH : C₂H₆O, 2 no (C) + 6 no (H) + no (O) = 0 ⇒ no (C) = -II : c'est la valeur moyenne des no des deux carbones, elle pourra être utilisée pour équilibrer une demi-réaction.

En considérant la formule de Lewis :



on aura : no (C¹) = -III et no (C²) = +III

- Dans une réaction d'oxydation le no augmente. **Ex** : Zn ⇌ Zn²⁺ + 2 é

no(Zn) = 0 no(Zn) = +II

- Dans une réaction de réduction le no diminue. **Ex** : MnO₄⁻ + 8 H⁺ + 5 é ⇌ Mn²⁺ + 4 H₂O

no(Mn) = VII no(Mn) = II

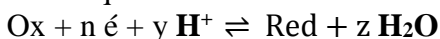
- Une réaction d'oxydoréduction est une réaction au cours de laquelle le n.o. d'un ou plusieurs éléments varie.

3. Équilibrage des demi-équations redox

Un grand nombre de couples redox sont formés d'espèces chimiques qui ne contiennent qu'un seul type d'atomes. Équilibrer la demi-équation redox se résumera à vérifier la **conservation de la matière**, et ensuite à ajuster le nombre d'électrons échangés (en calculant le n.o afin de déduire le nombre des électrons échangés).

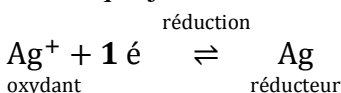


Dans le cas où les espèces chimiques qui composent le couple contiennent les éléments **oxygène** et **hydrogène**, il faudra faire intervenir de l'eau (H₂O) et des protons (H⁺) afin de pouvoir équilibrer la demi-équation redox.

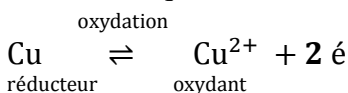


Exemple :

- Si on considère le couple redox (Ag⁺/Ag), l'ion argent (I) joue le rôle d'oxydant et l'argent métallique joue le rôle de réducteur. La demi-équation associée s'écrit :



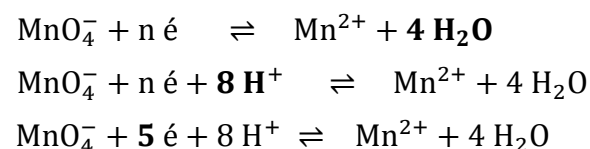
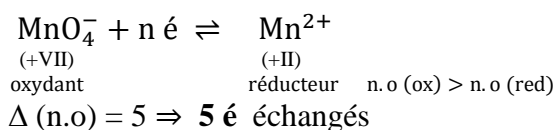
- Dans le cas de la transformation du cuivre en ions cuivre (II), le couple redox mis en jeu est (Cu²⁺/Cu) et la demi-équation redox associée est :



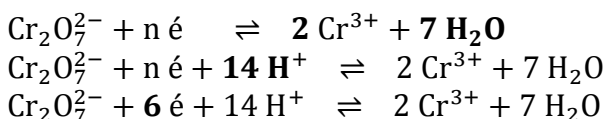
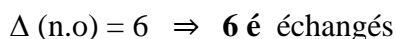
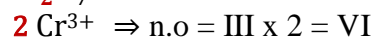
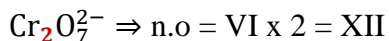
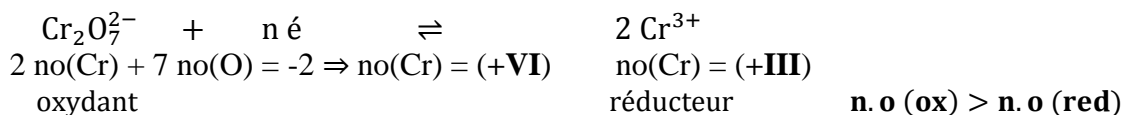
- Dans le couple redox (MnO₄⁻/Mn²⁺), les deux espèces ne diffèrent pas uniquement par leur charge, mais aussi par les atomes qui les constituent. La demi-équation redox associée à ce couple doit être équilibrée en termes d'espèces chimiques dans un premier temps, puis ensuite en termes de charges.

L'**oxygène** est apporté par l'eau, le solvant présent en solution

L'**hydrogène** est apporté par des protons (H⁺) si l'on est en milieu acide.

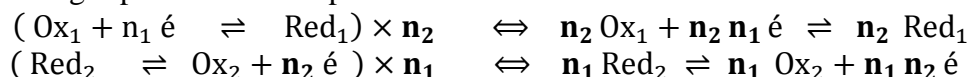


- Soit le couple redox (Cr₂O₇²⁻/Cr³⁺)

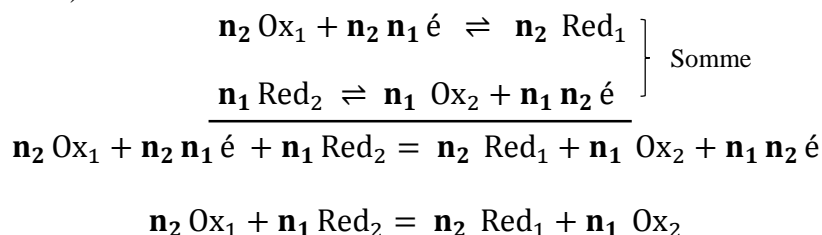


4. Équilibrage de la réaction redox par le nombre d'oxydation

- Identifier l'oxydant et le réducteur : n.o (Ox) > n.o (Red).
- Équilibrer séparément les deux demi-réactions
- Multiplier les deux demi-réactions par des nombres de telle manière à avoir le même nombre d'électrons échangés par les deux couples.

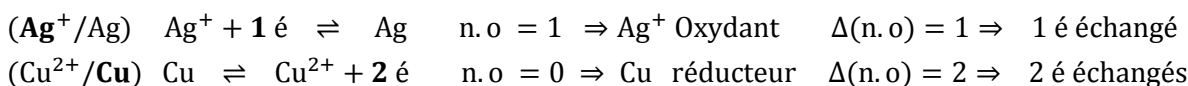


- Faire la somme des demi réactions et faire les simplifications. (Dans la réaction globale, les é ne doivent plus apparaître).

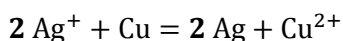
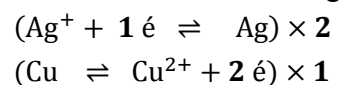


Exemple

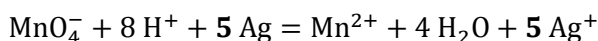
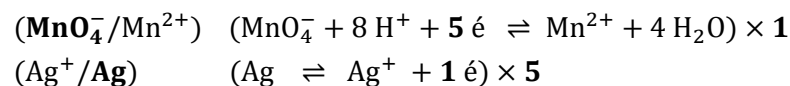
- On considère la réaction qui a lieu entre les ions argent (I) et le cuivre métallique. Chaque couple redox permet d'écrire une demi-équation redox.



La transformation redox globale met en jeu le même nombre d'électrons.



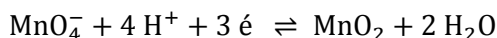
- Dans le cas d'une réaction entre l'argent métallique et les ions permanganate, le bilan de la réaction implique également la présence d'eau et de protons, car elle se déroule en milieu acide.



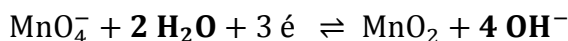
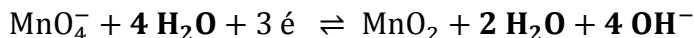
Remarque (Équilibrer une réaction d'oxydoréduction en milieu basique)

Si la réaction d'oxydoréduction se produit en milieu basique, domaine de prédominance des ions hydroxyde OH^- , les ions H^+ ne doivent pas apparaître. On ajoute alors à droite et à gauche autant d'ions OH^- qu'il y avait d'ions H^+ . On combine les ions H^+ avec les ions OH^- pour former les molécules d' H_2O que l'on peut simplifier de part et d'autre.

