

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT
SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

ECOLE SUPERIEURE EN SCIENCES
APPLIQUEES



وزارة التعليم العالي والبحث
العلمي

المدرسة العليا في العلوم التطبيقية
-تلمسان-

Polycopié du cours de chimie des solutions

Préparé par :

Dr.BENHADRIA NACEUR

Maitre de Conférence B à l'école supérieure
en sciences appliquées de Tlemcen (ESSAT)

Année 2018-2019

Avant propos

Ce cours s'adresse aux étudiants de la deuxième année classes préparatoires. Il comporte cinq chapitres dédiés à la chimie des solutions aqueuses et ce conformément au contenu du programme pédagogique de la classe de deuxième année en sciences et technologies. Il contient également quelques ajouts au programme qui sont nécessaires pour l'étudiant. L'étudiant doit avoir des pré-requis concernant la structure de la matière, quelques fondements de la thermodynamique et outils de mathématiques.

L'objectif escompté de ce cours est de permettre à l'étudiant d'acquérir des notions de base, aussi bien qualitatives que quantitatives, sur les solutions aqueuses. Il lui permettra de connaître les différentes unités de concentration; de préparer des solutions; d'expliquer le processus de dissolution et de connaître les notions de bases de la cinétique chimique. Il vise également la compréhension des réactions acido-basiques, de précipitation, d'oxydoréduction et des réactions de complexation.

Abréviations et symboles

°C:	Dégréé Celsius
eV:	électronvolt
K:	Kelvin
M:	Mol/L
pH:	Potentiel d'hydrogène
R:	Constante des gaz paefait
T:	Température
V:	Volt
Σ :	Somme
Π	Produit

Sommaire global

Chapitre. I : Généralités sur les solutions aqueuses

I.1.Définitions.....	2
I.2. Structure et polarité de la molécule d'eau.....	2
I.3.Expressions de la proportion de soluté.....	4
I.4.Activité chimique d'une espèce en solution.....	8
I.5.Coefficient d'activité d'un ion(γ)	10
I.6. Définition de constante d'équilibre $K_e(T)$ d'une réaction chimique.....	10
I.7. Ionisation d'une substance	12
I.8.Notions de cinétique chimique.....	15

Chapitre. II : Les réactions acido-basiques

II.1.Définitions.....	21
II.2.Autodissociation de l'eau.....	22
II.3.Couple acide/base dans l'eau	22
II.4.Rôle acido-basique de l'eau.....	24
II.5.Force des acides et des bases.....	24
II.6.Notion de pH.....	31

Chapitre.III :Réactions de précipitation

III.1.Solubilité d'un solide.....	68
III.2. Définition de la solubilité.....	68
III.3.Produit de solubilité.....	68
III.4.Condition de précipitation.....	70
III.5. Diagramme d'existence d'un précipité.....	71
III.6.Facteurs influençant la solubilité.....	72
III.7.Précipitation sélectives.....	75

Chapitre .IV : Réactions d'oxydoréduction

IV.1.Définitions.....	77
IV.2.Ecriture des réactions d'oxydoréduction.....	79
IV.3.Réalisation pratique des réactions d'oxydoréduction.....	80
IV.4. Formule de Nernst et potentiel redox standard.....	84
IV.5. Prédiction du sens des réactions d'oxydoréduction.....	91
IV.6.Effet de la complexation sur les réactions d'oxydoréduction.....	93
IV.7.Influence du pH.....	94
IV.8.Influence de la précipitation sur le potentiel standard d'électrode.....	96
IV.9.Influence de la concentration sur le potentiel d'une pile.....	96

Chapitre V : Les complexes en solution

V.1.Définitions.....	100
V.2.Les différents types de ligands.....	101
V.3.Nomenclature.....	101
V.4. Stabilité et dissociation des complexes.....	104
V.5. Constantes de formation et de dissociation successives.....	104
V.6.Domains de prédominance.....	106
V.7.Facteurs internes influençant la stabilité des complexes.....	108
V.8.Influence du pH sur la stabilité des complexes.....	110
V.9. Effet de la complexation sur la solubilité	111
V.10.Effet de la complexation sur les réactions d'oxydoréduction.....	112

Chapitre. I

Généralités sur les solutions aqueuses

Sommaire

I.1.Définitions.....	2
I.2. Structure et polarité de la molécule d'eau.....	2
I.2.1.Effet de l'eau sur les solides ioniques.....	2
I.2.2. Effet de l'eau sur les molécules polaires	4
I.3.Expressions de la proportion de soluté.....	4
I.3.1.Expressions de concentration.....	4
I.3.2.Concentration molaire ou molarité (C)	4
I.3.3.Concentrations massiques (Cm)	4
I.3.3.1.Relation entre molarité et concentration massique.....	5
I.3.4.La normalité (N)	5
I.1.3.4.a.Relation entre normalité et concentration molaire.....	5
I.3.5.La fraction molaire.....	6
I.3.6.La masse volumique (ρ)	6
I.3.7.La densité (d)	6
I.3.8.La molalité (M)	7
I.3.9.Pourcentages massique et volumique.....	7
I.3.10.Facteur de dilution(f)	7
I.4.Activité chimique d'une espèce en solution.....	8
I.4.1.Cas des solutions idéales.....	9
I.4.2.Cas des solutions réelles.....	9
I.4.3.Cas des solutions diluées.....	9
I.4.4.Cas d'une espèce seule dans sa phase.....	9
I.4.5.Cas du solvant	10
I.5.Coefficient d'activité d'un ion(γ)	10
I.6. Définition de constante d'équilibre $K_e(T)$ d'une réaction chimique.....	11
I.6.1.Quotient d'une réaction et critère d'évolution	11
I.6.2.Modification des conditions d'équilibre (Principe de Le chatelier).....	12
I.7. Ionisation d'une substance	13
I.7.1.Coefficient d'ionisation (ou dissociation) (α).....	13
I.7.2.Constante d'ionisation(K_i)	13
I.7.3. Cas particuliers.....	14
I.8.Notions de cinétique chimique.....	15
I.8.1. Vitesse d'une réaction en réacteur fermé.....	15
I.8.2.Temps de demi-réaction.....	15
I.8.3.Ordre d'une réaction.....	16
a.Réaction d'ordre zéro	16
b.Réaction d'ordre 1	16
c.Réaction d'ordre 2.....	17
d.Réaction d'ordre $p > 1$	17
I.8.4.Dégénérescence de l'ordre d'une réaction.....	17
I.8.5.Effet de la température sur la cinétique des réactions.....	18

I.1.Définitions

Une solution aqueuse est un mélange d'eau , un composé majoritaire qui constitue le solvant , et de solutés en faible quantité et en proportions variables qui peuvent être (gazeux, liquides ou solides). Parmi les critères qui sont nécessaires à la préparation des solutions on cite les points suivants:

- ❑ Le solvant ne doit pas réagir chimiquement avec le soluté, une simple évaporation du solvant permet de récupérer le soluté.
- ❑ La solution obtenue doit être homogène et les solutés doivent être bien dispersés en évitant toute saturation dans le milieu.

I.2. Structure et polarité de la molécule d'eau

La formule **VSEPR** de l'eau est de type (**AX₂E₂**). La molécule possède une géométrie moléculaire coudée et un arrangement de répulsion tétraédrique, l'atome O portant deux doublets non-liants. Les liaisons **O–H** mesurent **96 pm** et l'angle entre ces liaisons vaut **104,5°**, (**fig.1**). La différence d'électronégativité entre l'oxygène et l'hydrogène entraîne une polarisation des liaisons O–H (charges partielles $+\delta$ sur les atomes H et -2δ sur l'atome O). La molécule **H₂O** est donc polaire et possède ainsi un moment dipolaire permanent de 1,85 D.

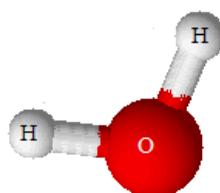
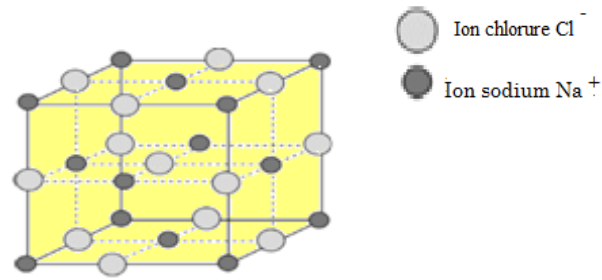


Figure .I.1 : La structure de la molécule d'eau

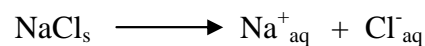
I.2.1.Effet de l'eau sur les solides ioniques

Les propriétés exceptionnelles de l'eau liquide comme solvant ionisant proviennent de sa constante diélectrique ϵ_r élevée et du moment dipolaire important associé à la molécule H₂O. Si on prend par exemple la dissolution d'un solide ionique qui est un constitué d'un assemblage d'anions (ions négatifs) et de cations (ions positifs) bien ordonnés dans l'espace, (**fig.2**).

Figure.I.2: Organisation régulière des cations Na^+ et des anions Cl^-



Le lien entre ces anions et leurs cations se fait par des forces électrostatiques. C'est-à-dire: Il y'a une attraction des charges positives vers les charges négatives et inversement. Une fois qu'un solide ionique est mis en solution aqueuse, La valeur élevée de ϵ_r réduit les forces de cohésion entre les ions du cristal ionique à la surface de ce cristal et les molécules de solvant exercent des forces d'attraction électrostatiques suffisantes pour provoquer la dislocation du cristal et la stabilisation des ions isolés par solvation. Et donc les molécules d'eau entraînent une certaines perturbations au niveau du cristal ordonné et le dissocier. Les interactions entre anions et cations vont être remplacées par des interactions entre le solvant (l'eau) et les solutés (ions en solution) , ces interactions peut être résumées par:



Les molécules d'eau vont donc entourer les anions ainsi que les cations en formant avec eux des liaisons électrostatiques : ce phénomène est nommé «**solvatation** » ,dans le cas ou le solvant est l'eau on dit **hydratation**,(**fig.3**).

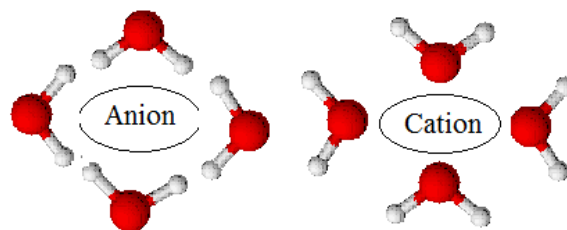


Figure .I.3: Hydratation de cation et d'anion par des molécules d'eau

L'introduction du sel en solution se limite à une phase de dissolution suivie d'une phase d'hydratation par les molécules d'eau. En fait, si l'on mesurait la résistance électrique de cette solution, on constaterait que la solution de chlorure de césium conduit le courant électrique. Cela signifie que cette solution contient des particules chargées, qui ne peuvent être que des ions qui sont responsables de la conductivité électrique.

I.2.2. Effet de l'eau sur les molécules polaires

La dissolution d'un composé moléculaire polaire dans l'eau, par exemple HCl peut être analysée comme le résultat de trois étapes successives:

- 1- étape d'ionisation dont laquelle une paire d'ions est créée;
- 2- étape de dissociation se fait par la séparation de la paire d'ion;
- 3-étape de solvation ou hydratation dans le cas de l'eau: établissement d'interactions entre les ions et le solvant.

I.3. Expressions de la proportion de soluté

I.3.1. Expressions de concentration: La concentration exprime la quantité de substance par unité de volume.

I.3.2. Concentration molaire ou molarité (C): c'est le nombre de mole de soluté (n) par unité de volume de solution.

$$C = \frac{n_{\text{soluté}}}{V_{\text{solution}}}$$

avec

n : nombre de moles du soluté (mol).

V : volume de la solution en litre (L).

-Une mole d'une substance correspond à un nombre de gramme égale à la masse molaire de celle-ci et qui correspond au nombre Avogadro : $N = 6,023 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

Exemple d'application

Calculer la concentration molaire d'une solution contenant:

- ☐ 0,2 kg de chlorure de sodium (NaCl) dans 500 mL d'eau.

Réponse:

La relation suivante donne le lien entre la masse du soluté et le volume de la solution.

$$C = \frac{n_{\text{soluté}}}{V_{\text{solution}}} = \frac{\left(\frac{m}{M}\right)_{\text{soluté}}}{V_{\text{solution}}}$$

La masse molaire du soluté (NaCl) est de 58,5 g/mol

Donc ; sa concentration $C = 200 \text{ g} / (58,5 \times 0,5\text{L}) = 6,8376 \text{ mol/l}$

I.3.3. Concentrations massiques (C_m): c'est le nombre de gramme de soluté (m) par litre de solution.

$$C_m = \frac{m_{\text{soluté}}}{V_{\text{solution}}} [\text{g/L}]$$

Exemple d'application : Calculer la concentration massique de 5g de NaOH dans 100ml d'eau pure.

Réponse:

$$C_m = \frac{m_{\text{soluté}}}{V_{\text{solution}}} = \frac{5}{0,1} = 50 \text{g/L}$$

I.3.3.1.Relation entre molarité et concentration massique: La concentration massique est le produit de la masse molaire (M) et la concentration molaire (C).

$$C_m = C.M$$

Exemple d'application

On dissout **71 g** de sulfate de sodium anhydre (**Na₂SO₄**) dans **200 mL** d'eau. Calculer le nombre de mole du soluté, la concentration molaire ainsi que la concentration massique.

✓ Le nombre de mole du soluté est calculer par la formule suivante: $n_{\text{soluté}} = \frac{m_{\text{soluté}}}{M_{\text{soluté}}} = \frac{71}{2.23+32+16.4} = \frac{71}{142} = 0,5 \text{ mole}$

✓ La concentration molaire: $C = \frac{n_{\text{soluté}}}{V_{\text{solution}}} = \frac{0,5}{0,200} = 2,5 \text{ mole/L}$

✓ La concentration massique: $C_m = \frac{m_{\text{soluté}}}{V_{\text{solution}}} = \frac{71}{0,200} = 355 \text{ g/L}$

Ou bien

$$C_m = C \times M = 2,5 \times 142 = 355 \text{ g/L}$$

I.3.4.La normalité (N): c'est le nombre d'équivalent gramme d'un acide, d'une base, d'un réducteur ou d'un oxydant contenu dans 1l de solution.

$$N = \frac{\text{nombre d'équivalent gramme du soluté}}{\text{volume de la solution}} = \frac{n_{\text{eq-gr}}}{V(L)}$$

I.1.3.4.a.Relation entre normalité et concentration molaire :La normalité est liée à la concentration molaire par l'équation suivante:

$$N = C \times Z$$

Chaque cas ci-dessous donne un sens au nombre Z:

✓ **Dans le cas d'un acide:** Z est le nombre de protons H⁺ mis en jeu.

Exemple; HCl peut libéré un proton (Z=1); H₂SO₄ peut libéré 02 protons (Z=2);

✓ **Dans le cas d'une base:** Z est le nombre des ions OH⁻ mis en jeu.

Exemple NaOH (Z=1); Ca(OH)₂ (Z=2),

✓ **Dans l cas des sels:** Z est le nombre de cations métalliques multiplié par la valence de ce métal. Exemple: Na₂SO₄ (Z=2 × (+1)=2).

✓ **Dans le cas des réactions d'oxydoréduction;** Z est le nombre d'électrons cédés ou captés.

Exemple: $\text{MnO}_4^- + 8 \text{H}^+ + 5 \text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O}$ (Z =5)

$\text{MnO}_4^- + 4 \text{H}^+ + 3 \text{e}^- \rightarrow \text{MnO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$ (Z =3)

Le dernier exemple montre bien que la normalité dépend de la réaction. On plus, la solution de permanganate de potassium n'est pas stable; elle doit être vérifiée à tout moment. C'est pour sa on tend à abandonner la notion de normalité. Il est délicat de coller une étiquette

donnant la normalité sur une bouteille de solution de KMnO_4 . Tandis que la molarité est toujours la même.

Exemple d'application : Calculer la normalité d'une solution aqueuse d'acide sulfurique formée à partir de la dissolution de 6 g d'acide dans une fiole de 250 mL.

Donnée; $M_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 98 \text{ g/mol}$

Réponse:

Donc: 1 eq-g de $\text{H}_2\text{SO}_4 = 0,5 \text{ mole} \times 98 = 49 \text{ g}$

$$\begin{array}{l} 1 \text{ eq-g} \longrightarrow 49 \text{ g} \\ x \longrightarrow 6 \text{ g} \end{array}$$

D'ou $x = 0,1224 \text{ eq-g}$ par 250 ml et donc la normalité (N) est égale à 0,489 eq-g/L.

Ou bien:

On'a 6 g d'acide sulfurique dans 250 mL de solution.

$$\text{Donc; } N = C \cdot Z = \frac{n}{V} \cdot Z = \frac{m}{V \cdot M} \cdot Z = \frac{6}{0,25 \cdot 98} \cdot 2 = 0,489 \text{ eq-g/L}$$

I.3.5. La fraction molaire: C'est le rapport entre le n^{bre} de moles de l'espèce i et le n^{bre} de moles totale:

$$x_i = \frac{n_i}{n_T} = \frac{n_i}{\sum_i n_i} \quad \text{avec} \quad \sum_i x_i = 1$$

Exemple d'application:

Que valent les fractions molaires du méthanol, de l'éthanol et de l'eau dans le mélange suivant : 0,6 mol de méthanol et 0,26 mol d'éthanol dans 600 g d'eau ?

$$n_{\text{eau}} = \frac{m}{M} = \frac{600}{18} = 33,33 \text{ mol}$$

$$x_{\text{eau}} = \frac{n_{\text{eau}}}{n_{\text{eau}} + n_{\text{méthanol}} + n_{\text{éthanol}}} = \frac{33,33}{33,33 + 0,6 + 0,26} = 0,975$$

$$x_{\text{méthanol}} = \frac{0,6}{33,33 + 0,6 + 0,26} = 0,017$$

$$x_{\text{éthanol}} = \frac{0,26}{33,33 + 0,6 + 0,26} = 0,007$$

La somme des fractions molaires ($0,007 + 0,017 + 0,975$) vaut $0,999 \approx 1$

I.3.6. La masse volumique (ρ): est le rapport de la masse d'une substance par unité de volume: :

$$\rho = \frac{m}{V} [\text{g / ml}]$$

I.3.7.La densité (d) : La densité d'un corps est le rapport de sa masse volumique de la solution ρ à la masse volumique du solvant:

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

: C'est une grandeur sans dimension.

I.3.8.La molalité (M): elle exprime la quantité de soluté contenue dans un kilogramme de solvant.

$$M = \frac{\text{nombre de moles de soluté}}{\text{masse du solvant (Kg)}}$$

Exemple d'application :

On prépare une solution formée de 27,3 g de NaCl et de 500 g d'eau . Quelle est la molalité de cette solution ?

Masse du soluté = 27,3 g

Masse molaire du soluté = 58,5 g/mol

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

$$n_{\text{soluté}} = \frac{m_{\text{soluté}}}{M_{\text{soluté}}} = \frac{27,3}{58,5} = 0,466 \text{ moles}$$

$$\text{Molalité} = \frac{n_{\text{soluté}}}{m_{\text{solvant}}} = \frac{n_{\text{acide}}}{m_{\text{eau}}} = \frac{0,466}{0,5} = 0,932 \text{ mol / kg}$$

I.3.9.Pourcentages massique et volumique: Les deux pourcentages sont exprimées par les relations suivantes:

$$\% \text{ massique} = \frac{m_{\text{soluté}} (\text{g})}{m_{\text{solution}} (\text{g})} \times 100$$

$$\% \text{ volumique} = \frac{v_{\text{soluté}} (\text{ml})}{v_{\text{solution}} (\text{ml})} \times 100$$

Exemple d'application:

Calculer la molarité d'une solution d'acide chlorhydrique (HCl) à 37 %. Densité = 1,19 ;
masse molaire de HCl=36,5g/mol

Masse de 1L de solution commerciale: 1,19 kg = 1190 g

Masse d'acide chlorhydrique pur : $m = 1190 \cdot 0,37 = 440,3$ g

Quantité de matière (mol) de HCl : $n = m / M = 440,3 / 36,5 = 12,06$ mol

Dans 1L de solution commerciale on 'a donc: $C = 12,06$ mol /L

I.3.10.Facteur de dilution (f)

Lors de la dilution d'une solution concentré (solution mère), la quantité de matière du soluté se conserve. On écrit : $n_{\text{mère}} = n_{\text{file}}$

Donc; $C_{\text{mère}} \cdot V_{\text{mère}} = C_{\text{file}} \cdot V_{\text{file}}$

Facteur de dilution; $f = \frac{C_{\text{mère}}}{C_{\text{file}}} = \frac{V_{\text{file}}}{V_{\text{mère}}}$

Le volume $V_{\text{mère}}$ prélevé doit être complété avec de l'eau jusqu'à trait de jauge de la fiole dans laquelle on prépare notre solution.

Exemple d'application :

On mélange deux solutions du même composé. *Solution:* S_1 ($C_1=1\text{M}, V_1= 20\text{mL}$) et solution S_2 ($C_2=0,8\text{M}, V_2= 30\text{mL}$).

1. Calculez la concentration molaire C du mélange.

2. Quel volume V du mélange doit-on utiliser pour préparer **100 mL** de solution avec concentration de $0,11\text{M}$?

Réponse:

1-C'est le même soluté qui est dissout en proportions différentes donc on doit calculer le nombre de mole de chaque solution et on applique directement la loi de la concentration.

$$n_1 = C_1 V_1 = 1 \cdot 0,02 = 0,02 \text{ mole} \quad \text{et de même} \quad n_2 = C_2 V_2 = 0,8 \cdot 0,03 = 0,024 \text{ mole}$$

$$C = \frac{n_{\text{soluté}}}{V_{\text{solution}}} = \frac{n_1 + n_2}{V_1 + V_2} = \frac{C_1 V_1 + C_2 V_2}{V_1 + V_2} = \frac{0,02 + 0,024}{0,02 + 0,03} = 0,88 \text{ mole/L}$$

2- On doit utiliser la loi de dilution: $C_{\text{mère}} \cdot V_{\text{mère}} = C_{\text{file}} \cdot V_{\text{file}}$ ce qui implique $0,88 \cdot V_{\text{mère}} = 0,11 \cdot 100$ et donc le volume à prélever est: $V_{\text{mère}} = 11/0,88 = 12,5\text{mL}$

Ce volume doit être complété avec de l'eau distillée jusqu'à trait de jauge de la fiole de 100 ml. Cela représente un facteur de dilution $f = 8$.

I.4.Activité chimique d'une espèce en solution

Dans le cas d'une solution dite « **idéale** », on suppose que toute espèce chimique (molécules, ions..) de soluté n'est soumise à aucune interaction soluté/soluté et soluté/solvant, ce qui signifie que la concentration apportée en soluté est réellement la concentration disponible en vue d'une réaction chimique, (**fig.4a**). Au contraire, dans une **solution réelle**, il existe de nombreuses interactions qui vont rendre le soluté moins disponible en vue d'une réaction chimique. Ainsi, la concentration disponible en soluté ne sera pas véritablement la concentration du soluté « libre » en solution capable de réagir. Cet écart à l'idéalité va nous obliger à introduire une grandeur corrective : **l'activité d'un constituant**, (**fig.I.4b**).

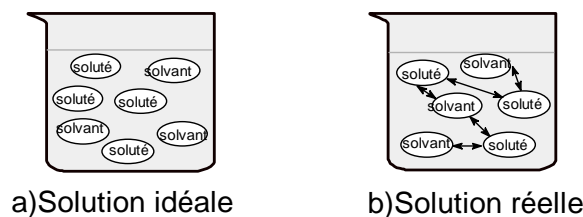


Figure.I.4: Comparaison entre une solution idéale et réelle

L'activité se définit comme suit :

$$a_i = \frac{\gamma_i C_i}{C_0}$$

avec:

C_i : concentration de l'espèce i dans le mélange

C_0 : concentration de référence égale à 1 mol/l

γ_i : coefficient d'activité de l'espèce i dans le mélange

Par définition, γ_i est un coefficient correctif sans unité compris entre 0 et 1. Il est aussi nommé « **écart à l'idéalité** ». C_0 est une concentration de référence dont la valeur (1 mol.L^{-1}) est arbitraire. Dans une solution idéale, on a $\gamma_i = 1$.

L'activité est une grandeur sans unité. Ainsi, si on exprime C_i en mol.L^{-1} , on peut alors écrire

$$: a_i = \gamma_i C_i$$

Il est aussi possible de définir l'activité d'une espèce chimique en utilisant l'échelle des fractions molaires:

$$a_i = \gamma_i x_i = \gamma_i \frac{n_i}{n_t}$$

x_i : fraction molaire de l'espèce i dans le mélange

n_i : nombre de moles de l'espèce i dans le mélange

n_t : nombre de moles total d'espèce en solution

γ_i : coefficient d'activité de l'espèce i dans le mélange

Dans ce cas, lorsque le constituant i devient pur en solution, n_i tend vers n_t et sa fraction molaire tend vers 1.

Corps pur: $n_i \rightarrow n_t$ ce qui implique $\left(x_i = \frac{n_i}{n_t} \right) \rightarrow 1$

I.4.1. Cas des solutions idéales : $a_i = C_i$ $\gamma_i = 1$

I.4.2. Cas des solutions réelles : $a_i \leq C_i \Rightarrow \gamma_i \leq 1$

I.4.3. Cas des solutions diluées : $a_i = C_i$

I.4.4. Cas d'une espèce seule dans sa phase : $\gamma_i = 1$ et $x_i = 1 \Rightarrow \gamma_i x_i = 1$

Ce qui implique: $a_{\text{liquide pur}} = 1$ et $a_{\text{solide}} = 1$

I.4.5.Cas du solvant :

Par définition, en solution, le solvant est l'espèce majoritaire devant les solutés:

$$\text{Ceci implique que: } n_{\text{solvant}} \gg \sum n_{\text{soluté}} \Rightarrow x_{\text{solvant}} = \frac{n_{\text{solvant}}}{n_{\text{solvant}} + n_{\text{soluté}}} \approx \frac{n_{\text{solvant}}}{n_{\text{solvant}}} = 1$$

En pratique, on considérera la plupart du temps qu'en solution : $a_{\text{solvant}} = 1$

I.5.Coefficient d'activité d'un ion(γ) : Le calcul de ce coefficient est effectué par la relation de **Debye-Hückel** qui prend en considération les attractions et les répulsions électrostatiques entre les ions.

$$\log(\gamma_i) = \frac{-0,5z_i^2\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}} \quad \text{avec } I = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 C_i$$

I : force ionique de la solution (en mol.L⁻¹)

z_i : charge de l'ion considéré

C_i : concentration de l'ion considéré (en mol.L⁻¹)

Dans le cas où $I < 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$, la loi précédente peut être simplifiée en négligeant la racine carrée de la force ionique présente au dénominateur :

$$\log(\gamma_i) = -0,5z_i^2\sqrt{I}$$

Quand les solutions deviennent concentrées ($I > 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$), ces deux lois deviennent inopérantes.

Exemple d'application:

-Calculer la force ionique d'une solution de sulfate de sodium (2Na^+ , SO_4^{2-}) à 0,001 mol/L et calculer le coefficient d'activité des deux ions, ainsi que leurs activités correspondantes.

Réponse:

$$I = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 C_i$$

$$[\text{Na}^+] = 2 \cdot [\text{SO}_4^{2-}] = 2 \cdot 0,001 = 0,002 \text{ M}$$

$$[\text{SO}_4^{2-}] = 0,001 \text{ M}$$

$$I = \frac{1}{2} \left[z_{\text{Na}^+}^2 [\text{Na}^+] + z_{\text{SO}_4^{2-}}^2 [\text{SO}_4^{2-}] \right]$$

$$I = \frac{1}{2} \left[1^2 \cdot 0,002 + (-2)^2 \cdot 0,001 \right] = 0,003 \text{ mol/L}$$

La valeur de la force ionique ($I < 0,01 \text{ mol/L}$) permet de calculer le coefficient d'activité de chaque ion en utilisant la loi :

$$\log(\gamma_i) = -0,5z_i^2\sqrt{I} \quad \Rightarrow \gamma_{\text{Na}^+} = 10^{-0,027} = 0,94$$

$$\log(\gamma_{\text{Na}^+}) = -0,5 \cdot (1)^2 \sqrt{0,003} = -0,027$$

$$\text{et } \gamma_{\text{SO}_4^{2-}} = 10^{-0,109} = 0,78$$

$$\log(\gamma_{\text{SO}_4^{2-}}) = -0,5 \cdot (-2)^2 \sqrt{0,003} = -0,109$$

L'activité des ions de sodium et sulfate est donc: $a_{\text{Na}^+} = \gamma_{\text{Na}^+} [\text{Na}^+] = 0,94 \cdot 0,002 = 0,00188$

et $a_{\text{SO}_4^{2-}} = \gamma_{\text{SO}_4^{2-}} [\text{SO}_4^{2-}] = 0,78 \cdot 0,001 = 0,00078$

I.6. Définition de constante d'équilibre $K_e(T)$ d'une réaction chimique

Les réactions chimiques équilibrées sont caractérisées par une constante thermodynamique d'équilibre qui dépend de la température. Cette constante est représentée par la relation de **Guldberg et Waage**: $\nu_a A + \nu_b B \rightleftharpoons \nu_c C + \nu_d D$

Considérons l'équilibre chimique suivant:

Où : ν_a , ν_b , ν_c et ν_d les coefficients stœchiométrique de la réaction.

$$K_{eq}(T) = \frac{a_{C_{eq}}^{\nu_c} a_{D_{eq}}^{\nu_d}}{a_{A_{eq}}^{\nu_a} a_{B_{eq}}^{\nu_b}} \quad \text{Relation de Guldberg et Waage}$$

où : a_A , a_B , a_C et a_D sont les activités des espèces **A**, **B**, **C** et **D** à l'équilibre.

Dans le cas des équilibres chimiques en solution aqueuses :

- Le solvant est l'eau . On considère que $a_{H_2O} = 1$;
- Pour les solutés dilués : $a_i = C_i$ (C_i est exprimée en mol/L).

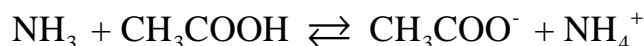
$$K_{eq} = \frac{a_{C_{eq}}^{\nu_c} a_{D_{eq}}^{\nu_d}}{a_{A_{eq}}^{\nu_a} a_{B_{eq}}^{\nu_b}} = \frac{[C]_{eq}^{\nu_c} [D]_{eq}^{\nu_d}}{[A]_{eq}^{\nu_a} [B]_{eq}^{\nu_b}}$$

$[A]_{eq}$, $[B]_{eq}$, $[C]_{eq}$ et $[D]_{eq}$ les concentrations des espèces A, B, C et D à l'équilibre.

I.6.1. Quotient d'une réaction et critère d'évolution

Tout système chimique est *caractérisé dans un instant donné par une grandeur* appelée : le quotient de réaction, noté Q . La valeur du quotient au cours de la réaction, nous renseigne sur le sens de réaction.

Exemple d'application: écrire l'expression du quotient pour la réaction suivante en milieu dilué:



Le quotient de réaction Q est une grandeur sans dimension est défini par :

$$Q = \frac{a_{CH_3COO^-} a_{NH_4^+}}{a_{NH_3} a_{CH_3COOH}} \xrightarrow{\text{Milieu dilué}} Q = \frac{[CH_3COO^-][NH_4^+]}{[NH_3][CH_3COOH]}$$

Enoncé:

Tout système, qui peut être le siège d'une réaction d'équation donnée, évolue de façon telle que le quotient de réaction Q associée à cette équation tend vers une valeur $K_e(T)$ qui ne dépend que de la température. À l'équilibre chimique : $Q_{\text{éq}} = K_e(T)$

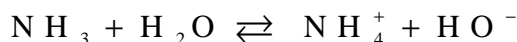
K_e est appelée constante thermodynamique ou constante d'équilibre (grandeur sans dimension).