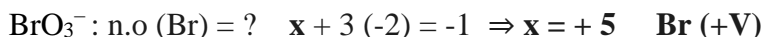
Ex1 : Vers pH = 10, MnO_4^- est réduit en MnO_2



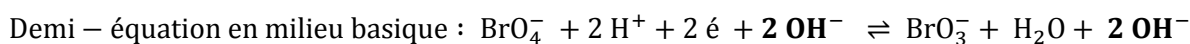
On a ajouté 4 OH^- à droite et à gauche pour former les molécules d' H_2O



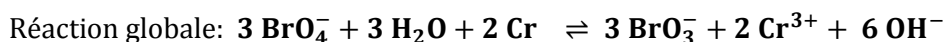
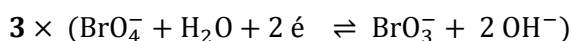
Ex2 : Equilibrage en milieu basique des couples $\text{BrO}_4^-/\text{BrO}_3^-$ et Cr^{3+}/Cr



Le brome est **réduit** : $\Delta(\text{n.o}) = 5 - 7 = -2 \Rightarrow 2 \text{ é échangés}$

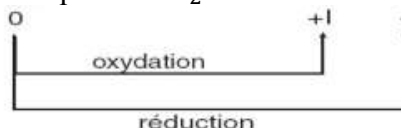
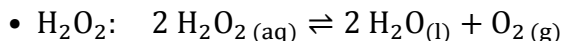
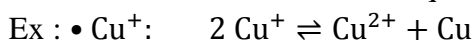


Le chrome métallique est **oxydé** en Cr^{3+} : $\text{Cr} \rightleftharpoons \text{Cr}^{3+} + 3 \text{é}$



5. Réaction de dismutation et antidismutation

C'est une réaction au cours de laquelle une même espèce subit à la fois une oxydation et une réduction.



On a deux couples redox :

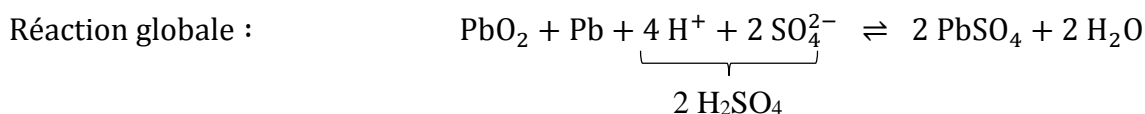
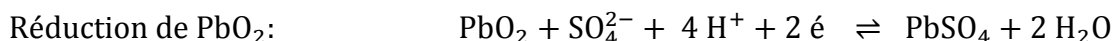
Cl_2/Cl^- : le chlore joue ici le rôle d'un oxydant (réduit en Cl^-).

ClO^-/Cl_2 : le chlore joue le rôle d'un réducteur (oxydé en ClO^-).

Par conséquent le chlore joue le rôle d'un ampholyte oxydoréducteur.

Exemple d'équilibrage : la réaction dans l'accumulateur au plomb

Comment équilibrer la réaction suivante : $\text{PbO}_2 + \text{Pb} \rightleftharpoons \text{PbSO}_4$ (en milieu acide, H_2SO_4) ?



- Dans le sens direct (décharge de la batterie), la réaction est une réaction **antidismutation** (réaction où deux espèces chimiques contenant le même élément à différents états d'oxydation réagissent pour former une espèce où l'élément a un état d'oxydation intermédiaire) ; le plomb existe sous deux formes: Pb(0) et Pb(IV), et les deux réagissent pour former Pb(II).
- Dans le **sens inverse** (recharge), la réaction d'oxydoréduction est une **dismutation** car le même élément (le plomb) subit à la fois une oxydation et une réduction, passant d'un état d'oxydation intermédiaire (II dans PbSO₄) à deux états d'oxydation différents (0 dans Pb et IV dans PbO₂). Un atome de plomb dans PbSO₄ est réduit à Pb(0), tandis qu'un autre atome de plomb dans une autre molécule de PbSO₄ est oxydé à Pb(IV).

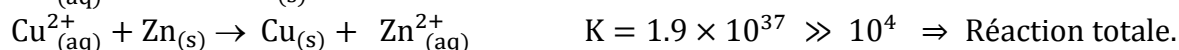
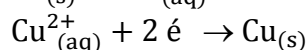
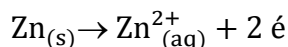
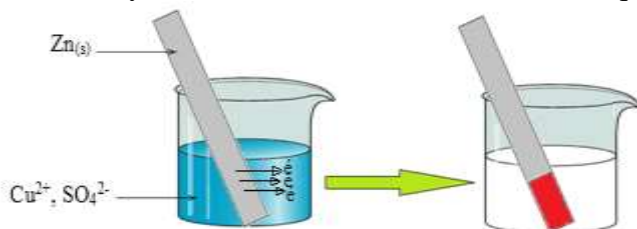
6. Réalisation pratique des réactions d'oxydoréduction

Les réactions d'oxydoréduction impliquent un transfert d'électrons entre les espèces constituant deux couples redox. Ce transfert peut se réaliser de deux manières principales :

6.1. Transfert direct d'électrons (Voie chimique)

Dans ce type de réaction, les réactifs entrent en contact direct, permettant ainsi un transfert d'électrons spontané. Aucun circuit électrique externe n'est nécessaire.

Exemple : Lorsqu'on plonge une lame de zinc métallique (Zn_(s)) dans une solution de cuivre (II) (Cu²⁺), le zinc s'oxyde en cédant des électrons au cuivre qui se réduit.



6.2. Transfert indirect d'électrons (Voie électrochimique)

Dans ce cas, les deux demi-réactions d'oxydation et de réduction sont spatialement séparées dans des compartiments distincts, appelés demi-cellules. Ces demi-cellules sont reliées par un circuit électrique externe permettant le passage des électrons et par un pont salin ou une membrane poreuse assurant le maintien de la neutralité électrique. L'ensemble constitue une **cellule électrochimique**. Selon la nature des réactions d'oxydoréduction et le sens du courant électrique, on distingue deux types principaux de cellules électrochimiques :

- **Les cellules galvaniques (ou piles) :** les réactions d'oxydoréduction sont spontanées et produisent un courant électrique. L'énergie chimique est convertie en énergie électrique.

Exemple : La pile Daniell.

- **Les cellules électrolytiques :** les réactions d'oxydoréduction sont forcées par l'application d'un courant électrique extérieur; sens inverse à celui de la cellule galvanique (pile) correspondante. L'énergie électrique est utilisée pour provoquer une réaction chimique non spontanée.

Exemple: L'électrolyse de l'eau.

6.2.1. Les cellules galvaniques (piles électrochimiques)

6.2.1.1. Définitions

Une pile est un générateur électrochimique dont le fonctionnement est associé à la progression d'une réaction d'oxydoréduction.

Une pile est constituée de deux demi-cellules (ou demi piles) contenant chacune une électrode (anode et cathode) plongée dans une solution électrolytique. Les deux demi-cellules sont reliées par un circuit électrique externe et un pont salin (constitué d'un sel: KCl, KNO₃, NH₄OH...).

Une demi-pile est l'ensemble d'un couple Ox/Red et un électrolyte en contact avec un Conducteur.
Exemple: lame de Cu plongée dans une solution de Cu²⁺, Couple Cu²⁺/Cu.

Une électrode est un conducteur électrique, généralement métallique, qui sert d'interface entre un matériau conducteur électronique (métal) et un matériau conducteur ionique (électrolyte) dans une cellule électrochimique. Elle joue un rôle crucial dans les réactions d'oxydoréduction en servant de site pour les transferts d'électrons.

La pile comporte deux **électrodes** séparées, l'une est le siège de l'oxydation (perte d'électrons), l'autre le siège de la réduction (gain d'électrons) ; les électrons sont conduits du réducteur à l'oxydant par un fil métallique extérieur. À l'intérieur de la pile, la conduction du courant est assurée par le déplacement d'ions.

L'électrode où se produit l'oxydation est appelée **anode**. C'est le pôle négatif de la pile.

L'électrode où se produit la réduction est appelée **cathode**. C'est le pôle positif de la pile.

oxydation , réduction
 n o d e a t h d e

6.2.1.2. La pile Daniell

La pile Daniell est un exemple classique de pile électrochimique. Elle est constituée de deux demi-piles:

- Demi-pile de zinc: Une lame de zinc plongée dans une solution de sulfate de zinc (ZnSO₄).
- Demi-pile de cuivre: Une lame de cuivre plongée dans une solution de sulfate de cuivre (CuSO₄).
- Un pont salin: Un tube en U rempli d'une solution de sel (comme le chlorure de potassium KCl) qui permet le passage des ions sans mélanger les solutions.