Soit une réaction chimique qui se déroule au cours du temps est caractérisée par son quotient Q et sa constante d'équilibre K_e . On considère que :

- le système tend à évoluer dans le sens direct ou vers la droite si $Q < K_e$;
- le système tend à évoluer dans le sens inverse ou vers la gauche si $Q > K_e$;
- le système initial correspond à un état d'équilibre et il n'y a pas d'évolution si $Q = K_e$.

Exemple d'application

Soit un mélange constitué de l'ammoniaque et de l'eau. La réaction qui se déroule à 25°C est décrite ci-dessous:



les concentrations des espèces Initialement présentes et avant toute réaction sont :

$$[\text{NH}_3] = 0,01 \text{ mol/L}; \text{ et } [\text{NH}_4^+] = [\text{HO}^-] = 10^{-3,4} \text{ mol/L.}$$

-Dans quel sens évolue le système?

Données: La constante d'équilibre $K_e = 10^{-4,8}$ à 25 °C.

Réponse:

$$\text{Calcul du quotient réactionnel : } Q = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{HO}^-]}{[\text{NH}_3]} = \frac{10^{-6,8}}{10^{-2}} = 10^{-4,8}$$

$Q = K_e$; le système est à l'équilibre.

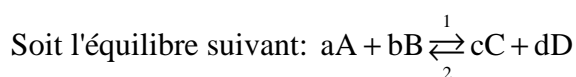
I.6.2.Modification des conditions d'équilibre (Principe de Le chatelier)

Différents paramètres thermodynamiques et chimiques peuvent modifier la position d'un équilibre entre réactifs et produits. C'est en 1888 que **LE CHATELIER** a rassemblé les lois régissant l'équilibre chimique dans son célèbre principe:

"toute contrainte exercée sur l'un des facteurs qui régissent l'équilibre d'un système chimique, va entraîner une modification de la composition du système de manière à résorber cette contrainte"

Cette lois englobe toutes les remarques concernant les facteurs qui peuvent modifier un équilibre chimique.

Exemple de modification de composition chimique d'un système en équilibre:



Cette réaction a pour constante d'équilibre thermodynamique : $K_{eq} = \frac{c_C^c d_D^d}{a_A^a b_B^b}$

Si on introduit un excès de A, le système va être perturbé et l'équilibre chimique déplace vers le sens (1).

I.7. Ionisation d'une substance

I.7.1. Coefficient d'ionisation (ou dissociation) (α)

Dans le cas des **électrolytes faibles**, l'ionisation de soluté n'est pas totale, mais partielle. On définit le coefficient d'ionisation α par:

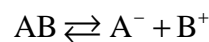
$$\alpha = \frac{\text{nombre de molécules ionisées}}{\text{nombre initial de molécules introduites dans la solution}}$$

(α ne peut varier que de 0 à 1)

Electrolyte : c'est une substance qui se dissocie totalement ou partiellement pour former des ions dans un solvant, ce qui rend la solution conductrice de l'électricité.

I.7.2. Constante d'ionisation (K_i)

Soit un électrolyte AB, introduit en solution, est susceptible de s'ioniser selon la réaction suivante:



Le coefficient d'ionisation : $\alpha = \frac{[A^-]}{[A^-] + [AB]} = \frac{[B^+]}{[B^+] + [AB]} = \frac{[A^-]}{[AB]_0} = \frac{[B^+]}{[AB]_0}$

Le pourcentage de dissociation est donné par $\alpha \times 100$:

Si C est la concentration initiale en AB (avant ionisation), après ionisation on aura :

$$[AB] = (1 - \alpha)c \quad \text{et} \quad [A^-] = [B^+] = \alpha c$$

La constante K_i qui régit cette réaction d'ionisation est : $K_i = \frac{[A^-][B^+]}{[AB]}$

Cette constante être définie par rapport à α et à C selon : $K_i = \frac{(c\alpha)^2}{(1-\alpha)c} = \frac{c\alpha^2}{(1-\alpha)}$

Le degré de dissociation α peut prendre les valeurs suivantes:

$\alpha = 0$: pas de dissociation

$\alpha = 1$: dissociation totale (électrolyte fort)

$0 < \alpha < 1$: dissociation partielle (électrolyte faible)

I.7.3. Cas particuliers

- Pour les acides forts, bases fortes, sels solubles : $\alpha = 1$
- Pour un acide faible:

Soit l'équilibre suivant: $\text{AH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{A}^- + \text{H}_3\text{O}^+$

De constante d'ionisation: $K_i = K_a = \frac{(\alpha C_a)(\alpha C_a)}{C_a(1-\alpha)} = \frac{\alpha^2 C_a}{(1-\alpha)}$

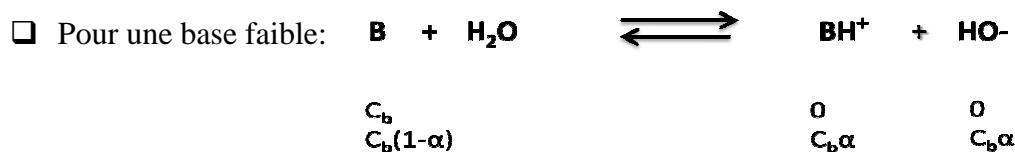
avec:

α : le coefficient de dissociation ou d'ionisation de l'acide

C_a : la concentration initiale de l'acide

Dans le cas d'une faible dissociation ($\alpha \leq 0,1$). On peut négliger α devant 1. La constante d'ionisation (constante d'acidité) devient égale à $\alpha^2 C_a$.

$$\Rightarrow \alpha = \sqrt{\frac{K_a}{C_a}} \Rightarrow C_a \searrow \Rightarrow \alpha \nearrow \quad \text{ionisation croissante}$$



$$K_b = \frac{(\alpha C_b)(\alpha C_b)}{C_b(1-\alpha)} = \frac{\alpha^2 C_b}{(1-\alpha)} \quad \text{Si on néglige } \alpha \text{ devant } 1 (\alpha \leq 0,1) \Rightarrow \alpha = \sqrt{\frac{K_b}{C_b}}$$

La dilution de la base faible augmente son pouvoir ionisant.

Dans le cas générale: $K = \frac{\alpha^2 C}{(1-\alpha)} \Rightarrow \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)} = \frac{K}{C}$

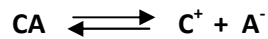
- ✓ **Le degré de dissociation diminue, si la concentration augmente (Ostwald 1889).**

De la relation: $K = \frac{\alpha^2 C}{(1-\alpha)} \Rightarrow (1-\alpha) = \frac{\alpha^2 C}{K}$

Si la dilution est extrême: C tend vers zéro $\Rightarrow 1-\alpha$ tend vers zéro
 $\Rightarrow \alpha$ tend vers 1

- ✓ **A dilution extrême, l'ionisation est complète (Ostwald 1889).**

Exemple d'application: soit le composé CA dont la concentration initiale est égale à 1M. L'ionisation du composé se fait selon la réaction suivante:



-Calculer la valeur du degré de dissociation α et conclure ?

Donnée: La constante d'ionisation à l'équilibre $K = 5,35 \cdot 10^{-4}$

Réponse:

La constante K qui régit l'équilibre de dissociation est définie par: $K = \frac{[C^+][A^-]}{[CA]}$
 Peut être définie par rapport à α et à C selon:

$$K = \frac{\alpha^2 C^2}{C(1-\alpha)} = \frac{\alpha^2 C}{(1-\alpha)}$$

Après résolution d'équation de deuxième degré : $\alpha^2 C + K_a \alpha - K_a = 0$

la valeur de $\alpha = 0,023$

Ou bien: si $\alpha \leq 0,1$ (10%) on peut valider l'approximation suivante:

$$\Rightarrow 1 - \alpha \approx 1 \Rightarrow \alpha \approx \sqrt{\frac{K}{C}} = 0,023 \quad \text{soit} \quad \alpha = 2,3\%$$

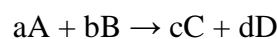
Conclusion: la dissociation est faible, l'espèce majoritaire est donc le composé CA .

I.8. Notions de cinétique chimique

La cinétique chimique a pour objet d'étudier la vitesse des réactions possibles thermodynamiquement. Lorsque le milieu réactionnel ne comporte qu'une phase, on parle de **cinétique homogène**. Dans le cas contraire, on parle de **cinétique hétérogène** : c'est le cas de la catalyse hétérogène où la réaction se déroule en surface du catalyseur.

I.8.1. Vitesse d'une réaction en réacteur fermé

On considère la réaction bilan suivante:



Si le volume du système est constant, la vitesse volumique de la réaction est exprimée par la formule suivante:

$$v = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = +\frac{1}{c} \frac{d[C]}{dt} = +\frac{1}{d} \frac{d[D]}{dt}$$

- Le signe « moins » indique que les réactifs disparaissent au cours de la réaction.

- Le signe « plus » indique l'apparition des produits.

I.8.2. Temps de demi-réaction

On appelle temps de demi-réaction $\tau_{1/2}$ la durée nécessaire pour consommer la moitié du réactif limitant initialement présent.

I.8.3.Ordre d'une réaction

Une réaction admet un ordre si l'expérience montre qu'à température constante, la vitesse de la réaction peut s'exprimer comme une fonction monôme des concentrations des réactifs :

pour une réaction d'équation bilan: $\nu_A A + \nu_B B \rightarrow \nu_C C + \nu_D D$

L'équation de vitesse s'écrit: $v = k [A]^p [B]^q$

p et q sont les **ordres partiels** par rapport aux réactifs A et B. La somme des ordres partiels est l'**ordre global** de la réaction. k est une grandeur dimensionnée appelée **constante de vitesse** de la réaction et elle dépend de la température.

Exemple :



La réaction admet un ordre global de 3. L'ordre partiel par rapport à NO est 2, et l'ordre partiel par rapport à O₂ est 1.

- On distingue plusieurs ordre de réactions chimiques; si on admet un ordre partiel à la réaction ci-après par rapport au réactif A égal à p et ordre 0 par rapport à B. Une telle réaction s'écrit schématiquement :



a.Réaction d'ordre zéro

Dans le cas où l'ordre partiel p est égal à 0, on a

$$v = k [A]^0 = k = -\frac{1}{\alpha} \frac{d[A]}{dt} \Rightarrow d[A] = -k \alpha dt$$

L'intégration de cette équation différentielle donne :

$$[A] = -\alpha kt + [A]_0$$

Au temps de demi-réaction $[A] = \frac{[A]_0}{2} \Rightarrow t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2\alpha k}$

Remarque:

Pour vérifier qu'une réaction est d'ordre 0, on trace les concentrations en réactif en fonction du temps : si on obtient une droite, le modèle est correct et la pente de la droite est la constante de réaction.

b.Réaction d'ordre 1: Dans le cas où l'ordre partiel p est égal à 1, on a :

$$v = k [A] = k = -\frac{1}{\alpha} \frac{d[A]}{dt} \Rightarrow \frac{d[A]}{[A]} = -k \alpha dt$$

L'intégration de cette équation différentielle donne : $\ln [A] = -k \alpha t + \ln [A]_0$

Ou bien:
$$\frac{[A]}{[A]_0} = e^{-k \alpha t}$$

Le temps de demi-réaction est donc : $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k \alpha}$ (indépendant de la concentration initiale)

Pour vérifier qu'une réaction est d'ordre 1 par rapport à un constituant, on trace $\ln[A]=f(t)$. Si on obtient une droite, le modèle est correct et la pente de la droite sera $-\alpha k$

c.Réaction d'ordre 2: Dans le cas où l'ordre partiel p est égal à 2, on a :

$$v = k [A]^2 = -\frac{1}{\alpha} \frac{d[A]}{dt} \Rightarrow \frac{d[A]}{[A]^2} = -k \alpha dt$$

L'intégration de cette équation différentielle donne : $\frac{1}{[A]} = k \alpha t + \frac{1}{[A]_0}$

Le temps de demi-réaction est donc : $t_{1/2} = \frac{1}{k [A_0] \alpha}$

d.Réaction d'ordre p > 1:

Dans ce cas on a : $v = k [A]^p = -\frac{1}{\alpha} \frac{d[A]}{dt}$

L'intégration de cette équation différentielle donne :

$$\frac{1}{[A]^{p-1}} = k(p-1)\alpha t + \frac{1}{[A]_0^{p-1}}$$

Le temps de demi-réaction est donc :

$$t_{1/2} = \frac{2^{p-1} - 1}{\alpha k (p-1) [A_0]^{p-1}}$$

I.8.4.Dégénérescence de l'ordre d'une réaction

Soit la réaction chimique suivante: $A + B \rightarrow C$

Si $[B]_0 \gg [A]_0$: (le réactif B est en grand excès par rapport à A)

Cela implique que l'approximation : $[B]_t = [B]_0 = \text{constante}$, est valable.

D'où : $v = k [B]_0^\beta [A]_t^\alpha$

Ou $k = \text{constante de vitesse (réelle)}$

$\Rightarrow v = k' [A]_t^\alpha$ avec $k' = k [B]_0^\beta = \text{constante de vitesse apparente}$

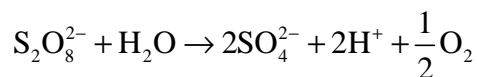
• L'ordre global est $\alpha + \beta$ et l'ordre apparent est α

⇒ On dit qu'il y'a une dégénérescence de l'ordre

Cette méthode est utilisée pour déterminer l'ordre partiel par rapport à un réactif donné.

Exemple d'application:

La réaction des anions peroxodisulfate $S_2O_8^{2-}$ avec l'eau est donnée par la réaction chimique totale suivante:



L'étude de la cinétique de cette réaction à $80^\circ C$ permet de suivre l'évolution de la concentration en ions peroxodisulfate en fonction du temps:

t(min)	50	100	150	200
C(mmol.L ⁻¹)	7,8	6,05	4,72	3,68

- Montrer que la réaction est d'ordre 1 et calculer sa constante de vitesse.

Données: Concentration initiale $[S_2O_8^{2-}]_0 = 10 \text{ mmol/L}$

Corrigé:

La solution générale de cette évolution est de la forme $C = C_0 e^{-kt}$ avec C_0 est la concentration initiale. Il s'agit d'effectuer une régression linéaire sur $\ln C = f(t)$. Le tracer de fonction $\ln C = f(t)$ nous donne une droite linéaire avec un coefficient de corrélation $R \approx 1$ et une constante de vitesse $k = 5.10^{-3} \text{ min}$ à $80^\circ C$ (figure.I.5).

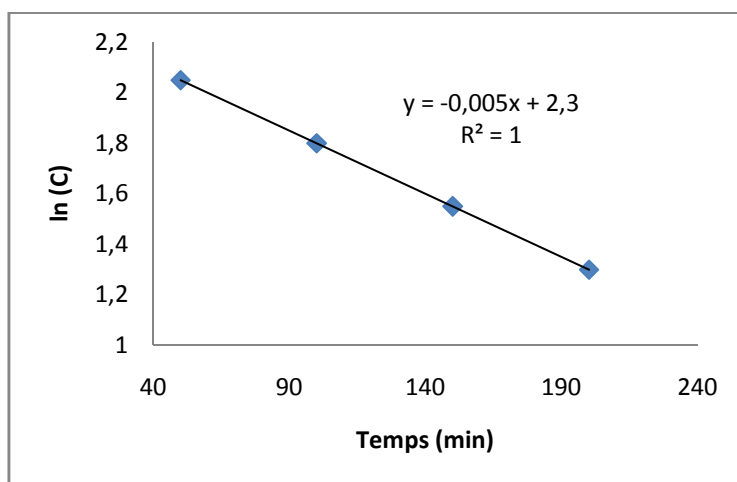


Figure. I.5: Cinétique d'oxydation de l'eau en présence du peroxodisulfate

I.8.5. Effet de la température sur la cinétique des réactions (Loi d'Arrhénius)

Si on écrit l'expression de la vitesse v d'une réaction sous la forme : $v = [A].[B]$

K , la constante de la vitesse est une fonction croissante de la température. A partir de nombreuses expériences, Arrhenius a montré que cette constante peut encore s'écrire sous la

forme :
$$K = A e^{-\frac{E_a}{RT}} \Rightarrow \ln K = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

- A : constante de même dimension que K (Kj/mol) appelée facteur pré-exponentiel d'Arrhenius ou facteur de fréquence.
- E_a : représente l'énergie d'activation qui est définie par l'énergie qu'une collision doit apporter aux réactifs pour que la réaction puisse se produire (kJ/mol).
- R : constante des gaz parfait en kJ/ K.mol.
- T : température en Kelvine (K).

La détermination de l'énergie d'activation se fait par le tracer de la fonction $\ln K = f(T^{-1})$.

Exemple d'application:

L'étude cinétique d'une réaction chimique a donné les résultats suivants:

T(K)	273	291	300	310
k(s ⁻¹)	1,97	14,60	30,00	80,00

1- Donner l'ordre de la réaction

2-Calculer les valeurs de l'énergie d'activation (E_a) et du facteur pré-exponentiel (A)

Corrigé:

1- La réaction chimique étudiée est d'ordre 1, car d'après les données du tableau la constante de vitesse est exprimée en s⁻¹.

2- La régression linéaire des données du tableau donne l'équation: $y = -8415x + 31.51$ avec un coefficient de corrélation $R^2=0.99$ (figure I.6) et donc $E_a = 69,93$ kJ/mol

et $A = 4.83 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$

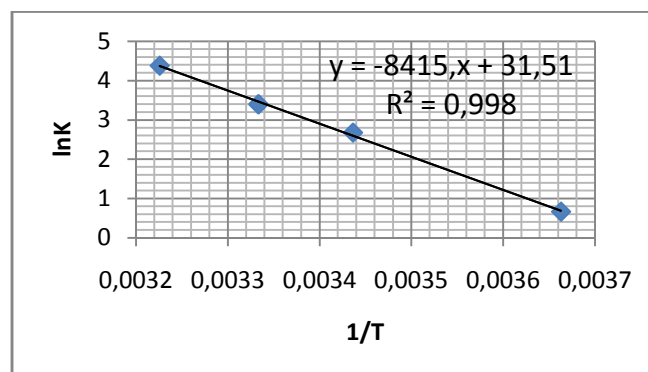


Figure I.6: Courbe lnK en fonction de 1/T

Chapitre. II

Les réactions acido-basiques

Sommaire

II.1.Définitions.....	21
II.1.a. Définition des acides et des bases selon la théorie d'Arrhenius-Ostwald.....	21
II.1.b. Définitions selon la théorie de Lewis.....	21
II.1.c. Définitions selon la théorie de Brønsted-Lowry.....	21
II.2.Autodissociation de l'eau.....	22
II.3.Couple acide/base dans l'eau	23
II.4.Rôle acido-basique de l'eau.....	24
II.5.Force des acides et des bases.....	24
II.5.1. Constante d'acidité (K_a) et de basicité (K_b).....	25
II.5.2.Domains de prédominance pour un couple acide/base	30
II.6.Notion de pH.....	31
II.6.1. pH d'une solution aqueuse.....	31
II.6.2.Méthodologie de calcul du pH.....	32
a) pH d'un monoacide fort.....	32
b) pH d'une monobase forte	34
c) pH du mélange d'un acide fort (AH) et d'une base forte (B).....	35
d) pH du mélange de deux acides forts.....	36
e) pH du mélange de deux bases fortes.....	37
f) pH d'un monoacide faible	38
g) pH du mélange d'un acide fort et d'un acide faible.....	42
h) pH du mélange de deux acides faibles.....	44
i) pH d'une monobase faible.....	46
j) pH du mélange d'une base forte avec une base faible.....	49
k) pH du mélange de deux bases faibles.....	51
II.6.3. pH des solutions salines.....	53
a. pH d'une solution d'un sel d'acide fort et de base forte	53
b. pH d'une solution d'un sel d'acide fort et de base faible	53
c. pH d'une solution d'un sel d'acide faible et de base forte	54
d. pH d'une solution d'un sel d'acide faible et de base faible.....	55
II.6.4. pH d'un mélange d'un acide faible et de sa base conjuguée.....	56
II.6.5. pH des polyacides et polybases.....	58
II.6.6.pH d'une solution d'ampholyte	60
II.6.7.Solution tampon.....	61
a. Définitions.....	61
b. Réalisation d'un tampon.....	61
c. Pouvoir tampon.....	62

II.1.Définitions

II.1.a. Définition des acides et des bases selon la théorie d'Arrhenius-Ostwald

En milieu aqueux un acide libère des ions H^+ .

Exemple: $HCl \rightarrow H^+ + Cl^-$

En milieu aqueux une base libère des ions hydroxyde OH^-

Exemple: $NaOH \rightarrow Na^+ + OH^-$

II.1.b. Définitions selon la théorie de Lewis

-Un acide de Lewis est une substance (espèce) qui possède une lacune électronique ; ex: (Cu^{2+} , Ni^{2+} , $AlCl_3$ etc).

-Une base est une substance possédant un doublet électronique (NH_3)

II.1.c. Définitions selon la théorie de Brønsted-Lowry

- Un **acide** est un corps capable de céder un proton; c'est un donneur de proton.
- Une **base** est un corps capable de capter un proton; c'est un accepteur de proton.

Exemple: $NH_3 + HCl \rightarrow NH_4^+ + Cl^-$

La base NH_3 capte un proton cédé par l'acide HCl .

- **Polyacide et polybase**
- Un polyacide est une espèce pouvant libérer deux ou plusieurs protons (H_2SO_4, H_3PO_4 ...etc); une polybase est une espèce pouvant fixer deux ou plusieurs protons (SO_4^{2-}, PO_4^{3-} ...etc).
- Un **amphotère** (ou ampholyte) est une espèce chimique susceptible de se comporter comme un acide ou comme une base.

Remarque: Dans la suite de notre cours, nous nous limitons à la définition de Brønsted-Lowry des acides et des bases.

Exemple d'application:

Classifier les espèces suivantes selon la définition de Brønsted: (a) HBr , (b) NO_2^- , (c) HCO_3^-

Corrigé:

(a) On sait que le HCl est un acide fort. Les deux éléments Br et Cl sont des halogènes (Groupe: 7A), on s'attend que le HBr , comme le HCl , s'ionise complètement dans l'eau selon la réaction: $HBr_{(aq)} \rightarrow H^+_{(aq)} + Br^-_{(aq)}$

Par conséquent, HBr est un acide.

(b) En solution l'ion nitrite peut accepter un proton à une molécule d'eau pour former l'acide nitreux: $NO_2^-_{(aq)} + H^+_{(aq)} \rightarrow HNO_{2(aq)}$

Par conséquent, NO_2^- est une base.

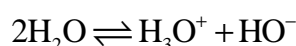
(c) L'ion bicarbonate est un acide de Brønsted car il s'ionise en solution en donnant un proton à une molécule d'eau: $HCO_3^-_{(aq)} \rightleftharpoons H^+_{(aq)} + CO_3^{2-}_{(aq)}$

-Il est également une base de Brønsted car il peut arracher un proton d'une molécule d'eau pour former l'acide carbonique: $\text{HCO}_3^- (\text{aq}) + \text{H}^+ (\text{aq}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3 (\text{aq})$

Commentaire: L'ion HCO_3^- est une espèce *ampholyte* car elle est capable de jouer le rôle d'un acide ou d'une base. Les deux flèches montrent que la réaction est réversible.

II.2. Autodissociation de l'eau

L'eau est un électrolyte très faible et par conséquent elle possède une constante diélectrique importante. Cependant, elle peut être l'objet d'une ionisation très faible. L'ionisation de l'eau liquide est traduite par l'équilibre d'autoprotolyse suivant:



Cet équilibre est caractérisé par une constante thermodynamique K_e appelée produit ionique de l'eau.

$$K_e = \frac{a_{\text{H}_3\text{O}^+} a_{\text{HO}^-}}{(a_{\text{H}_2\text{O}})^2} = a_{\text{H}_3\text{O}^+} a_{\text{HO}^-} = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{HO}^-] \quad \text{avec} \quad a_{\text{H}_2\text{O}} = 1$$

A 25°C : $K_e = 10^{-14} \Rightarrow \text{p}K_e = -\log K_e = 14$

La valeur très faible de K_e signifie que les concentrations de H_3O^+ (aq) et OH^- (aq) dans l'eau pure sont très faibles. D'après la stœchiométrie de la réaction de l'autoprotolyse de l'eau, à partir de 2 moles de H_2O (l), on produira donc une mole de H_3O^+ (aq) et une mole de OH^- (aq). On aura donc, dans l'eau pure: $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-]$. Ainsi dans l'eau pure et à 25°C, $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7} \text{M}$

En générale dans les solutions aqueuses on distinguera alors:

- Les solutions neutres : $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-]$
- Les solutions acides : $[\text{H}_3\text{O}^+] > [\text{OH}^-]$
- Les solutions basiques : $[\text{OH}^-] > [\text{H}_3\text{O}^+]$

Le produit ionique de l'eau est une constante thermodynamique qui dépend seulement de la température. Le tableau (II.1) donne quelques valeurs de K_e ($\text{p}K_e$) en fonction de la température.

Tableau II.1: Valeurs de K_e en fonction de la température(K)

T(K)	K_e	$\text{p}K_e$
273	$1,14 \cdot 10^{-15}$	14,94
298	$1,01 \cdot 10^{-14}$	13,99
363	$3,73 \cdot 10^{-13}$	12,43

Exemple d'application

La concentration des ions HO^- dans les rejets urbains est de 0.0030 M. Calculer la concentration des ions H^+ à 25°C et à 0°C.

Données: $K_{e25^\circ\text{C}} = 1,01 \cdot 10^{-14}$, $K_{e0^\circ\text{C}} = 1,14 \cdot 10^{-15}$

Corrigé:

On devrait s'attendre que la concentration des ions H^+ soit très inférieure à celle des ions HO^- . En utilisant l'équation du produit ionique de l'eau:

$$\text{A } 25^\circ\text{C}, K_e = [\text{H}^+][\text{HO}^-] \Rightarrow [\text{H}^+] = \frac{K_e}{[\text{HO}^-]} = \frac{1,01 \cdot 10^{-14}}{0,003} = 3,37 \cdot 10^{-12} \text{ M}$$

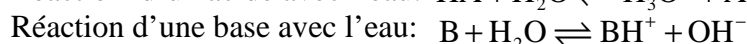
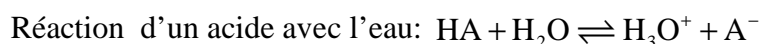
$$\text{A } 0^\circ\text{C}, K_e = [\text{H}^+][\text{HO}^-] \Rightarrow [\text{H}^+] = \frac{K_e}{[\text{HO}^-]} = \frac{1,14 \cdot 10^{-15}}{0,003} = 3,8 \cdot 10^{-13} \text{ M}$$

$$\text{Si on calcul le rapport entre les deux concentrations: } R = \frac{[\text{H}^+]_{25^\circ\text{C}}}{[\text{H}^+]_{0^\circ\text{C}}} = \frac{3,37 \cdot 10^{-12}}{3,8 \cdot 10^{-13}} = 8,86$$

on constate bien que l'élévation importante de température entraîne une augmentation de l'acidité du milieu.

II.3.Couple acide/base dans l'eau

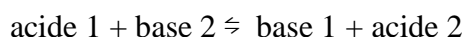
Lorsqu'on introduit un acide (AH) ou une base (B) dans l'eau, il se produit alors une réaction entre la substance introduite et le solvant:



HA et A^- ou (BH^+ et B) forment dans l'eau un couple acide-base conjugués. On écrira couple HA / A^- ou BH^+ / B.

On remarque qu'à chaque acide est associée une base et inversement.

En générale, les réactions acide-base dans l'eau se manifestent quand un acide réagit avec une base pour former leurs base et acide conjugué, respectivement:



Le tableau (II.2) donne quelques couples acido-basiques dans l'eau. D'après ce tableau, on voit clairement que la réaction d'un acide avec une base dans l'eau est une réaction de transfert de proton du donneur (acide) à l'accepteur (base).

Tableau II.2: Des paires conjuguées de quelques réactions acide-base dans l'eau.

Réactions	Couple 1	Couple 2
$\text{HPO}_4^{2-}(\text{aq}) + \text{SO}_3^{2-}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{PO}_4^{3-}(\text{aq}) + \text{HSO}_3^-(\text{aq})$	$\text{HPO}_4^{2-}(\text{aq}) / \text{PO}_4^{3-}(\text{aq})$	$\text{HSO}_3^-(\text{aq}) / \text{SO}_3^{2-}(\text{aq})$
$\text{NH}_4^+(\text{aq}) + \text{CO}_3^{2-}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{NH}_3(\text{aq}) + \text{HCO}_3^-(\text{aq})$	$\text{NH}_4^+(\text{aq}) / \text{NH}_3(\text{aq})$	$\text{HCO}_3^-(\text{aq}) / \text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$
$\text{HCl}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$	$\text{HCl}(\text{aq}) / \text{Cl}^-(\text{aq})$	$\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) / \text{H}_2\text{O}(\text{l})$
$\text{NH}_3(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{NH}_4^+(\text{aq}) + \text{HO}^-(\text{aq})$	$\text{NH}_4^+(\text{aq}) / \text{NH}_3(\text{aq})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{l}) / \text{HO}^-(\text{aq})$

Exemple d'application:

Donnez la base ou l'acide conjugué de chaque espèce ci-dessous :

a) H_3PO_4 b) CH_2ClCOOH c) H_2PO_4^- d) NH_3

Corrigé:

a) H_3PO_4 : est un triacide, sa base conjuguée : H_2PO_4^-

b) CH_2ClCOOH : est un acide, sa base conjuguée: $\text{CH}_2\text{ClCOO}^-$

c) H_2PO_4^- est une espèce ampholyte car elle peut capter un proton pour former l'acide conjugué H_3PO_4 ou céder un proton pour former l'espèce ampholyte HPO_4^{2-}

d) NH_3 est une base, l'acide conjugué : NH_4^+

II.4.Rôle acido-basique de l'eau

L'eau peut à la fois jouer le rôle d'acide et de base. On dit que l'eau est un amphotère ou ampholyte :

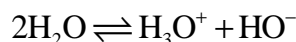
H_2O base: $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{O}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{O}^+$: Couple $\text{H}_3\text{O}^+ / \text{H}_2\text{O}$

H_3O^+ est l'acide conjugué de H_2O . Il est appelé ion hydronium ou oxonium

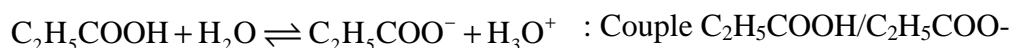
H_2O acide : $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{HO}^-$: Couple $\text{H}_2\text{O} / \text{HO}^-$

HO^- est la base conjuguée de H_2O . Elle est appelée ion hydroxyde.

Le caractère ampholyte de l'eau se traduit alors par la superposition des réactions en donnant la réaction d'autoprotolyse de l'eau :



Exemples de couples acide/base conjugués dans l'eau:



Si on remarque bien à travers ces deux réactions ci-dessus:

- L'eau se comporte comme une base avec l'acide.(l'eau capte un proton).
- L'eau se comporte comme un acide avec la base.(l'eau cède un proton).

II.5.Force des acides et des bases

Lorsqu'on considère un couple Acide/Base noté AH/A^- en solution aqueuse, trois cas peuvent se présenter :

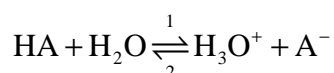
1. Soit AH réagit totalement avec l'eau et A^- ne réagit pas : on dit que AH est un acide fort et A^- une base indifférente.
2. Soit A^- réagit totalement avec l'eau et AH ne réagit pas : on dit que A^- est une base forte et AH est un acide indifférent.

3. Soit AH et A⁻ réagissent partiellement avec l'eau : on dit que AH est un acide faible et que A⁻ est une base faible.

La force d'un acide ou d'une base est quantifiée à l'aide des constantes d'équilibres. L'étude de ces constantes s'avère nécessaire pour prévoir le sens des réactions acido-basiques.