Fonctionnement de la pile Daniell

- Oxydation du zinc à l'anode:

Les atomes de zinc de la lame perdent des électrons et passent en solution sous forme d'ions Zn²⁺ :

$$\text{Zn(s)} \rightarrow \text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})} + 2\text{e}^{-}$$

- Réduction du cuivre à la cathode:

Les électrons libérés par le zinc circulent dans le circuit extérieur vers la lame de cuivre.

Les ions cuivre Cu²⁺ présents dans la solution captent ces électrons et se déposent sur la lame de cuivre sous forme métallique : $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})} + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{Cu(s)}$

- Rôle du pont salin:

Le pont salin permet de maintenir la neutralité électrique dans les deux demi-piles. Les ions négatifs (anions) migrent de la demi-pile de cuivre vers celle de zinc, tandis que les ions positifs (cations) migrent dans le sens inverse.

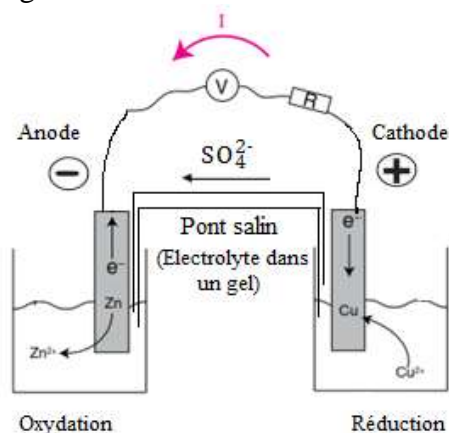
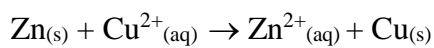


Schéma 1. Exemple de cellule galvanique : la pile Daniell avec électrolyte dans un gel.

Équation bilan de la réaction

En combinant les deux demi-équations, on obtient l'équation bilan de la réaction globale de la pile de Daniell :



Remarque

- Dans le compartiment du cuivre on aura un dépôt de cuivre sur la lame de cuivre (sa masse augmente)
- Dans le compartiment du zinc, la lame de zinc se corrode (sa masse diminue).
- L'ampèremètre mesure le courant de court-circuit.
- Le voltmètre mesure la force électromotrice (ΔE) de la pile : $\Delta E = E_{(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})} - E_{(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})}$

6.2.1.3. Convention d'écriture d'une pile

- La représentation formelle de la pile est obtenue en plaçant la borne négative à gauche et en indiquant les espèces chimiques rencontrées dans la pile.
- Le pont salin est représenté par une double barre.

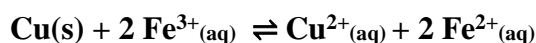
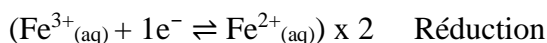
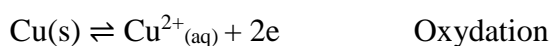
La pile Daniell est ainsi schématisée par : $(-) \text{Zn}/\text{Zn}^{2+} // \text{Cu}^{2+}/\text{Cu} (+)$

6.2.1.4. Piles à électrodes inertes



(Active) (inerte)

L'électrode de platine assure seulement le transfert des électrons sans participer à la réaction d'oxydo réduction.



6.2.1.5. Force électromotrice d'une pile

La force électromotrice (f.é.m.) ΔE d'une pile est la capacité d'une pile à générer un courant électrique en déplaçant des électrons à travers un circuit. Cette capacité est directement liée au déséquilibre chimique existant entre les deux demi-piles qui constituent la pile.

Une pile épuisée est une pile où la réaction est à l'équilibre: elle a perdu son aptitude à déplacer les électrons et sa f.é.m. est nulle.

La force électromotrice de la pile est égale à la différence de potentiel entre la cathode et l'anode :

$$E_{\text{pile}} = E^+ - E^-$$

6.2.2. Les cellules électrolytiques

Contrairement à une pile qui convertit de l'énergie chimique en énergie électrique, une cellule électrolytique utilise de l'énergie électrique pour induire une réaction chimique non spontanée. En d'autres termes, elle transforme l'énergie électrique en énergie chimique.

Principe de fonctionnement

Source de courant externe: Une source de courant continu est connectée aux électrodes de la cellule.

Oxydation à l'anode: L'électrode connectée au pôle positif (+) de la source est appelée anode. Les anions présents dans l'électrolyte perdent des électrons et sont oxydés.

Réduction à la cathode: L'électrode connectée au pôle négatif (-) de la source est appelée cathode. Les cations présents dans l'électrolyte gagnent des électrons et sont réduits.

Applications des cellules électrolytiques

Les cellules électrolytiques ont de nombreuses applications industrielles et technologiques :

- Électrolyse de l'eau: Production d'hydrogène et d'oxygène.
- Production de métaux purs: Électrolyse de sels fondus ou de solutions aqueuses.
- Revêtements métalliques: Galvanisation, chromé, etc.
- Production de produits chimiques: Chlore, soude, etc.
- Stockage d'énergie: Batteries rechargeables.

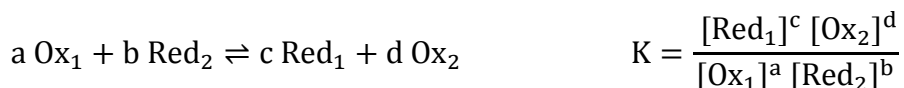
Comparaison avec les piles

Caractéristique	Pile	Cellule électrolytique
Transformation d'énergie	Chimique → Électrique	Électrique → Chimique
Réaction	Spontanée	Non spontanée
Rôle de la source de courant	Fournit le courant	Reçoit le courant
Utilisation courante	Alimenter des appareils	Produire des substances

7. Formule de Nernst

La loi de Nernst, découverte par le chimiste allemand Walther Nernst, exprime mathématiquement la variation de la force électromotrice (f.é.m.) d'une pile en fonction des concentrations des espèces chimiques en solution et des pressions partielles des gaz impliqués dans la réaction d'électrode. Cette loi, qui trouve ses fondements en thermodynamique, permet de prévoir comment la f.é.m. d'une pile évolue lorsque l'on modifie la composition chimique du milieu réactionnel.

L'équilibre chimique atteint dans une pile électrochimique est décrit par l'équation :



On part de l'équation de définition de l'énergie libre de Gibbs :

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln K$$

Puis, on exprime ΔG et ΔG° en fonction du potentiel d'électrode :

$$\Delta G = -n F \Delta E$$

$$\Delta G^\circ = -n F \Delta E^\circ$$

$F = N_A \cdot e$: charge d'une mole d'électrons ; $F = 1 \text{ Faraday} = 96500 \text{ coulombs}$

n : nombre d'é mis en jeu

ΔE : f.e.m de la pile.

ΔE° : f.e.m de la pile dans les conditions standard.

Avec : $\Delta E = E_1 - E_2$ et $\Delta E^\circ = E_1^\circ - E_2^\circ$

E_1 et E_2 sont respectivement les potentiels d'électrode 1 et 2 à l'instant initial

E_1° et E_2° sont respectivement les potentiels d'électrode 1 et 2 dans les conditions standards.

- La réaction est spontanée si : $\Delta G < 0$ c.-à-d. si $\Delta E > 0 \Rightarrow E_1 > E_2$
- A l'équilibre, $\Delta G = 0 \Rightarrow \Delta E = 0 \Rightarrow E_1 = E_2$ (la pile est épuisée donc ne fonctionne plus).

En substituant ces expressions dans l'équation précédente, on obtient :

$$-n F \Delta E = -n F \Delta E^\circ + RT \ln K$$

En simplifiant par $-nF$, on arrive à l'équation de Nernst :

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

$$\Delta E = \Delta E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{1}{K}$$

$$\Delta E = \Delta E^\circ + \frac{RT \times 2.306}{n F} \log \frac{[\text{Ox}_1]^a [\text{Red}_2]^b}{[\text{Red}_1]^c [\text{Ox}_2]^d}$$

$$\Delta E = \Delta E^\circ + \frac{0.059}{n} \log \frac{[\text{Ox}_1]^a [\text{Red}_2]^b}{[\text{Red}_1]^c [\text{Ox}_2]^d} \quad \text{c'est la relation de Nernst}$$

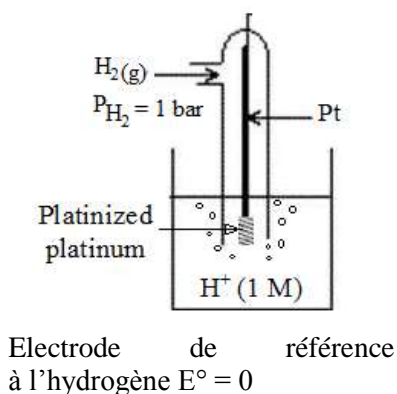
8. Mesure du potentiel d'électrode et types d'électrodes

Pourquoi ne peut-on mesurer directement le potentiel d'une électrode ?