II.5.1. Constante d'acidité (K_a) et de basicité (K_b)

Lorsque on dissout un acide faible (HA) en solution aqueuse, il se produit la réaction suivante:



Ou A⁻ est la base conjuguée de l'acide HA.

La force d'acidité peut être évalué par la constante d'acidité qui correspond à cette équilibre acido-basique exprimée par:

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

On définit également le pK_a du couple HA/ A⁻ :

$$pK_a = -\log K_a, \text{ donc : } pK_a = -\text{Log}K_a = -\text{Log} \frac{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{AH}]}$$

On peut tirer le logarithme de concentration des ions hydronium pour enfin trouver la relation entre le pH du milieu et le pK_a du couple acido-basique.

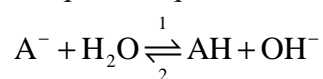
$$pK_a = -\text{Log}K_a = -\text{Log} \frac{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{AH}]}$$

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

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

Cette équation est la relation d'**Henderson-Hasselbalch**

D'une façon identique, lorsque on dissout une base faible dans l'eau, il se produit l'équilibre suivant:



La constante de basicité correspondante: $K_b = \frac{a_{\text{AH}} a_{\text{OH}^-}}{a_{\text{A}^-} a_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{[\text{AH}][\text{OH}^-]}{[\text{A}^-]}$

On peut extraire la relation du pOH en fonction de pK_b :

$$K_b = \frac{[AH][HO^-]}{[A^-]} \Rightarrow [HO^-] = K_b \frac{[A^-]}{[AH]}$$

$$\Rightarrow pOH = -\log [HO^-] = -\log K_b - \log \frac{[A^-]}{[AH]} = pK_b + \log \frac{[AH]}{[A^-]}$$

Cette relation est analogue à la relation d'**Henderson-Hasselbalch**

Pour un même couple AH/A^- , les constantes d'équilibres K_a et K_b sont reliées par:

$$K_a K_b = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[AH]} \times \frac{[AH][OH^-]}{[A^-]} = [H_3O^+][OH^-] = K_e$$

K_e est le produit ionique de l'eau.

On appliquant le logarithme décimal, on peut donc passer à la relation suivante:

$$K_a K_b = K_e \Rightarrow -\text{Log}(K_a K_b) = -\text{Log}(K_e) = -\text{Log}K_a - \text{Log}K_b = pK_e \\ \Rightarrow pK_a + pK_b = pK_e$$

Notons que : $K_a K_b = [H_3O^+][OH^-] = K_e = 10^{-14} \Rightarrow pK_e = 14$ à 25°C

Remarques:

- ✓ Un acide est d'autant plus fort qu'il cède plus facilement un proton H^+ .
- ✓ Plus un acide est fort, plus sa constante K_a est grande.
- ✓ Une base est d'autant plus forte qu'elle capte plus facilement un proton H^+ .
- ✓ Plus une base est forte, plus la constante K_a du couple acido-basique AH/A^- est faible.
- ✓ L'acidité et la basicité d'un même couple varie en sens inverse.

Dans tous ce qui a été déjà décrit dans les réactions en solution aqueuse l'eau intervient avec son équilibre chimique soit par le couple: H_3O^+/H_2O

par la réaction: $H_3O^+ + H_2O \xrightleftharpoons[2]{1} H_3O^+ + H_2O$

Sa constante d'équilibre : $K_a = \frac{[H_3O^+]}{[H_3O^+]} = 1$ soit $pK_a = 0$

Soit par le deuxième couple: H_2O/HO^-

par la réaction: $H_2O + H_2O \xrightleftharpoons[2]{1} H_3O^+ + HO^-$

Sa constante d'équilibre: $K_a = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{HO}^-] = K_e$ soit $\text{p}K_a = \text{p}K_e = 14$ à 25°C .

Pour bien illustrer la mutualité des réactions acido-basiques entre différents composés on considère par exemple les deux couples suivants:

Couple 1 : Acide(1) / Base(1) : $\text{acide}(1) \rightleftharpoons \text{base}(1) + \text{H}_3\text{O}^+$

Couple 2 : Acide(2) / Base(2): $\text{base}(2) + \text{H}_3\text{O}^+ \rightleftharpoons \text{acide}(2)$

Réaction acido-basique: $\text{acide}(1) + \text{base}(2) \rightleftharpoons \text{base}(1) + \text{acide}(2)$

$$\text{Couple1: } K_1 = K_{a1} = \frac{[\text{base}(1)][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{acide}(1)]}$$

$$\text{Couple2: } K_2 = \frac{1}{K_{a2}} = \frac{[\text{acide}(2)]}{[\text{base}(2)][\text{H}_3\text{O}^+]}$$

$$K = \frac{[\text{base}(1)][\text{acide}(2)]}{[\text{acide}(1)][\text{base}(2)]} = \frac{[\text{base}(1)][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{acide}(1)]} \times \frac{[\text{acide}(2)]}{[\text{base}(2)][\text{H}_3\text{O}^+]}$$

$$\Rightarrow K = \frac{K_{a1}}{K_{a2}} = \frac{10^{-\text{p}K_{a1}}}{10^{-\text{p}K_{a2}}} = 10^{\text{p}K_{a2} - \text{p}K_{a1}}$$

Si $K_{a1} > K_{a2}$ ou $\text{p}K_{a2} > \text{p}K_{a1}$: la constante de l'équilibre K est supérieure à 1 et donc l'équilibre précédent se déplace dans le sens (1) (à droite). La réaction se fait donc entre la base la plus forte ($\text{p}K_a$ le plus grand) et l'acide le plus fort ($\text{p}K_a$ le plus faible).

La réaction spontanée est dite quantitative ou totale lorsqu'elle consomme au moins 99 % du réactif limitant. C'est le cas pour $K > 10^4$ ou $\Delta(\text{p}K_a) = \text{p}K_{a2} - \text{p}K_{a1} > 4$.

Si $K_{a1} < K_{a2}$ ou $\text{p}K_{a2} < \text{p}K_{a1}$: la constante d'équilibre K est inférieure à 1. L'équilibre se déplace dans le sens 2 (à gauche).

Les valeurs de $\text{p}K_{a1}$ et $\text{p}K_{a2}$ permet alors de classer les couples acide-base selon la force des acides ou des bases conjuguées.

- Lorsque le $\text{p}K_a$ des couples diminue, la force des acides augmente
- Lorsque le $\text{p}K_a$ des couples augmente, la force des bases augmente.

À l'aide d'une échelle d'acidité, on peut prévoir les réactions qui ont lieu entre deux couples acide/base en utilisant la règle de gamma (8) suivante : **L'acide le plus fort réagit avec la base la plus forte**. La figure ci-après donne le schéma global pour appliquer la règle de gamma (figure.II.1) :

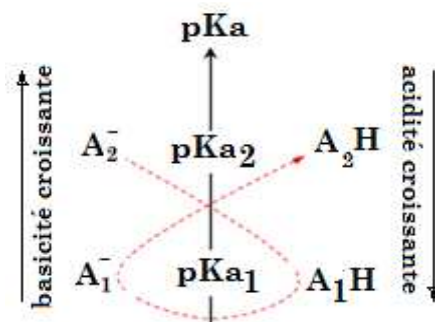


Figure.II.1.Représentation des couples acide-base sur une échelle d'acidité (application de la règle de gamma)

Sur cette figure, le couple A_1H/A_1^- est représenté par la constante pK_{a1} et le couple A_2H/A_2^- est désigné par la constante pK_{a2} avec $pK_{a2} > pK_{a1}$. D'après la règle précédente, les espèces A_2^- et A_1H réagiront pour fournir les espèces A_2H et A_1^- . En pratique cette réaction est dite prépondérante (RP) puisqu'elle engage l'acide le plus fort et la base la plus forte (réaction de constante d'équilibre la plus élevée).

Quelques exemples de couples acido-basiques avec leurs pka sont donnés sur la figure (II.2).

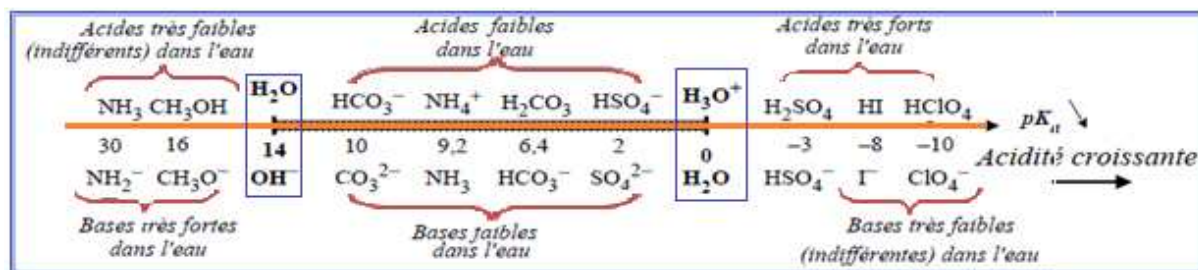


Figure.II.2: Valeurs de pKa de quelques couples acido-basiques

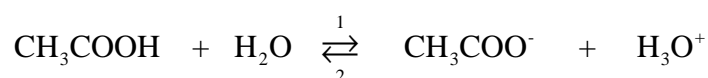
Exemple d'application 01

Calculer le pH et le pK_b du couple : CH_3COOH/CH_3COO^- , d'une solution d'acide acétique à $6,1 \cdot 10^{-2} M$ et dont la concentration en $[H_3O^+]$ est de $9,83 \cdot 10^{-4} M$?

Donnée: à $25^\circ C$, $pK_a(CH_3COOH/CH_3COO^-) = 4,8$

Réponse:

L'équilibre de dissociation de l'acide dans l'eau est donné par la réaction suivante:



Par le biais de la relation d'Henderson on calcul la valeur de pH:

$$pH = pK_a + \log \frac{[A^-]}{[AH]}$$

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

$$\text{avec } [\text{CH}_3\text{COO}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] = 9,83 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

La conservation de la masse implique que:

$$[\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{éq}} = [\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{initiale}} - [\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{produite}}$$

$$\text{pH} = 4,8 + \log \left(\frac{9,83 \cdot 10^{-4}}{6,1 \cdot 10^{-2} - 9,83 \cdot 10^{-4}} \right) = 3,01 < 7$$

-La constante pK_b est calculée par: $\text{pK}_b = \text{pK}_c - \text{pK}_a = 14 - 4,8 = 9,2$

Exemple d'application 02

On considère les deux couples suivants: $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$ et $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$. Une réaction favorable est-elle possible? Les pK_a des deux couples précédents valent respectivement : 4,8 et 9,2.

Corrigé:

La règle de gamma prévoit une réaction entre les deux espèces: CH_3COOH et NH_3 pour produire les espèces: CH_3COO^- et NH_4^+ (figure.II.3)

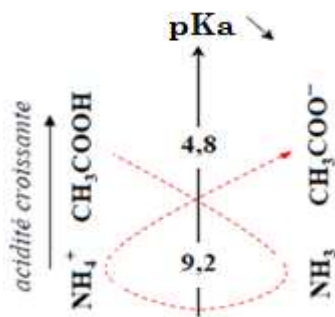


Figure.II.3: Règle de gamma entre les deux couples: $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$ et $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$

La réaction prépondérante s'écrit: $\text{NH}_3 + \text{CH}_3\text{COOH} \xrightleftharpoons[2]{1} \text{NH}_4^+ + \text{CH}_3\text{COO}^-$

La constante d'équilibre correspondante:

$$K_{\text{eq}} = \frac{K_{a1}}{K_{a2}} = \frac{10^{-\text{pK}_{a1}}}{10^{-\text{pK}_{a2}}} = 10^{\text{pK}_{a2} - \text{pK}_{a1}} = 10^{(9,2 - 4,8)} = 10^{4,4} \gg 10^4$$

La réaction est quantitative ou totale dans le sens (1).

II.5.2. Domaines de prédominance pour un couple acide/base

Soit la réaction acide-base: $AH + H_2O \xrightleftharpoons[2]{1} A^- + H_3O^+$

1. L'acide AH est majoritaire par rapport à la base A^- si :

$$\frac{[AH]}{[A^-]} \geq 10 \Rightarrow \frac{[A^-]}{[AH]} \leq \frac{1}{10} \Rightarrow \frac{[A^-][H_3O^+]}{[AH]} \leq \frac{[H_3O^+]}{10}$$

$$\Rightarrow K_a \leq \frac{[H_3O^+]}{10} \Rightarrow [H_3O^+] \geq 10K_a$$

$$\Rightarrow -\log[H_3O^+] \leq -\log(10K_a) \Rightarrow pH \leq pK_a - 1$$

2. La base A^- est majoritaire par rapport à l'acide AH si :

De la même manière, on démontre que: $pH \geq pK_a + 1$

-Lorsque $[AH] > [A^-]$, le domaine de prédominance de l'acide AH correspond à : $pH < pK_a$

-Lorsque $[A^-] > [AH]$, le domaine de prédominance de la base A^- correspond à : $pH > pK_a$

-A $pH = pK_a$, $[AH] = [A^-]$

Les domaines de prédominance des espèces du couple Acide/Base en fonction du pH sont donnés sur la figure (II.4).

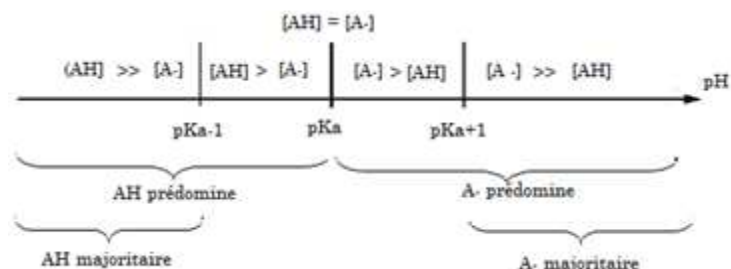


Figure.II.4: Diagramme de prédominance des espèces acido-basiques

Exemple d'application: On considère le couple acide éthanóique/ion éthanóate, donner le diagramme de prédominance de ce couple et préciser les espèces présentes à $pH = 3$ et 6 . ($pK_a(CH_3COOH/CH_3COO^-) = 4,8$)

Corrigé:

Les différentes espèces sont distribuées selon le diagramme ci-après (figure.II.5):

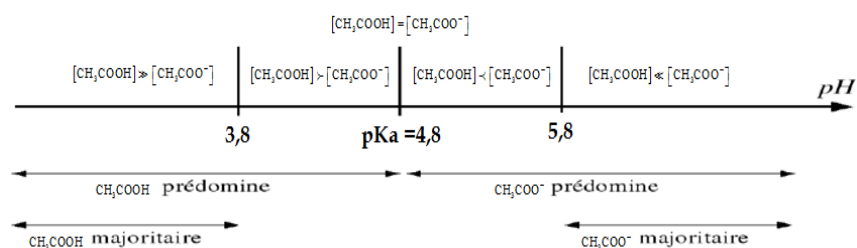


Figure.II.5: Diagramme de prédominance

à **pH=3** : la forme CH_3COOH prédomine, tandis que à $\text{pH} = 6$, la forme CH_3COO^- est majoritaire.

On peut même calculer le rapport entre les deux formes acide et base en utilisant la relation d'**Henderson-Hasselbalch**.

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \Rightarrow \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = 10^{\text{pH}-\text{pK}_a}$$

$$\text{à pH}=3: \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = 10^{3-4,8} = 0,015 : \text{la forme basique est sous forme de traces}$$

$$\text{à pH}=6: \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = 10^{6-4,8} = 15,84 : \text{la forme acide est sous forme de traces}$$

Généralisant ce constat pour différents couples acido-basique AH/A^-

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]} \Rightarrow \frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]} = 10^{\text{pH}-\text{pK}_a}$$

II.6. Notion de pH

II.6.1. pH d'une solution aqueuse

Une eau pure est caractérisée par l'équilibre d'autoprotolyse suivant :



On remarque bien que les quantités d'ions H_3O^+ et HO^- sont égales, d'où , dans l'eau pure, on a:

$$\text{à } 25^\circ\text{C}, [\text{H}_3\text{O}^+][\text{HO}^-] = K_e = 10^{-14} \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+]^2 = K_e \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_e} = 10^{-7} \text{M}$$

Le pH ou potentiel d'hydrogène est une grandeur sans dimension définie par:

$$\boxed{\text{pH} = -\log(a_{\text{H}_3\text{O}^+})}$$

Ou $a_{\text{H}_3\text{O}^+}$ est l'activité des ions oxonium.