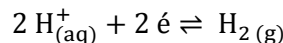
Un voltmètre mesure toujours une différence de potentiel. Il ne peut donc pas indiquer la valeur absolue du potentiel d'une seule électrode. Pour obtenir une mesure, il est nécessaire de constituer une pile électrochimique en reliant l'électrode étudiée à une autre électrode de référence dont le potentiel est connu. La tension mesurée par le voltmètre correspond alors à la force électromotrice (f.é.m.) de cette pile, qui est égale à la différence de potentiel entre les deux électrodes.

8.1. Électrode de référence; Électrode Normale à Hydrogène (E.N.H)

L'ENH (ou Électrode Standard à Hydrogène, ESH) est l'électrode de référence par excellence. Elle est constituée d'une lame de platine plongée dans une solution d'ions H^+ à l'activité égale à 1 ($pH = 0$) et baignée par un courant de dihydrogène sous une pression de 1 bar. Par convention, le potentiel de l'ESH est fixé à zéro volt ($E_{H^+/H_2}^\circ = 0 \text{ V}$).



L'électrode standard à hydrogène est le siège de l'équilibre :



L'équation de Nernst s'écrit pour cette réaction :

$$E = E^\circ + \frac{0.059}{2} \log \frac{[H^+]^2}{P_{H_2}} \Rightarrow E = E^\circ + 0.03 \log \frac{[H^+]^2}{P_{H_2}}$$

Par convention, on attribue à cette électrode le potentiel standard zéro: $E = 0 \text{ V}$ si $T = 25^\circ\text{C}$, $[H^+] = 1 \text{ mol/L}$, et $P_{H_2} = 1 \text{ bar} \Rightarrow E^\circ (H^+/H_2) = 0 \text{ V}$

Pour $E^\circ(H^+/1/2H_2) = 0 \text{ V}$ et $P(H_2) = 1 \text{ bar}$, l'expression correcte du potentiel de l'électrode à hydrogène ($E(H_2)$) en fonction du pH est :
 $E(H^+/1/2H_2) = - 0.059 \text{ pH}$

Pourquoi l'ESH ?

- Reproductibilité: Sa construction est simple et reproductible.
- Potentiel connu: Son potentiel est défini comme référence.
- Inertie: Le platine est un métal noble qui ne réagit pas avec les espèces en solution.

8.2. Différents types d'électrodes

8.2.1. Électrode de Première Espèce

- **Électrode métallique:** Constituée d'un métal en équilibre avec ses ions dans la solution.

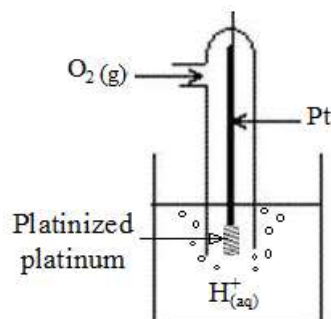
Ex: une lame d'argent métallique plongée dans une solution de nitrate d'argent ($Ag_{(s)} | Ag^+_{(aq)}$).



- **Électrode à gaz:** Un métal inerte (platine) plongé dans une solution contenant une espèce oxydée ou réduite, où barbotte la forme gazeuse correspondante.

Ex: Une lame de platine (Pt) servant d'anode dans une solution diluée d'acide sulfurique (H_2SO_4) et en présence d'oxygène gazeux constitue une électrode à gaz. La réaction électrochimique qui se produit à l'interface est la réduction de l'oxygène :

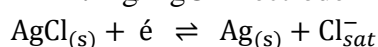




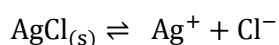
8.2.2. Électrode de Deuxième Espèce

Une électrode de deuxième espèce est constituée d'un métal en contact avec un sel peu soluble de ce métal et une solution contenant l'anion de ce sel.

Ex 1 : Ag/AgCl Electrode



$$E = E^\circ_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} + 0.059 \log[\text{Ag}^+]$$



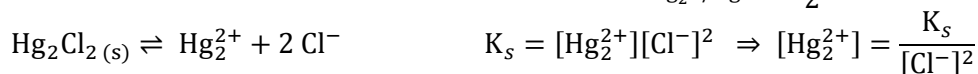
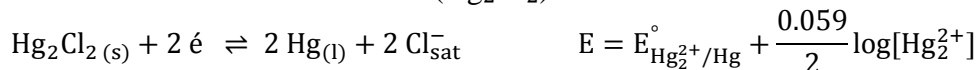
$$K_s = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] \Rightarrow [\text{Ag}^+] = \frac{K_s}{[\text{Cl}^-]}$$

$$E = E^\circ_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} + 0.059 \log \frac{K_s}{[\text{Cl}^-]}$$

$$E = \underbrace{E^\circ_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} + 0.059 \log K_s}_{E^\circ_{\text{AgCl}/\text{Ag}}} - 0.059 \log[\text{Cl}^-]$$

$$E^\circ_{\text{AgCl}/\text{Ag}}$$

Ex 2 : Une électrode au calomel (Hg_2Cl_2) en contact avec une solution de KCl saturée, (ECS) .



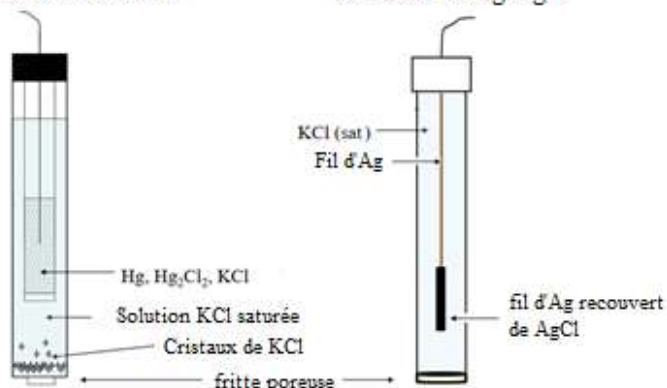
$$E = E^\circ_{\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}} + \frac{0.059}{2} \log \frac{K_s}{[\text{Cl}^-]^2}$$

$$E = \underbrace{E^\circ_{\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}} + \frac{0.059}{2} \log K_s}_{E^\circ_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}}} - \frac{2 \times 0.059}{2} \log[\text{Cl}^-]$$

$$E^\circ_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}}$$

Electrode au calomel

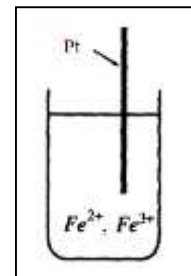
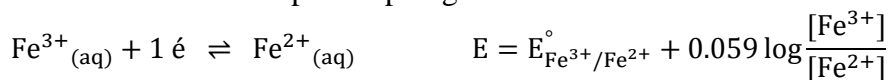
Electrode de Ag/AgCl



8.2.3. Électrode de Troisième Espèce

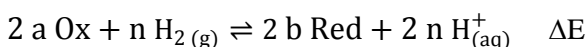
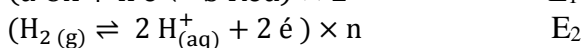
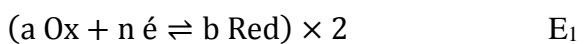
Une électrode de troisième espèce est une électrode inerte (platine, or) en contact avec deux formes oxydées et réduites d'un même élément à des degrés d'oxydation différents.

Ex : Une électrode de platine plongée dans une solution contenant des ions Fe^{2+} et Fe^{3+} .



8.3. Mesure du Potentiel d'Électrode

Pour mesurer le potentiel d'une électrode, on constitue une pile en la couplant à l'ESH. La f.é.m. mesurée est alors égale au potentiel de l'électrode étudiée.



$$\Delta E = \Delta E^{\circ} + \frac{0.059}{2 n} \log \frac{[\text{Ox}]^{2a} \times P_{\text{H}_2}^n}{[\text{Red}]^{2b} \times [\text{H}^+]^{2n}}$$

$$\Delta E = \Delta E^{\circ} + \frac{0.059}{2 n} \log \frac{[\text{Ox}]^{2a}}{[\text{Red}]^{2b}} + \frac{0.059}{2 n} \log \frac{P_{\text{H}_2}^n}{[\text{H}^+]^{2n}}$$

$$\Delta E = \Delta E^{\circ} + \frac{0.059}{n} \log \frac{[\text{Ox}]^a}{[\text{Red}]^b} + \frac{0.059}{2} \log \frac{P_{\text{H}_2}}{[\text{H}^+]^2}$$

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

9. Potentiel d'un couple redox (Potentiel d'électrode, E)

Le potentiel d'une électrode, noté E, est une grandeur caractéristique d'un couple oxydant/réducteur (Ox/Red) qui mesure sa tendance à gagner ou à perdre des électrons. Il est exprimé en volts (V) et est directement lié à la force électromotrice (f.é.m.) d'une pile électrochimique. La valeur de ce potentiel est déterminée par rapport à une électrode de référence, généralement l'électrode normale à hydrogène (ENH).

10. Potentiel standard d'électrode (E°)

Le potentiel standard d'une électrode est la valeur de son potentiel mesuré par rapport à l'électrode standard à hydrogène (ESH) lorsque toutes les espèces chimiques impliquées dans la demi-réaction sont dans leur état standard (concentrations à 1 mol/L, pression des gaz à 1 bar, $T = 25^{\circ}\text{C}$). On le note E° . Il caractérise la tendance intrinsèque du couple à gagner ou à perdre des électrons dans ces conditions.

Le potentiel standard E° est une grandeur caractéristique d'un couple redox qui permet de comparer le pouvoir oxydant ou réducteur de différents couples. Plus E° est élevé, plus l'oxydant du couple est fort. Inversement, plus E° est faible, plus le réducteur du couple est fort.

Pourquoi est-il important de préciser les conditions standard ?

En fixant des conditions expérimentales identiques (qui ne dépendent pas de la composition de la solution étudiée) pour tous les couples redox, on peut comparer leurs pouvoirs oxydants ou réducteurs de manière objective. Cela permet de dresser une échelle des potentiels standards, qui est un outil précieux pour prédire le sens des réactions d'oxydoréduction.

11. Classification des couples (Ox/Red)

La classification des couples redox repose sur le **pouvoir oxydant** ou **réducteur** de chaque espèce chimique constituant le couple. Ce pouvoir est lié à la facilité avec laquelle une espèce peut gagner ou perdre des électrons.

L'échelle des potentiels standards est utilisée pour comparer les pouvoirs oxydants ou réducteurs des différents couples redox. Plus le potentiel standard d'un couple est élevé, plus son oxydant est fort et son réducteur est faible. Inversement, plus le potentiel standard est bas, plus son oxydant est faible et son réducteur est fort.

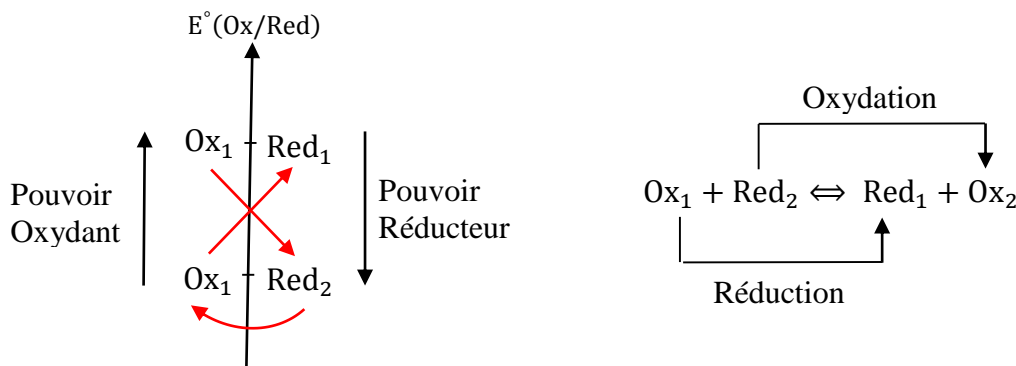
Couple redox	Demi-équation électronique	Potentiel normale de quelques couples redox
Au^{3+}/Au Pt^{3+}/Pt Ag^+/Ag Cu^+/Cu Cu^{2+}/Cu H^+/H_2 Pb^{2+}/Pb Sn^{2+}/Sn Ni^{2+}/Ni Fe^{2+}/Fe Cr^{3+}/Cr Zn^{2+}/Zn Al^{3+}/Al Mg^{2+}/Mg Na^+/Na K^+/K Li^+/Li	$\text{Au}^{3+} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Au}$ $\text{Pt}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Pt}$ $\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag}$ $\text{Cu}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}$ $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}$ $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2$ $\text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Pb}$ $\text{Sn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Sn}$ $\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ni}$ $\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}$ $\text{Cr}^{3+} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cr}$ $\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Zn}$ $\text{Al}^{3+} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Al}$ $\text{Mg}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mg}$ $\text{Na}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Na}$ $\text{K}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{K}$ $\text{Li}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Li}$	

12. Prédiction du sens des réactions d'oxydo-réduction

12.1. Prédiction qualitative: règle du gamma

Il est possible de prévoir qualitativement si une réaction entre un oxydant et un réducteur se produit ou non, en utilisant une échelle de potentiel et en y plaçant les potentiels standard des E° des deux couples étudiés. On utilise la règle du gamma :

- La force d'un oxydant augmente avec E° tandis que celle d'un réducteur diminue.
- La réaction entre un oxydant et un réducteur aura lieu (dans les conditions standard) si on peut tracer un gamma (comme la lettre grecque γ) entre l'oxydant d'un couple (Ox_1 , sur le schéma) et le réducteur de l'autre couple (Red_2 , sur le schéma).



Sur l'échelle : les potentiels standard augmentent de bas en haut ;
les espèces oxydantes sont placées à gauche de l'échelle et les réducteurs à droite

Il faut donc que le potentiel du couple de l'oxydant soit supérieur à celui du couple du réducteur pour qu'une réaction spontanée ait lieu dans les conditions standard.

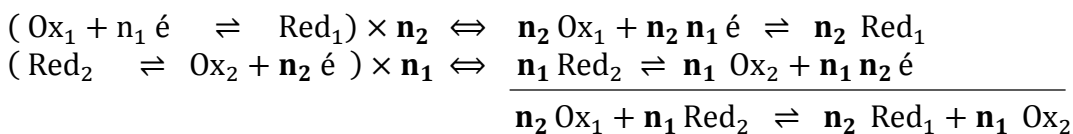
La règle du gamma implique que l'oxydant le plus fort (celui dont le couple redox possède le potentiel standard le plus grand) réagit avec le réducteur le plus fort (celui dont le couple redox a le potentiel standard le plus petit) pour donner l'oxydant le plus faible et le réducteur le plus faible.

Remarque importante

Pour prédire avec précision le sens d'une réaction d'oxydoréduction, il est crucial de comparer les potentiels d'oxydoréduction effectifs (E_1 et E_2) plutôt que de se limiter aux potentiels standard (E°_1 et E°_2), en particulier lorsque ces derniers sont très proches. En effet, les potentiels standard ne reflètent les conditions réelles d'une expérience que dans des conditions idéales.

La **loi de Nernst** permet de calculer les potentiels effectifs en tenant compte des concentrations réelles des espèces en solution. Ainsi, elle offre une évaluation plus précise de la force motrice d'une réaction d'oxydoréduction et permet de prédire si celle-ci sera spontanée dans les conditions expérimentales données.