Pour une solution d'eau pure ou faiblement diluée ($C_{\text{H}_3\text{O}^+} < 0,1\text{M}$) le potentiel d'hydrogène est calculé par la relation suivante: $\text{pH} = -\log(a_{\text{H}_3\text{O}^+}) = -\log[\text{H}_3\text{O}^+]$.

On définit de manière symétrique la grandeur pOH selon :

$$\boxed{\text{pOH} = -\log(a_{\text{HO}^-}) = -\log[\text{HO}^-]}$$

Le pH et le pOH sont reliés par : $\text{pK}_e = \text{pH} + \text{pOH}$

D'après la valeur de pH, on distingue trois types de solutions aqueuses:

- ✓ Une solution acide si $[\text{H}_3\text{O}^+] > [\text{OH}^-]$, donc $\text{pH} < 7$
- ✓ Une solution basique si $[\text{OH}^-] > [\text{H}_3\text{O}^+]$, donc $\text{pH} > 7$
- ✓ Une solution neutre si $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-]$ (eau pure), donc $\text{pH} = 7$

A 25°C, on déduit facilement l'échelle de pH ci-dessous (figure.II.6):

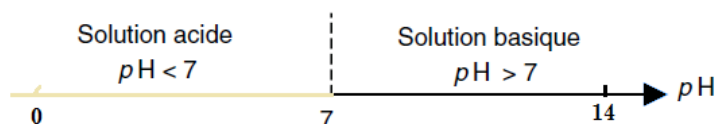


Figure.II.6: Echelle de pH

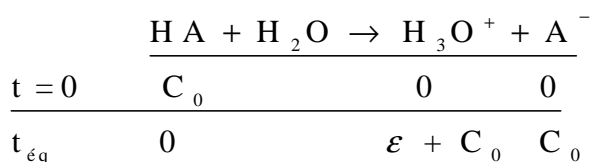
- A 25°C, une solution aqueuse sera nettement acide pour $[\text{H}_3\text{O}^+] \geq 10 [\text{OH}^-]$
Si on multiplie les deux termes par la concentration $[\text{H}_3\text{O}^+] \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+]^2 \geq 10 [\text{OH}^-][\text{H}_3\text{O}^+] \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+]^2 \geq 10 K_e \Rightarrow \text{pH} \leq 6,5$.
- De même pour une solution nettement basique : $[\text{OH}^-] \geq 10 [\text{H}_3\text{O}^+]$, on utilise le même raisonnement pour aboutir en fin à $\text{pH} \geq 7,5$.
- Une conséquence de ces propriétés est qu'on pourra négliger l'autoprotolyse de l'eau si on a une réaction acide ou basique, c'est-à-dire si : $\text{pH} \leq 6,5$ ou $\text{pH} \geq 7,5$.
- Dans le cas contraire, il faudra tenir compte de la réaction d'autoprotolyse de l'eau pour le calcul du pH d'une solution.

II.6.2.Méthodologie de calcul du pH

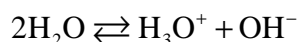
La méthode directe de calcul du pH d'une solution consiste à résoudre un système d'équations qui lient les différentes espèces acido-basiques. Ce système est formé à partir des bilans de conservation de la matière ; de l'électroneutralité de la solution et des équations des constantes d'équilibres (K_a , K_e ,...). S'il est facile de résoudre des équations de degré ≤ 2 , la résolution exacte de problèmes à plus de 3 degré est difficile et requière normalement l'usage d'outils informatiques. L'utilisation des approximations permet de simplifier la résolution du problème.

a) pH d'un monoacide fort

- ✓ Dans l'eau pure, un monoacide fort (AH) de concentration C_0 est complètement dissocié en A^- et H_3O^+



Ou ε est la concentration des ions oxonium $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{auto}}$ issus de l'autoprotolyse de l'eau :



En fait, $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{auto}} = [\text{OH}^-]_{\text{auto}} = \varepsilon \text{ mol.l}^{-1}$

- ✓ Liste des espèces présentes en solution aqueuse: A^- , H_3O^+ , HO^-
- ✓ Le bilan matière sur l'acide: $C_0 = [\text{A}^-] + [\text{HA}] = [\text{A}^-]$
- ✓ Le bilan de charge de la solution: $[\text{A}^-] + [\text{HO}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] = C_0 + [\text{HO}^-]$
- ✓ Le produit ionique de l'eau: $K_e = [\text{HO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]$
- On utilise l'approximation du milieu acide: $[\text{H}_3\text{O}^+] \gg [\text{HO}^-]$

Dans ce cas on peut négliger les ions OH^- provenant de l'autoprotolyse de l'eau devant les ions H_3O^+ .

On a donc: $[\text{H}_3\text{O}^+] = C_0$ soit : $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log C_0$

➤ **Validité de l'approximation** : On néglige les OH^- devant les H_3O^+ si :

$[\text{H}_3\text{O}^+] \geq 10 [\text{HO}^-]$. En multipliant les deux membres de l'inéquation par $[\text{H}_3\text{O}^+]$, on obtient:

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

à 25°C; $K_e = 10^{-14} \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] \geq 10^{-6,5} \text{ M}$; soit $\text{pH} \leq 6,5$

➤ Si $\text{pH} > 6,5$, $[\text{OH}^-]$ n'est plus négligeable devant $[\text{H}_3\text{O}^+]$. Dans ce cas, on doit résoudre une équation de 2^{ème} degré. Cette dernière est obtenue en utilisant l'équation du bilan de charge en remplaçant la $[\text{HO}^-]$ par $K_e / [\text{H}_3\text{O}^+]$. L'équation obtenue est de la forme:

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 - C_0[\text{H}_3\text{O}^+] - K_e = 0 \Rightarrow$$

$$\boxed{[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{C_0 + \sqrt{C_0^2 + 4K_e}}{2} \Rightarrow \text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log \left(\frac{C_0 + \sqrt{C_0^2 + 4K_e}}{2} \right)}$$

Exemple d'application:

Calculer le pH d'une solution aqueuse de $\text{HCl } 10^{-7} \text{ M}$.

Corrigé:

L'acide HCl est totalement dissocié dans l'eau: $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$

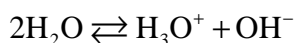
$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log 10^{-7} = 7 > 6,5 \Rightarrow [\text{OH}^-]$ n'est plus négligeable devant $[\text{H}_3\text{O}^+]$. Dans ce cas, on doit résoudre une équation de 2^{ème} degré: $[\text{H}_3\text{O}^+]^2 - C_0[\text{H}_3\text{O}^+] - K_e = 0$

La résolution de cette équation donne:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{C_0 + \sqrt{C_0^2 + 4K_e}}{2} \Rightarrow \text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log \left(\frac{C_0 + \sqrt{C_0^2 + 4K_e}}{2} \right)$$

$\Rightarrow \text{pH} = 6,79$

à cette faible concentration de HCl, il faut prendre en considération l'autoprotolyse de l'eau:



La concentration des ions oxonium: $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-6,79} = 1,62 \cdot 10^{-7} \text{M}$

La concentration des ions Cl^- : $[\text{Cl}^-] = 10^{-7} \text{M}$

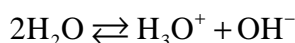
$$\Rightarrow \varepsilon = [\text{HO}^-] = K_e / [\text{H}_3\text{O}^+] = (10^{-14}) / (1,62 \cdot 10^{-7}) = 0,62 \cdot 10^{-7} \text{M}$$

b) pH d'une monobase forte

✓ Dans l'eau pure, une monobase forte (B) de concentration C_B est complètement dissocié en BH^+ et HO^-

	$\text{B} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{BH}^+ + \text{HO}^-$		
$t=0$	C_B	0	0
$t_{\text{éq}}$	0	C_B	$\varepsilon + C_B$

Où ε est la concentration des ions hydroxyle $[\text{HO}^-]_{\text{auto}}$ issus de l'autoprotolyse de l'eau :



En fait, $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{auto}} = [\text{OH}^-]_{\text{auto}} = \varepsilon \text{ mol.l}^{-1}$

- ✓ Liste des espèces présentes en solution aqueuse: BH^+ , H_3O^+ , HO^-
- ✓ Le bilan matière sur l'acide: $C_B = [\text{B}] + [\text{BH}^+] = [\text{BH}^+]$
- ✓ Le bilan de charge de la solution: $[\text{HO}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{BH}^+] = C_B + [\text{H}_3\text{O}^+]$
- ✓ Le produit ionique de l'eau: $K_e = [\text{HO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]$
- On utilise l'approximation du milieu basique: $[\text{HO}^-] \gg [\text{H}_3\text{O}^+]$

Dans ce cas on peut négliger les ions H_3O^+ provenant de l'autoprotolyse de l'eau devant les ions OH^- .

On a donc: $[\text{HO}^-] = C_B$ soit : $\text{pOH} = -\log [\text{HO}^-] = -\log C_B \Rightarrow \text{pH} = \text{p}K_e + \log C_B$

à 25°C, $\text{pH} = 14 + \log C_B$

➤ **Validité de l'approximation** : On néglige les H_3O^+ devant les HO^- si :

$[\text{HO}^-] \geq 10 [\text{H}_3\text{O}^+]$. En multipliant les deux membres par $[\text{H}_3\text{O}^+]$, on obtient:

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

à 25°C; $K_e = 10^{-14} \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] \leq 10^{-7,5} \text{M}$; soit $\text{pH} \geq 7,5$

➤ Si $\text{pH} < 7,5$, $[\text{H}_3\text{O}^+]$ n'est plus négligeable devant $[\text{OH}^-]$. Dans ce cas, on doit résoudre une équation de 2^{ème} degré. Cette dernière est obtenue en utilisant l'équation du bilan de charge en remplaçant la $[\text{HO}^-]$ par $K_e / [\text{H}_3\text{O}^+]$. L'équation obtenue est de la forme:

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

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

Exemple d'application

Calculer le pH d'une solution de soude NaOH de concentration initiale:

- a) 10^{-2}M et b) $2 \cdot 10^{-7}\text{M}$

Corrigé:

a) $\text{pH} = 14 + \log C_B = 14 + \log 10^{-2} = 12 > 7,5$ (la dissociation de l'eau est négligeable)

b) $\text{pH} = 14 + \log C_B = 14 + \log 2 \cdot 10^{-7} = 7,3 < 7,5 \Rightarrow$ l'autoprotolyse de l'eau ne doit plus être négligée.

Bilan matière: $C_B = [\text{NaOH}] + [\text{Na}^+] = [\text{Na}^+]$

Electroneutralité: $[\text{Na}^+] + [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] \Rightarrow C_B + [\text{H}_3\text{O}^+] = K_e / [\text{H}_3\text{O}^+] \Rightarrow$

$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 + [\text{H}_3\text{O}^+]C_B - K_e = 0 \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 4,15 \cdot 10^{-8}\text{M}$ et $\text{pH} = 7,4$

c) pH du mélange d'un acide fort (AH) et d'une base forte (B)

On mélange un volume V_{AH} de l'acide fort AH (concentration C_{AH}) et un volume V_{B} de la base forte B (concentration C_{B}). Etant donné que la dissociation de l'acide fort et de la base forte dans l'eau est totale, le pH du milieu est lié à la concentration des deux substances.

L'opération de mélange modifie les concentrations C_{AH} et C_{B} , du fait de dilution, qui deviennent C'_{AH} et C'_{B} , soit:

$$C'_{\text{AH}} = \frac{C_{\text{AH}} V_{\text{AH}}}{V_{\text{T}}} \quad , \quad C'_{\text{B}} = \frac{C_{\text{B}} V_{\text{B}}}{V_{\text{T}}} \quad \text{avec} \quad V_{\text{T}} = V_{\text{AH}} + V_{\text{B}}$$

		AH _(aq)	+	B _(aq)	→	BH ⁺ _(aq)	+	A ⁻ _(aq)
	T=0	C' _{AH}		C' _B		0		0
Si $C'_{\text{AH}} > C'_{\text{B}}$	T _f	C' _{AH} - C' _B		0		C' _B		C' _B
Si $C'_{\text{AH}} = C'_{\text{B}}$	T _f	0		0		C' _{AH}		C' _{AH}
Si $C'_{\text{AH}} < C'_{\text{B}}$	T _f	0		C' _B - C' _{AH}		C' _{AH}		C' _{AH}

Calculs de pH

1) Lorsque $C'_{\text{AH}} > C'_{\text{B}}$, la solution obtenue est acide

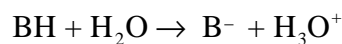
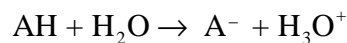
$\Rightarrow \text{pH} = -\log(C'_{\text{AH}} - C'_{\text{B}})$ avec vérification si $\text{pH} \leq 6,5$, sinon en tenant compte de l'autoprotolyse de l'eau on doit résoudre un polynôme de 2^{ème} degré.

2) Lorsque $C'_{\text{AH}} = C'_{\text{B}}$, la solution est neutre : $\text{pH} = 7$

3) Lorsque $C'_{AH} < C'_B$, la solution obtenue est basique : $\text{pH} = -\log\left(\frac{K_e}{C'_B - C'_{AH}}\right)$ avec vérification si $\text{pH} \geq 7,5$, sinon en tenant compte de l'autoprotolyse de l'eau on doit résoudre un polynôme de 2^{ème} degré.

d) pH du mélange de deux acides forts

Un volume V_{AH} d'acide fort AH de concentration C_{AH} est mélangé à un acide fort BH de volume V_{BH} et de concentration C_{BH} . En solution aqueuse les deux acides forts sont complètement dissociés selon les réactions suivantes:



L'autoprotolyse de l'eau est toujours présente dans ce type de réaction par son équilibre acido-basique suivant:



Du fait de dilution les concentrations deviennent:

$$C'_{AH} = \frac{C_{AH} V_{AH}}{V_T}, \quad C'_{BH} = \frac{C_{BH} V_{BH}}{V_T} \quad \text{avec} \quad V_T = V_{AH} + V_{BH}$$

- ✓ Il y'a quatre espèces présentes dans le mélange: A^- , B^- , HO^- , H_3O^+
- ✓ Le bilan de matière (BM) sur les deux acides:

$$\text{AH: acide fort totalement dissocié} \Rightarrow C'_{AH} = [\text{AH}] + [\text{A}^-] = [\text{A}^-]$$

$$\text{BH: acide fort totalement dissocié} \Rightarrow C'_{BH} = [\text{BH}] + [\text{B}^-] = [\text{B}^-]$$

- ✓ Le bilan électrique globale (Electro-neutralité (E.N)) s'écrit:

$$[\text{HO}^-] + [\text{A}^-] + [\text{B}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] \Rightarrow [\text{HO}^-] + C'_{AH} + C'_{BH} = [\text{H}_3\text{O}^+]$$

- ✓ On est en milieu acide fort dilué:

Si $[\text{H}_3\text{O}^+] \gg [\text{HO}^-]$, on peut négliger l'autoprotolyse de l'eau. C'est-à-dire: à partir de l'intervalle: $[\text{H}_3\text{O}^+] \geq 10.[\text{HO}^-]$ on considère que $[\text{HO}^-]$ est négligeable devant $[\text{H}_3\text{O}^+] \Rightarrow \text{pH} \leq 6,5$

L'équation de neutralité électrique devient:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = C'_{AH} + C'_{BH} \Rightarrow \text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log(C'_{AH} + C'_{BH})$$

Cette relation est valable si: $[\text{H}_3\text{O}^+] \geq 10.[\text{HO}^-]$ donc $\text{pH} \leq 6,5 \Rightarrow C'_{AH} + C'_{BH} \geq 10^{-6,5} \text{ M}$

- ✓ Si l'approximation du milieu acide n'est pas vérifiée on doit résoudre le système d'équation suivant:

Après substitution de la concentration des ions HO^- par le terme $K_e/[\text{H}_3\text{O}^+]$ dans la relation de la neutralité électrique, on obtient:

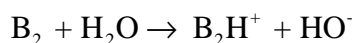
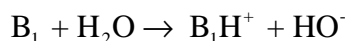
$$\frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]} + C'_{\text{AH}} + C'_{\text{BH}} = [\text{H}_3\text{O}^+] \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+]^2 - [\text{H}_3\text{O}^+](C'_{\text{AH}} + C'_{\text{BH}}) - K_e = 0$$

$$\Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{(C'_{\text{AH}} + C'_{\text{BH}}) + \sqrt{(C'_{\text{AH}} + C'_{\text{BH}})^2 + 4K_e}}{2}$$

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

e) pH du mélange de deux bases fortes

Un volume V_{B_1} d'une base forte B_1 de concentration C_{B_1} est mélangé à une base forte B_2 de volume V_{B_2} et de concentration C_{B_2} . En solution aqueuse les deux bases fortes sont complètement dissociés selon les réactions suivantes:



L'autoprotolyse de l'eau est toujours présent dans ce type de réaction par son équilibre acido-basique suivant:

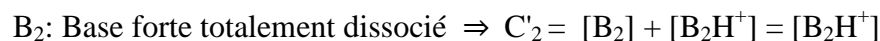
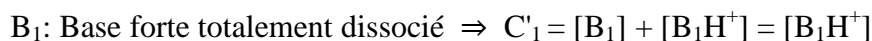


Les nouvelles concentrations sont:

$$C'_{\text{B}_1} = \frac{C_{\text{B}_1} V_{\text{B}_1}}{V_{\text{T}}} \quad , \quad C'_{\text{B}_2} = \frac{C_{\text{B}_2} V_{\text{B}_2}}{V_{\text{T}}} \quad \text{avec} \quad V_{\text{T}} = V_{\text{B}_1} + V_{\text{B}_2}$$

✓ Il y'a quatre espèces présentes dans le mélange: B_1H^+ , B_2H^+ , HO^- , H_3O^+

✓ Le bilan de matière (BM) sur les deux bases:



✓ Le bilan électrique globale de la solution (E.N) s'écrit:

$$[\text{HO}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{B}_1\text{H}^+] + [\text{B}_2\text{H}^+] \Rightarrow [\text{HO}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] + C'_{\text{B}_1} + C'_{\text{B}_2}$$

✓ On est en milieu basique dilué :

Si $[\text{HO}^-] \geq 10 \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]$, on peut négliger l'autoprotolyse de l'eau; c'est-à-dire on néglige $[\text{H}_3\text{O}^+]$ est devant $[\text{HO}^-]$ ce qui implique que le $\text{pH} \geq 7,5$. Par conséquent ,l'équation de neutralité électrique devient: $[\text{HO}^-] = C'_{\text{B}_1} + C'_{\text{B}_2}$ avec $[\text{HO}^-] = (K_e / [\text{H}_3\text{O}^+])$.

$$\Rightarrow C'_{B1} + C'_{B2} = (K_e / [H_3O^+]) \text{ donc ; } [H_3O^+] = K_e / (C'_{B1} + C'_{B2})$$

$$\Rightarrow \text{pH} = -\log[H_3O^+] = -\log(K_e / (C'_{B1} + C'_{B2}))$$

$$\Rightarrow \boxed{\text{pH} = \text{p}K_e + \log(C'_{B1} + C'_{B2})}$$

Cette relation est valable si: $[HO^-] \geq 10 [H_3O^+]$ donc $\text{pH} \geq 7,5 \Rightarrow (C'_{B1} + C'_{B2}) \geq 10^{-6,5} \text{ M}$

✓ Si l'approximation du milieu acide n'est pas vérifiée on doit résoudre le système d'équation suivant:

La relation de la neutralité électrique devient après substitution de la concentration des ions HO^- par le terme $K_e/[H_3O^+]$:

$$\frac{K_e}{[H_3O^+]} = [H_3O^+] + C'_{B1} + C'_{B2} \Rightarrow [H_3O^+]^2 + [H_3O^+](C'_{B1} + C'_{B2}) - K_e = 0$$

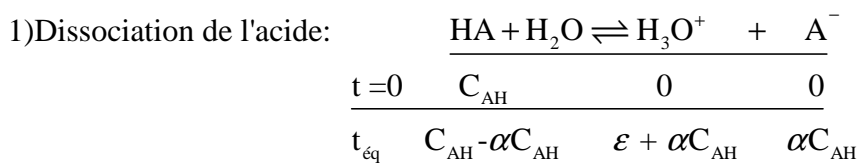
$$\Rightarrow [H_3O^+] = \frac{-(C'_{B1} + C'_{B2}) + \sqrt{(C'_{B1} + C'_{B2})^2 + 4K_e}}{2}$$

$$\Rightarrow \text{pH} = -\log[H_3O^+] = -\log\left(\frac{-(C'_{B1} + C'_{B2}) + \sqrt{(C'_{B1} + C'_{B2})^2 + 4K_e}}{2}\right)$$

f) pH d'un monoacide faible

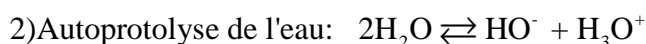
Soit une solution aqueuse d'un monoacide faible (HA) de concentration initiale C_{AH} . Cette fois HA n'est que partiellement dissocié.

✓ Deux équilibres se produisent simultanément :



Où α est le coefficient de dissociation de l'acide:

$$\alpha = \frac{[A^-]}{C_{AH}}$$



✓ Quatre espèces sont présentes à l'équilibre, en concentration : $[HA]$, $[A^-]$, $[H_3O^+]$ et $[OH^-]$
 ✓ Les concentrations de ces espèces sont reliées entre elles par les quatre relations suivantes:

- Produit ionique de l'eau: $K_e = [H_3O^+][HO^-]$

- Constante d'acidité du couple HA/A^- : $K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]}$

- Conservation de la matière: $C_{AH} = [HA] + [A^-]$

- Bilan de charge ou électro-neutralité : $[H_3O^+] = [HO^-] + [A^-]$

On cherche à exprimer la concentration en ion H_3O^+ en fonction de paramètres connus tels que K_a , K_e et C_{AH}

D'après l'expression du produit ionique, on'a : $[HO^-] = \frac{K_e}{[H_3O^+]}$

De l'électro-neutralité, on'a: $[A^-] = [H_3O^+] - [HO^-] \Rightarrow [A^-] = [H_3O^+] - \frac{K_e}{[H_3O^+]}$

De la conservation de la matière, on tire [HA]: $[HA] = C_{AH} - [A^-]$ et on remplace $[A^-]$ par la nouvelle équation de la concentration d'ion A^- ci-dessus, on obtient:

$$[HA] = C_{AH} - [H_3O^+] + \frac{K_e}{[H_3O^+]}$$

En remplaçant les expressions de [AH] et [A-] dans l'expression de K_a on obtient alors un polynôme de 3^{ème} degré :

$$[H_3O^+]^3 + K_a [H_3O^+]^2 - (K_e + C_{AH} K_a) [H_3O^+] - K_e K_a = 0$$

Seule les méthodes de résolution numérique peuvent résoudre ce type d'équation. Pour un chimiste le recours à des approximations judicieuses peut conduire généralement à des solutions approchées très satisfaisantes.

1^{ère} approximation :

Le milieu est acide : Si $[H_3O^+] \gg [HO^-]$, on peut négliger l'autoprotolyse de l'eau (ϵ négligeable devant αC_{AH}). C'est-à-dire: à partir de l'intervalle: $[H_3O^+] \geq 10.[HO^-]$ on considère que $[HO^-]$ est négligeable devant $[H_3O^+] \Rightarrow pH \leq 6,5$

L'équation (4) devient alors : $[H_3O^+] = [A^-]$

2^{ème} approximation :

L'acide est faible, donc il est très peu dissocié ($[A^-] \ll [HA]$). Dans cette situation on peut négliger $[A^-]$ devant $[AH]$ à partir de l'intervalle $[AH] \geq 10[A^-]$.

Ainsi, en utilisant la relation de la constante d'acidité, il vient :

$$\frac{K_a}{[H_3O^+]} = \frac{[A^-]}{[HA]} \leq 10^{-1} \Rightarrow \log \left(\frac{K_a}{[H_3O^+]} \right) \leq -1$$

$$\begin{aligned} \text{Il vient alors :} \quad \log K_a - \log [H_3O^+] &\leq -1 \Rightarrow -\log [H_3O^+] \leq -\log K_a - 1 \\ &\Rightarrow pH \leq pK_a - 1 \end{aligned}$$

La 2^{ème} approximation est donc vérifiée si $pH \leq pK_a - 1$

L'équation (3) devient alors: $C_{AH} = [AH]$

En remplaçant les résultats obtenus dans les deux approximations dans la relation de constante d'acidité on obtient :

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

$$\Rightarrow [H_3O^+] = \sqrt{K_a C_{AH}} \Rightarrow \text{pH} = -\log \sqrt{K_a C_{AH}}$$

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

Cette relation est valable si $\text{pH} \leq 6,5$ et $\text{pH} \leq (\text{p}K_a - 1)$

Ou bien $\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_a - \log C_{AH}) \leq \text{p}K_a - 1 \Rightarrow \text{p}K_a + \log C_{AH} \geq 2 \Rightarrow \text{p}K_a - \text{p}C_{AH} \geq 2$
avec $\text{p}C_{AH} = -\log C_{AH}$

Si on faisant le calcul en utilisant le coefficient d'ionisation α :

à l'aide de la constante d'équilibre: $K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]} = \frac{(C_{AH}\alpha)^2}{C_{AH}(1-\alpha)} = \frac{C_{AH}\alpha^2}{(1-\alpha)}$

Si le taux de dissociation est faible ($\alpha \leq 0,1$), donc on peut écrire : $1-\alpha \approx 1$

$$\Rightarrow K_a = C_{AH}\alpha^2 \Rightarrow \alpha = \sqrt{\frac{K_a}{C_{AH}}} \Rightarrow \sqrt{\frac{K_a}{C_{AH}}} \leq 0,1 \Rightarrow \frac{K_a}{C_{AH}} \leq 0,01$$

En utilisant le logarithme, on trouve la même condition précédente:

$$\frac{K_a}{C_{AH}} \leq 0,01 \Rightarrow -\log\left(\frac{K_a}{C_{AH}}\right) \geq 2 \Rightarrow \text{p}K_a + \log C_{AH} \geq 2 \Rightarrow \text{p}K_a - \text{p}C_{AH} \geq 2$$

✓ Si la première approximation n'est plus vérifiée

On ne peut donc plus négliger l'autoprotolyse de l'eau. Cependant, l'acide peut toujours être considéré comme très peu dissocié. Nous avons ainsi les équations suivantes :

✓ Bilan de masse : $C_{AH} = [AH]$

✓ Bilan électrique: $[H_3O^+] = [A^-] + [OH^-]$

✓ Constante d'acidité : $K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]}$

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

Nous avons ainsi :

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]([\text{H}_3\text{O}^+] - [\text{HO}^-])}{C_{\text{AH}}} = \frac{([\text{H}_3\text{O}^+]^2 - K_e)}{C_{\text{AH}}} \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{C_{\text{AH}} K_a + K_e}$$

On obtient donc l'équation suivante :

$$\Rightarrow \text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log \left(\sqrt{C_{\text{AH}} K_a + K_e} \right)$$

✓ Si la deuxième approximation n'est plus vérifiée

On garde seulement la première approximation: c'est-à-dire, on peut négliger les $[\text{OH}^-]$ devant $[\text{H}_3\text{O}^+]$ (condition applicable si $\text{pH} \leq 6,5$).

L'équation (4) devient: $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{A}^-]$. Par contre, l'acide est suffisamment dissocié et donc sa base conjuguée doit être considérée dans la relation (3).

L'équation (3) devient: $C_{\text{AH}} = [\text{AH}] + [\text{A}^-] \Rightarrow [\text{AH}] = C_{\text{AH}} - [\text{A}^-]$

En remplaçant $[\text{AH}]$ et $[\text{A}^-]$ dans l'expression de la constante d'acidité K_a .

Nous obtenons ainsi une équation du second degré :

$$K_a = \frac{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{AH}]} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{C_{\text{AH}} - [\text{H}_3\text{O}^+]}$$

$$\Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+]^2 + K_a [\text{H}_3\text{O}^+] - K_a C_{\text{AH}} = 0$$

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

A l'aide de la constante d'équilibre en fonction du coefficient d'ionisation α :

$$\text{on trouve : } K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = \frac{(C_{\text{AH}} \alpha)^2}{C_{\text{AH}} (1-\alpha)} = \frac{C_{\text{AH}} \alpha^2}{(1-\alpha)}$$

Si le taux de dissociation n'est pas faible ($\alpha > 0,1$)

$$\Rightarrow \alpha = \sqrt{\frac{K_a}{C_{\text{AH}}}} > 0,1 \Rightarrow \frac{K_a}{C_{\text{AH}}} > 10^{-2}$$

A partir de cette inéquation, on trouve la nouvelle condition suivante:

$$\frac{K_a}{C_{\text{AH}}} > 10^{-2} \Rightarrow -\log \left(\frac{K_a}{C_{\text{AH}}} \right) > 2 \Rightarrow \text{p}K_a + \log C_{\text{AH}} < 2 \Rightarrow \text{p}K_a - \text{p}C_{\text{AH}} < 2$$

Cette relation : $\text{pH} = -\log\left(\frac{-K_a + \sqrt{K_a^2 + 4K_a C_{\text{AH}}}}{2}\right)$ s'applicable si $\text{pH} \leq 6,5$

et $\text{pK}_a - \text{pC}_{\text{AH}} < 2$ (ou bien $\text{pH} > \text{pK}_a - 1$).

Exemple d'application : Quel est le pH d'une solution d'acide benzoïque de constante d'acidité $K_a = 6,5 \cdot 10^{-5}$ et de concentration initiale 10^{-4}M .