12.2. Prédiction quantitative : détermination de la constante d'équilibre d'une réaction redox



$$K = \frac{[Red_1]^{n_2} [Ox_2]^{n_1}}{[Ox_1]^{n_2} [Red_2]^{n_1}}$$

Un état d'équilibre est atteint lorsque les potentiels E_1 du couple Ox_1/Red_1 et E_2 du couple Ox_2/Red_2 sont égaux.

$$\Rightarrow E_1 = E_2$$

$$E_1 = E_1^\circ + \frac{0.059}{n_1 n_2} \log \frac{[\text{Ox}_1]^{n_2}}{[\text{Red}_1]^{n_2}} \quad ; \quad E_2 = E_2^\circ + \frac{0.059}{n_1 n_2} \log \frac{[\text{Ox}_2]^{n_1}}{[\text{Red}_2]^{n_1}}$$

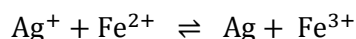
$$\Rightarrow E_1^\circ + \frac{0.059}{n_1 n_2} \log \frac{[\text{Ox}_1]^{n_2}}{[\text{Red}_1]^{n_2}} = E_2^\circ + \frac{0.059}{n_1 n_2} \log \frac{[\text{Ox}_2]^{n_1}}{[\text{Red}_2]^{n_1}}$$

$$\Rightarrow E_1^\circ - E_2^\circ = \frac{0.059}{n_1 n_2} \log \frac{[\text{Ox}_2]^{n_1}}{[\text{Red}_2]^{n_1}} \cdot \frac{[\text{Red}_1]^{n_2}}{[\text{Ox}_1]^{n_2}} = \frac{0.059}{n_1 n_2} \log K$$

$$\Rightarrow \Delta E^\circ = \frac{0.059}{n_1 n_2} \log K \quad \Rightarrow \quad \log K = \frac{n_1 n_2}{0.059} \cdot \Delta E^\circ$$

$$\Rightarrow K = 10^{(n_1 n_2 \cdot \Delta E^\circ / 0.059)}$$

Exemple : Calculer la Cte K de la réaction $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0.8 \text{ V}$, $E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0.77 \text{ V}$



Demi-réaction de réduction: $\text{Ag}^+ + 1 \text{ é} \rightleftharpoons \text{Ag}$

$$E_1 = E_1^\circ + \frac{0.059}{1} \log [\text{Ag}^+] \quad \Rightarrow \quad E_1 = 0.80 + 0.059 \log [\text{Ag}^+]$$

Demi-réaction d'oxydation: $\text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + 1 \text{ é}$

$$E_2 = E_2^\circ + \frac{0.059}{1} \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \quad \Rightarrow \quad E_2 = 0.77 + 0.059 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

La réaction globale: $\text{Ag}^+ + \text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{Fe}^{3+}$

La constante d'équilibre s'écrit à partir des concentrations des espèces en solution et en négligeant les solides purs (comme Ag métallique) :

$$K = \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Ag}^+][\text{Fe}^{2+}]}$$

$$\text{A l'équilibre : } E_1 = E_2 \Rightarrow 0.80 + 0.059 \log [\text{Ag}^+] = 0.77 + 0.059 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

$$0.80 - 0.77 = 0.059 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}][\text{Ag}^+]} \quad \Rightarrow \quad \Delta E^\circ = 0.03 = 0.059 \log K$$

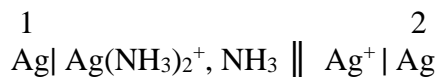
$$\Rightarrow K \approx 3 \quad \text{Equilibre faiblement déplacé vers la droite.}$$

La mesure de ΔE° constitue un bon moyen pour le calcul de la constante d'équilibre d'une Réaction.

13. Détermination de K_f d'un complexe

La force électromotrice (f.e.m.) d'une pile constitue un outil précieux pour la détermination de la constante de formation K_f d'un complexe.

Considérons la pile suivante :



Avec les concentrations :

$$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] = 5 \times 10^{-4} \text{ mol/L} \text{ et } [\text{NH}_3] = 2 \text{ mol/L}, [\text{Ag}^+] = 5 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

La force électromotrice mesurée de cette pile est : f.e.m. = $\Delta E = 0,46 \text{ V}$

$$\text{f.e.m.} = \Delta E = E_2 - E_1 = (E_2^\circ + 0.059 \log[\text{Ag}^+]_2) - (E_1^\circ + 0.059 \log[\text{Ag}^+]_1)$$

Les deux électrodes étant de même nature (Ag/Ag^+), leur potentiel standard est le même : $E_1^\circ = E_2^\circ$

L'expression de la f.e.m. devient alors :

$$\Delta E = E_2 - E_1 = 0.059 \log \frac{[\text{Ag}^+]_2}{[\text{Ag}^+]_1}$$

Dans le compartiment 1, la concentration en ion argent libre $[\text{Ag}^+]_1$ est reliée à la constante de formation K_f du complexe selon :

$$K_f = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+}{[\text{Ag}^+]_1 [\text{NH}_3]^2} \Rightarrow [\text{Ag}^+]_1 = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+}{K_f [\text{NH}_3]^2}$$

On remplace dans l'expression de la f.e.m.:

$$\Rightarrow 0.46 = 0.059 \log[\text{Ag}^+]_2 - 0.059 \log \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+}{K_f [\text{NH}_3]^2}$$

$$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ \text{ est stable} = 5 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$\Rightarrow \text{f.e.m.} = \Delta E = 0.46 = 0.059 \log 5 \times 10^{-4} - 0.059 \log \frac{5 \times 10^{-4}}{K_f \cdot 2^2} + 0.059 \log K_f$$

$$\Rightarrow K_f = 1.6 \times 10^7$$

Remarque : Les approximations effectuées sont justifiées par la grande valeur de K_f , indiquant un complexe très stable.

14. Combinaison des demi-réactions

14.1. Détermination d'une constante thermodynamique

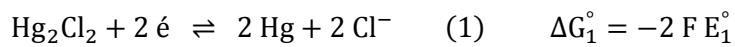
Étant donnés les potentiels standard :

$$E_1^\circ(\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}) = 0.268 \text{ V} \quad \text{et} \quad E_2^\circ(\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}) = 0.79 \text{ V}$$

Nous cherchons à déterminer le produit de solubilité K_s du chlorure mercurieux Hg_2Cl_2 :



On associe les réactions suivantes :



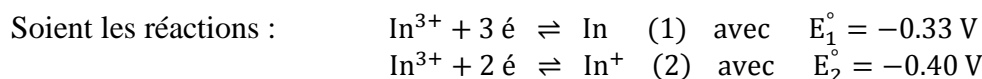
Par combinaison :

$$\Delta G_3^\circ = \Delta G_1^\circ - \Delta G_2^\circ = -2 F E_1^\circ + 2 F E_2^\circ \Rightarrow -RT \ln K_s = 2 F (E_2^\circ - E_1^\circ)$$

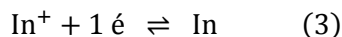
À 25°C (T = 298 K), on utilise $RT/F \ln 10 \approx 0,059$, donc :

$$\ln K_s = \frac{2 (E_2^\circ - E_1^\circ)}{0,059} = \frac{2 (0,79 - 0,268)}{0,059} \Rightarrow K_s = 1,7 \times 10^{-18}$$

14.2. Détermination du potentiel standard d'une nouvelle réaction



On cherche le potentiel standard E° de la demi-réaction :



On a :

$$\Delta G_1^\circ = -n_1 F E_1^\circ = -3 F E_1^\circ$$

$$\Delta G_2^\circ = -n_2 F E_2^\circ = -2 F E_2^\circ$$

$$\Delta G_3^\circ = -n_3 F E_3^\circ = -F E_3^\circ$$

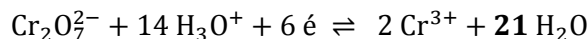
Par combinaison :

$$\Delta G_3^\circ = \Delta G_1^\circ - \Delta G_2^\circ \Rightarrow -F E_3^\circ = -3 F E_1^\circ - (-2 F E_2^\circ) \Rightarrow E_3^\circ = -0,19 \text{ V}$$

$$E_3^\circ = 3 E_1^\circ - 2 E_2^\circ = 3 (-0,33) - 2 (-0,40) = -0,19 \text{ V}$$

15. Influence du pH sur le potentiel d'oxydoréduction

Certaines réactions de transfert d'électrons s'accompagnent d'un échange de protons, par exemple :



Dans ce cas, l'équation de Nernst s'écrit :

$$E = E^\circ + \frac{0,059}{6} \log \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}][\text{H}_3\text{O}^+]^{14}}{[\text{Cr}^{3+}]^2}$$

$$E = E^\circ + \frac{14 \times 0,059}{6} \log [\text{H}_3\text{O}^+] + \frac{0,059}{6} \log \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]}{[\text{Cr}^{3+}]^2}$$

$$E = E^\circ - 0,137 \text{ pH} + \frac{0,059}{6} \log \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]}{[\text{Cr}^{3+}]^2}$$

Cette relation met en évidence l'influence du pH sur la valeur du potentiel du couple : dans ce cas, plus le pH est élevé plus, plus le potentiel est faible, ce qui montre qu'en augmentant le pH, l'oxydant devient moins fort et le réducteur plus fort.

Dans le cas général d'une réaction du type $\text{Ox} + x \text{H}_3\text{O}^+ + n \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Red} + y \text{H}_2\text{O}$, l'équation de Nernst s'écrit :

$$E = E_{\text{Ox/Red}}^\circ + \frac{0.059}{n} \log \frac{[\text{Ox}][\text{H}_3\text{O}^+]^x}{[\text{Red}]} \quad \text{or} \quad \text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$E = E_{\text{Ox/Red}}^\circ + \frac{0.059}{n} \log[\text{H}_3\text{O}^+]^x + \frac{0.059}{n} \log \frac{[\text{Ox}_1]}{[\text{Red}_1]}$$

$$E = E_{\text{Ox/Red}}^\circ + X \frac{0.059}{n} \log[\text{H}_3\text{O}^+] + \frac{0.059}{n} \log \frac{[\text{Ox}_1]}{[\text{Red}_1]}$$

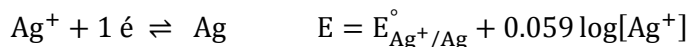
$$E = E_{\text{Ox/Red}}^\circ - \frac{X \times 0.059}{n} \text{pH} + \frac{0.059}{n} \log \frac{[\text{Ox}_1]}{[\text{Red}_1]}$$

Cette relation nous permet de définir le **potentiel normal apparent**, noté $E^{\circ'}$, qui est variable pour chaque valeur de pH.

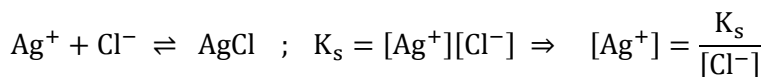
$$E_{\text{Ox/Red}}^{\circ'} = E_{\text{Ox/Red}}^\circ - \frac{X \times 0.059}{n} \text{pH}$$

16. Influence de la précipitation sur le potentiel d'oxydoréduction

Exemple 1 :



En présence du Cl^- :

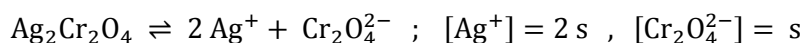


$$\Rightarrow E = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\circ + 0.059 \log \frac{K_s}{[\text{Cl}^-]}$$

$$E = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\circ - 0.059 \text{p}K_s + 0.059 \log \frac{1}{[\text{Cl}^-]}$$

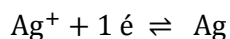
$$E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^{\circ'} = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\circ - 0.059 \text{p}K_s$$

Exemple 2 : si on plonge une plaque en argent dans Ag_2CrO_4



$$K_s = [\text{Ag}^+]^2[\text{Cr}_2\text{O}_4^{2-}] = 4s^3 \Rightarrow s = \sqrt[3]{\frac{K_s}{4}}$$

D'autre part :



$$E = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\circ + 0.059 \log[\text{Ag}^+]$$

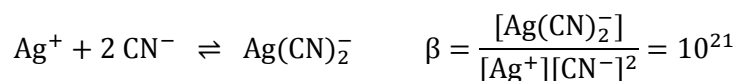
$$\Rightarrow E = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\circ + 0.059 \log 2$$

$$\Rightarrow E = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\circ + 0.059 \log 2 \sqrt[3]{\frac{K_s}{4}}$$

17. Influence de la complexation sur les propriétés oxydoréductrices

Si l'on est en présence d'espèces pouvant former des complexes avec l'oxydant, le nouveau couple aura son potentiel standard abaissé. Par contre, si l'on complexifie le réducteur, on augmente le potentiel standard du nouveau couple.

Prenons l'exemple du couple Ag^+/Ag en présence d'ions cyanure CN^- . Ces derniers forment un complexe très stable avec les ions argent, l'oxydant du couple, selon :



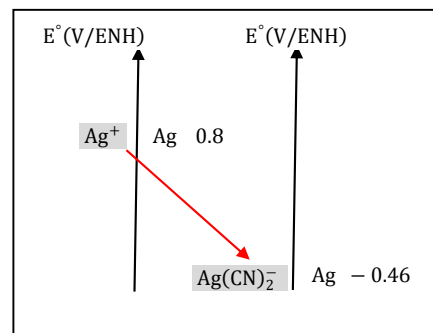
Au couple (Ag^+/Ag) : $\text{Ag}^+ + 1 \text{ e}^- \rightleftharpoons \text{Ag}$

$$E_{(\text{Ag}^+/\text{Ag})} = E_{(\text{Ag}^+/\text{Ag})}^\circ + 0.059 \log[\text{Ag}^+] \quad ; \quad E_{(\text{Ag}^+/\text{Ag})}^\circ = 0.8 \text{ V}$$

Au couple (Ag^+/Ag) se substitue le couple $\text{Ag}(\text{CN})_2^-/\text{Ag}$: $\text{Ag}(\text{CN})_2^- \rightleftharpoons \text{Ag} + 2 \text{CN}^-$

$$E_{(\text{Ag}(\text{CN})_2^-/\text{Ag})} = E_{(\text{Ag}(\text{CN})_2^-/\text{Ag})}^\circ + 0.059 \log \frac{[\text{Ag}(\text{CN})_2^-]}{[\text{CN}^-]^2}$$

$$\begin{aligned} \text{A l'équilibre:} \quad E_{(\text{Ag}(\text{CN})_2^-/\text{Ag})} &= E_{(\text{Ag}^+/\text{Ag})} \\ \Rightarrow E_{(\text{Ag}(\text{CN})_2^-/\text{Ag})}^\circ &= E_{(\text{Ag}^+/\text{Ag})}^\circ + 0.059 \log \frac{1}{\beta} \\ E_{(\text{Ag}(\text{CN})_2^-/\text{Ag})}^\circ &= -0.46 \text{ V} \end{aligned}$$



Annexe 1

Conductivité molaire ionique limites pour une mole de charge

Ion	λ^0 en mS. m ² . mol ⁻¹	Ion	λ^0 en mS. m ² . mol ⁻¹
H ₃ O ⁺	35.50	OH ⁻	19.90
Li ⁺	3.86	F ⁻	5.54
Na ⁺	5.01	Cl ⁻	7.63
K ⁺	7.35	Br ⁻	7.81
NH ₄ ⁺	7.34	I ⁻	7.70
1/2 Ca ²⁺	5.95	NO ₃ ⁻	7.14
1/2 Zn ²⁺	5.28	HCOO ⁻	5.46
1/2 Fe ²⁺	5.35	CH ₃ COO ⁻	4.09
1/3 Al ³⁺	6.30	1/2 SO ₄ ²⁻	8.00
1/3 Fe ³⁺	6.80	1/3 PO ₄ ³⁻	9.28


Conductivité molaire ionique limites

Cation	λ^0 en mS. m ² . mol ⁻¹
H ⁺	35.50
Na ⁺	5.01
Al ³⁺	18.90
Ca ²⁺	11.90
Fe ²⁺	10.70

Anion	λ^0 en mS. m ² . mol ⁻¹
HO ⁻	19.90
CH ₃ COO ⁻	4.09
SO ₄ ²⁻	16.00
CO ₃ ²⁻	13.90
PO ₄ ³⁻	27.84

Annexe 2

Classification des couples acide/base en fonction de leur pK_a (T = 20 ou 25°C)

2-3) Classification des couples acide/base :					
	Acide	Base conjuguée	Ka	pKa	
	HI	I ⁻	1.00E+00	0	Acides très forts et Bases extrêmement faibles
	H ₂ SO ₄	HSO ₄ ⁻			
	HBr	Br ⁻			
	HClO ₄	ClO ₄ ⁻			
	HCl	Cl ⁻			
	HNO ₃	NO ₃ ⁻			
	H ₃ O ⁺	H ₂ O			
	Force de l'acide	H ₂ C ₂ O ₄	6.31E-02	1.2	Acides faibles et Bases faibles
		HSO ₄ ⁻	1.00E-02	2	
		H ₃ PO ₄	7.94E-03	2.1	
		HF	6.31E-04	3.2	
		HNO ₂	6.31E-04	3.2	
		HCOOH	1.58E-04	3.8	
		CH ₃ COOH	2.00E-05	4.7	
		Al ³⁺	1.26E-05	4.9	
		C ₅ H ₅ NH ⁺	6.31E-06	5.2	
		H ₂ CO ₃		6.4	
		H ₂ S	1.00E-07	7	
		H ₂ PO ₄ ⁻	6.31E-08	7.2	
		HCIO	3.16E-08	7.5	
		HBrO	2.51E-09	8.6	
		HCN	6.31E-10	9.2	
		NH ₄ ⁺	6.31E-10	9.2	
		C ₆ H ₅ OH	1.26E-10	9.9	
		HCO ₃ ⁻		10.3	
		CH ₃ NH ₃ ⁺	2.51E-11	10.6	
		HPO ₄ ³⁻	3.90E-13	12.4	
		HS	1.26E-13	12.9	
		H ₂ O	1.00E-14	14	Bases très fortes et Acides extrêmement faibles
		C ₂ H ₅ OH			

Annexe 3

Electronégativité de Pauling χ de quelques éléments

Élément	χ
F	4.0
O	3.5
Cl	3.2
N	3.0
Br	2.9
I	2.7
S	2.6
C	2.5
H	2.2
Fe	1.8
Al	1.6
Mg	1.3
Li	1.0
Na	0.9

Annexe 4

Nom de quelques ligands

H^-	Hydruro	OCN^-	Cyanato
O^{2-}	Oxo	SCN^-	Thiocyanato
OH^-	Hydroxo	NH_2^-	Amido
S^{2-}	Thio	N_3^-	Azido ou azoturo
I^-	Iodo	NHOH^-	Hydroxylamido
Br^-	Bromo	NO_3^-	Nitrato
Cl^-	Chloro	NO_2^-	Nitrito
F^-	Fluoro	SO_4^{2-}	Sulfato
CO_3^{2-}	Carbonato	NO	Nitrosyl
PO_4^{3-}	Phosphato	en	Ethylènediamine(*)
$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	Oxalato	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{COO})_2^{2-}$	Phtalato
HS^-	Mercapto	HO_2^-	Hydrogénoperoxo
CH_3O^-	Méthoxo	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COO}^-$	Salicylato
SO_3^{2-}	Sulfito	H_2O	Aqua
$\text{S}_2\text{CO}_3^{2-}$	Thiosulfato	NH_3	Ammine
ClO_3^-	Chlorato	CO	Carbonyl
ClO_2^-	Chlorito	CN^-	Cyano
O_2^{2-}	Peroxo	CH_3CO_2^-	Acetato
CH_3S^-	Méthylthio		

(*) $\text{H}_2\text{N} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{NH}_2$

Annexe 5

Quelques valeurs de β_n à 25°C

Ion complexe	β_n
$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$	1.6×10^7
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	4.0×10^{12}
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	1.0×10^{31}
$[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$	1.0×10^3
$[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)]^+$	2.5×10^9
$\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$	3.2×10^{13}
$[\text{HgI}_4]^{2-}$	6.3×10^{29}
$[\text{AlF}_6]^{3-}$	5.0×10^{20}

Annexe 6

Potentiels standards d'électrode en solution aqueuse à 25 °C

Ag^+/Ag	$\text{Ag}^+ + \text{é} \rightleftharpoons \text{Ag}$	0.7996
Au^+/Au	$\text{Au}^+ + \text{é} \rightleftharpoons \text{Au}$	1.692
Br_2/Br^-	$\text{Br}_2 + 2 \text{é} \rightleftharpoons 2 \text{Br}^-$	1.087
$\text{BrO}_3^-/\text{Br}_2$	$\text{BrO}_3^- + 6 \text{H}^+ + 5 \text{é} \rightleftharpoons 1/2 \text{Br}_2 + 3 \text{H}_2\text{O}$	1.482
$\text{BrO}_3^-/\text{Br}^-$	$\text{BrO}_3^- + 6 \text{H}^+ + 6 \text{é} \rightleftharpoons \text{Br}^- + 3 \text{H}_2\text{O}$	1.423
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14 \text{H}^+ + 6 \text{é} \rightleftharpoons 2 \text{Cr}^{3+} + 7 \text{H}_2\text{O}$	1.23
ClO^-/Cl^-	$\text{ClO}^- + 3 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{é} \rightleftharpoons \text{Cl}^- + 2 \text{OH}^-$	0.81
Cu^{2+}/Cu	$\text{Cu}^{2+} + 2 \text{é} \rightleftharpoons \text{Cu}$	0.342
Fe^{2+}/Fe	$\text{Fe}^{2+} + 2 \text{é} \rightleftharpoons \text{Fe}$	- 0.447
Fe^{3+}/Fe	$\text{Fe}^{3+} + 3 \text{é} \rightleftharpoons \text{Fe}$	- 0.037
$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$	$\text{Fe}^{3+} + 1 \text{é} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$	0.771
H^+/H_2	$\text{H}^+ + 1 \text{é} \rightleftharpoons \text{H}_2$	0.00
$\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$	$2 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{é} \rightleftharpoons \text{H}_2 + 2 \text{OH}^-$	-0.828
$\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}_2^{2+}$	$2 \text{Hg}^{2+} + 2 \text{é} \rightleftharpoons \text{Hg}_2^{2+}$	-0.92
I_2/I^-	$\text{I}_2 + 2 \text{é} \rightleftharpoons 2 \text{I}^-$	0.536
Mg^{2+}/Mg	$\text{Mg}^{2+} + 2 \text{é} \rightleftharpoons \text{Mg}$	-2.37
$\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$	$\text{Mn}^{3+} + 1 \text{é} \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+}$	1.542
$\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$	$\text{MnO}_4^- + 8 \text{H}^+ + 5 \text{é} \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O}$	1.507
Na^+/Na	$\text{Na}^+ + 1 \text{é} \rightleftharpoons \text{Na}$	-2.71
Ni^{2+}/Ni	$\text{Ni}^{2+} + 2 \text{é} \rightleftharpoons \text{Ni}$	-0.257
$\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$	$\text{O}_2 + 4 \text{H}^+ + 4 \text{é} \rightleftharpoons 2 \text{H}_2\text{O}$	1.229
Pb^{2+}/Pb	$\text{Pb}^{2+} + 2 \text{é} \rightleftharpoons \text{Pb}$	-0.126
$\text{PbO}_2/\text{Pb}^{2+}$	$\text{PbO}_2 + 4 \text{H}^+ + 2 \text{é} \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + 2 \text{H}_2\text{O}$	1.455
Pt^{2+}/Pt	$\text{Pt}^{2+} + 2 \text{é} \rightleftharpoons \text{Pt}$	1.18
$\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	$\text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2 \text{é} \rightleftharpoons 2 \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	0.08
Sn^{2+}/Sn	$\text{Sn}^{2+} + 2 \text{é} \rightleftharpoons \text{Sn}$	-0.1375
$\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$	$\text{Sn}^{4+} + 2 \text{é} \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+}$	0.151
Ti^{2+}/Ti	$\text{Ti}^{2+} + 2 \text{é} \rightleftharpoons \text{Ti}$	-1.63
Zn^{2+}/Zn	$\text{Zn}^{2+} + 2 \text{é} \rightleftharpoons \text{Zn}$	0.76

Références

- Chimie générale – Tout le cours en fiches – 2^e éd., 2016, Licence – PACES – CAPES Sous la direction d'Alain Sevin.
- Exercices & Problèmes – Chimie générale- rappels de cours, Exercices avec corrigés détaillés, Élisabeth Bardez.
- MAXI FICHES – Chimie générale – 2^e édition, Yann Verchier, Anne-Laure Valette-Delahaye, Frédéric Lemaître
- PHARMA 1- Chimie analytique - Chimie des solutions. M. Beljean-Leymarie, J.-P. Dubost, M. Gallilot-Guilley
- Exercices de chimie analytique Avec rappels de cours 3^e édition, Christine Herrenknecht-Trottmann, Michel Guernet