Réponse

L'équation de la réaction prépondérante s'écrit : $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$
 $\text{pK}_a + \log C = 4,187 - 4 < 2$: la dissociation de l'acide est assez avancée ; appliquons alors la relation suivante :

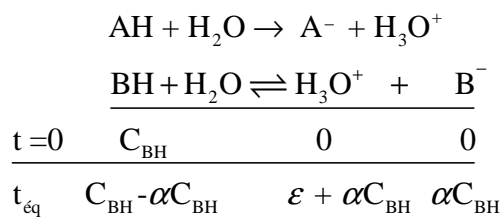
$$\text{pH} = -\log\left(\frac{-K_a + \sqrt{K_a^2 + 4K_a C_{\text{AH}}}}{2}\right) = -\log\left(\frac{-6,5 \cdot 10^{-5} + \sqrt{(6,5 \cdot 10^{-5})^2 + 4 \cdot 6,5 \cdot 10^{-5} \cdot 10^{-4}}}{2}\right)$$

$$\text{pH} = 4,26 < 6,5$$

On peut vérifier que $\text{pH} > \text{pK}_a - 1$ ($4,26 > 4,187 - 1 = 3,187$) \Rightarrow La formule utilisée est valable.

g) pH du mélange d'un acide fort et d'un acide faible

Un volume V_{AH} d'acide fort AH de concentration C_{AH} est mélangé à un acide faible BH de volume V_{BH} et de concentration C_{BH} . En solution aqueuse les deux acides ont un comportement d'acidité différente décrit selon les réactions suivantes:



L'autoprotolyse de l'eau contribue également par son équilibre acido-basique suivant:



Du fait de dilution les concentrations deviennent:

$$C'_{\text{AH}} = \frac{C_{\text{AH}} V_{\text{AH}}}{V_{\text{T}}} \quad , \quad C'_{\text{BH}} = \frac{C_{\text{BH}} V_{\text{BH}}}{V_{\text{T}}} \quad \text{avec} \quad V_{\text{T}} = V_{\text{AH}} + V_{\text{BH}}$$

✓ Il y'a cinq espèces présentes dans le mélange: A^- , BH , B^- , HO^- , H_3O^+

✓ Le bilan de matière (BM) sur les deux acides:

AH: acide fort totalement dissocié $\Rightarrow C'_{AH} = [A^-]$

BH: acide faible partiellement dissocié $\Rightarrow C'_{BH} = [BH] + [B^-]$

✓ Le bilan de charge en solution (E.N) s'écrit:

$$[HO^-] + [A^-] + [B^-] = [H_3O^+] \Rightarrow [HO^-] + C'_{AH} + [B^-] = [H_3O^+]$$

✓ La constante d'acidité du couple BH/B⁻: $K_a = \frac{[H_3O^+][B^-]}{[BH]}$

✓ Le produit ionique de l'eau: $K_e = [H_3O^+][HO^-]$

La résolution de ce système donne une équation de 3^{ème} degré en $[H_3O^+]$.

$$\boxed{[H_3O^+]^3 + [H_3O^+]^2 (K_a - C'_{AH}) - [H_3O^+] (K_e + K_a C'_{AH} + K_a C'_{BH}) - K_a K_e = 0}$$

La détermination de la concentration en ions H_3O^+ , consiste donc à résoudre ce système par les approximations suivantes:

1^{ère} approximation :

✓ Le milieu est acide : Si $[H_3O^+] \gg [HO^-]$, on peut négliger la contribution de l'autoprotolyse de l'eau. C'est-à-dire: à partir de l'intervalle: $[H_3O^+] \geq 10.[HO^-]$ on considère que $[HO^-]$ est négligeable devant $[H_3O^+] \Rightarrow pH \leq 6,5$

✓ L'équation de l'électro-neutralité (E.N) devient:

$$C'_{AH} + [B^-] = [H_3O^+] \Rightarrow [B^-] = [H_3O^+] - C'_{AH}$$

✓ Le bilan de matière (BM) s'écrit:

$$\begin{aligned} C'_{BH} = [BH] + [B^-] &\Rightarrow [BH] = C'_{BH} - [B^-] = C'_{BH} - ([H_3O^+] - C'_{AH}) \\ &\Rightarrow [BH] = C'_{BH} + C'_{AH} - [H_3O^+] \end{aligned}$$

On remplace les deux termes $[B^-]$ et $[BH]$ dans l'expression de K_a

$$\text{On obtient donc: } K_a = \frac{[H_3O^+]([H_3O^+] - C'_{AH})}{C'_{AH} + C'_{BH} - [H_3O^+]}$$

$$[H_3O^+]^2 - (C'_{AH} - K_a)[H_3O^+] - K_a(C'_{AH} + C'_{BH}) = 0$$

$$\Rightarrow [H_3O^+] = \frac{(C'_{AH} - K_a) + \sqrt{(C'_{AH} - K_a)^2 + 4K_a(C'_{AH} + C'_{BH})}}{2}$$

$$\Rightarrow pH = -\log[H_3O^+] = -\log \left(\frac{(C'_{AH} - K_a) + \sqrt{(C'_{AH} - K_a)^2 + 4K_a(C'_{AH} + C'_{BH})}}{2} \right)$$

Cette relation est valable si $\text{pH} \leq 6,5$

2^{ème} approximation:

✓ L'acide est peu dissocié $\Rightarrow [\text{BH}] \gg [\text{B}^-]$, on peut négliger $[\text{B}^-]$ devant $[\text{BH}]$ si: $[\text{BH}] \geq 10 [\text{B}^-] \Rightarrow \text{pH} \leq \text{pK}_a - 1$

✓ L'expression de bilan de matière devient : $C'_{\text{AH}} = [\text{A}^-]$ et $C'_{\text{BH}} = [\text{BH}]$

Si on applique les deux approximations simultanément:

✓ Le bilan de charge devient :

$$C'_{\text{AH}} + [\text{B}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] \Rightarrow [\text{B}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] - C'_{\text{AH}}$$

La relation de K_a devient:

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{B}^-]}{[\text{BH}]} = \frac{([\text{H}_3\text{O}^+] - C'_{\text{AH}})[\text{H}_3\text{O}^+]}{C'_{\text{BH}}} \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+]^2 - [\text{H}_3\text{O}^+]C'_{\text{AH}} - K_a C'_{\text{BH}} = 0$$

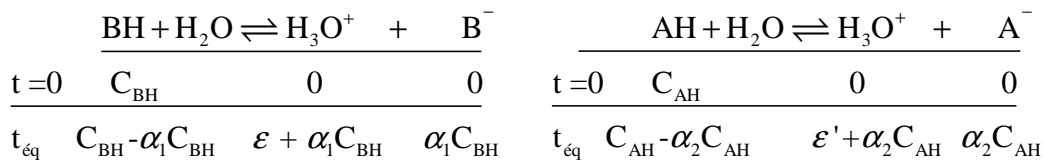
$$\Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{C'_{\text{AH}} + \sqrt{C'_{\text{AH}}^2 + 4K_a C'_{\text{BH}}}}{2} \Rightarrow \text{pH} = -\log \left(\frac{C'_{\text{AH}} + \sqrt{C'_{\text{AH}}^2 + 4K_a C'_{\text{BH}}}}{2} \right)$$

Cette relation est valable si $\text{pH} \leq 6,5$ et $\text{pH} \leq \text{pK}_a - 1$ (ou encore on peut vérifier que le coefficient de dissociation est faible par la relation:

$$\alpha' = \frac{[\text{B}^-]}{C'_{\text{BH}}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] - C'_{\text{AH}}}{C'_{\text{BH}}} \leq 0,1).$$

h) pH du mélange de deux acides faibles

Soit une solution aqueuse diluée constituée de deux acides faibles: $\text{AH}(C_{\text{AH}}, V_{\text{AH}}, K_{a1})$ et $\text{BH}(C_{\text{BH}}, V_{\text{BH}}, K_{a2})$. Les deux acides sont partiellement dissociés dans l'eau selon les deux équations suivantes:



L'eau se dissocie selon l'équilibre:



Les concentrations après mélange sont:

$$C'_{\text{AH}} = \frac{C_{\text{AH}} V_{\text{AH}}}{V_{\text{T}}} \quad , \quad C'_{\text{BH}} = \frac{C_{\text{BH}} V_{\text{BH}}}{V_{\text{T}}} \quad \text{avec} \quad V_{\text{T}} = V_{\text{AH}} + V_{\text{BH}}$$

Si $\Delta pK_a = |pK_{a1} - pK_{a2}| > 4$ et si les concentrations sont comparables : Le pH de la solution est imposé par l'acide de pK_a le plus petit, donc on utilise la formule de pH pour un acide faible:

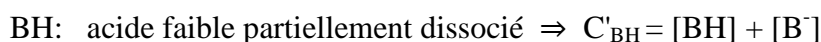
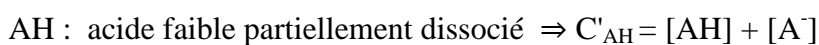
$$\Rightarrow \text{pH} = \frac{1}{2}(pK_a - \log C)$$

Où C est la concentration de l'acide faible de pK_a le plus faible.

Sinon ($\Delta pK_a < 4$) on essaye de résoudre un système d'équations en faisant le bilan globale suivant:

✓ Il y'a 6 espèces présentes en solution: AH, A⁻, BH, B⁻, HO⁻ et H₃O⁺

✓ Le bilan de matière donne:



✓ L'électro-neutralité de la solution implique que:

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

✓ Les constantes d'acidité s'écrivent:

$$K_{a1} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{AH}]} \quad K_{a2} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{B}^-]}{[\text{BH}]}$$

✓ Le produit ionique de l'eau: $K_e = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{HO}^-]$

➤ Sans approximation on obtient une équation de 4^{ème} degré

➤ Mais avec approximation on obtient les résultats suivants:

1^{ère} approximation:

✓ Le milieu est acide : $[\text{H}_3\text{O}^+] \gg [\text{HO}^-]$, on peut donc négliger l'autoprotolyse de l'eau. la concentration $[\text{HO}^-]$ est négligée devant $[\text{H}_3\text{O}^+]$ si: $[\text{H}_3\text{O}^+] \geq 10 \cdot [\text{HO}^-] \Rightarrow \text{pH} \leq 6,5$

✓ L'expression de bilan de charge devient:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{A}^-] + [\text{B}^-] = \frac{[\text{AH}]K_{a1}}{[\text{H}_3\text{O}^+]} + \frac{[\text{BH}]K_{a2}}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

Nous introduisons les différentes combinaisons, on obtient donc une équation de 3^{ème} degré compliquée à résoudre à la main.

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^3 + (K_{a1} + K_{a2}) [\text{H}_3\text{O}^+]^2 + (K_{a1} K_{a2} - (K_{a1} C'_1) - (K_{a2} C'_1)) [\text{H}_3\text{O}^+] - K_{a1} K_{a2} (C'_1 + C'_2) = 0$$

2^{ème} approximation:

✓ Les deux acides ne sont que faiblement dissociés : $[AH] \gg [A^-]$ et $[BH] \gg [B^-]$

Si le $pH \leq pK_{a1}-1$ ($[AH] \geq 10.[A^-]$), on peut négliger $[A^-]$ devant $[AH]$

Si le $pH \leq pK_{a2}-1$ ($[BH] \geq 10.[B^-]$), on peut négliger $[B^-]$ devant $[BH]$

✓ L'expression de conservation de la matière pour les deux acides devient : $C'_{AH} = [AH]$ et $C'_{BH} = [BH]$

✓ L'expression du bilan électrique s'écrit:

$$[H_3O^+] = [A^-] + [B^-] = \frac{C'_{AH}K_{a1}}{[H_3O^+]} + \frac{C'_{BH}K_{a2}}{[H_3O^+]} \Rightarrow [H_3O^+] = \sqrt{C'_{AH}K_{a1} + C'_{BH}K_{a2}}$$

$$\Rightarrow pH = -\log\left(\sqrt{C'_{AH}K_{a1} + C'_{BH}K_{a2}}\right)$$

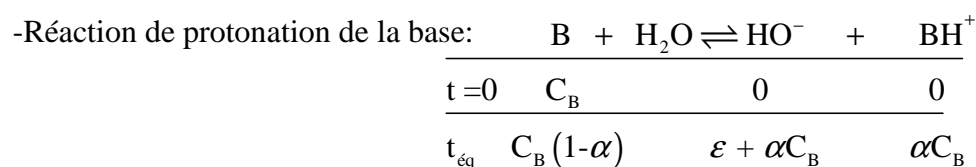
Cette relation est valable si: $pH \leq 6,5$ et $pH \leq pK_{a1}-1$ et $pH \leq pK_{a2}-1$

(ou encore on peut même vérifier que :

$$\left\{ \begin{array}{l} \alpha'_1 = \frac{[A^-]}{C'_{AH}} \leq 0,1 \\ \alpha'_2 = \frac{[B^-]}{C'_{BH}} \leq 0,1 \end{array} \right.$$

i) pH d'une monobase faible

Soit une solution aqueuse d'une monobase faible B de concentration initiale C_B . Les deux équilibres qui se produisent simultanément sont:



-La réaction de l'autoprotolyse de l'eau: $H_2O + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HO^-$

✓ à l'équilibre il y'a 4 espèces en solution: BH^+ , B, H_3O^+ et OH^-

✓ Les différentes concentrations sont reliées par les quatre relations suivantes:

-Conservation de la matière : $C_B = [B] + [BH^+] \Rightarrow [B] = C_B - [BH^+]$

-Electroneutralité : $[H_3O^+] + [BH^+] = [OH^-]$ d'où $[BH^+] = [OH^-] - [H_3O^+]$

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

- K_b du couple BH^+/B : $K_b = \frac{[BH^+][OH^-]}{[B]} \Rightarrow K_a = \frac{[B][H_3O^+]}{[BH^+]}$

A partir de ces équations on peut, comme pour un acide faible, évaluer la concentration en ion H_3O^+ en fonction des paramètres tels que: K_a , K_e et C_B .

On remplace les expressions issues du bilan de matière et de l'électro-neutralité dans la constante d'acidité K_a :

$$\text{On obtient alors: } K_a = \frac{[\text{B}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{BH}^+]} = \frac{(C_B - [\text{OH}^-] + [\text{H}_3\text{O}^+])[\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{OH}^-] - [\text{H}_3\text{O}^+]}$$

Après insertion du produit ionique de l'eau dans la constante d'acidité ci-dessus, nous obtenons enfin une équation polynomiale de 3^{ème} ordre:

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

Nous pouvons faire des approximations pour faciliter la résolution de cette équation.

1^{ère} approximation:

- ✓ Le milieu est basique: $[\text{H}_3\text{O}^+] \ll [\text{OH}^-]$. Cela revient à négliger la concentration des ions H_3O^+ devant celle des ions OH^- . Cette hypothèse est vérifiable pour un $\text{pH} \geq 7,5$; C'est-à-dire lorsque: $[\text{OH}^-] \geq 10[\text{H}_3\text{O}^+]$. L'équation de l'électro-neutralité devient alors : $[\text{BH}^+] = [\text{OH}^-]$

2^{ème} approximation:

- ✓ La base est peu protonée: dans ce cas on peut négliger la concentration de l'acide conjugué BH^+ devant celle de la base B : $[\text{BH}^+] \ll [\text{B}]$. Cela est réalisable à partir de l'intervalle : $[\text{B}] \geq 10[\text{BH}^+] \Rightarrow \text{pH} \geq \text{p}K_a + 1$
- ✓ L'équation de la conservation de la matière se réécrit : $C_B = [\text{B}]$

$$\begin{aligned} K_a &= \frac{[\text{B}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{BH}^+]} = \frac{C_B [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HO}^-]} \Rightarrow [\text{HO}^-] K_a = C_B [\text{H}_3\text{O}^+] \\ \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] &= \sqrt{\frac{K_e K_a}{C_B}} \Rightarrow -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log \sqrt{\frac{K_e K_a}{C_B}} \\ \text{pH} &= \frac{1}{2} (\text{p}K_e + \text{p}K_a + \log C_B) = 7 + \frac{1}{2} (\text{p}K_a + \log C_B) \end{aligned}$$

Cette formule est applicable si: $\text{pH} \geq 7,5$ et $\text{pH} \geq \text{p}K_a + 1$

Ou bien:

$$\begin{aligned} \text{pH} &= \frac{1}{2} (\text{p}K_e + \text{p}K_a + \log C_B) \geq \text{p}K_a + 1 \\ \text{p}K_e + \text{p}K_a + \log C_B &\geq 2\text{p}K_a + 2 \Rightarrow \text{p}K_b + \log C_B \geq 2 \end{aligned}$$

Si la base est faiblement protonée : $\alpha \leq 0,1$ (ou bien $\alpha \leq 10\%$) on peut négliger α devant 1

On écrira alors: $K_b = \frac{\alpha^2 C_B}{(1-\alpha)} \Rightarrow \alpha = \sqrt{\frac{K_b}{C_B}} \leq 10^{-1}$ soit la condition $\frac{K_b}{C_B} \leq 10^{-2}$

$$\text{Ou bien: } \frac{K_e}{K_a C_B} \leq 10^{-2} \quad \text{à } 25^\circ\text{C} \quad \frac{10^{-14}}{K_a C_B} \leq 10^{-2}$$

Donc la formule : $\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_e + \text{p}K_a + \log C_B) = 7 + \frac{1}{2}(\text{p}K_a + \log C_B)$ est valable Si: $\text{pH} \geq 7,5$
 et $\text{pH} \geq \text{p}K_a + 1$ (ou bien $\text{p}K_b + \log C_B \geq 2$) $\Rightarrow \alpha \leq 0,1$ c'est à dire : à 25°C $\frac{10^{-14}}{K_a C_B} \leq 10^{-2}$

➤ Dans le cas où la deuxième approximation n'est plus vérifiée

-On garde toujours l'approximation du milieu basique: $[\text{HO}^-] = [\text{BH}^+]$

Par contre, la base est suffisamment protonée dans ce cas son acide conjugué doit être considérée dans la relation de conservation de la matière:

$$C_B = [\text{BH}^+] + [\text{B}] \Rightarrow [\text{B}] = C_B - [\text{BH}^+]$$

En remplaçant $[\text{BH}^+]$ et $[\text{B}]$ dans l'expression de la constante de basicité K_b

$$\text{On obtient : } K_b = \frac{[\text{BH}^+][\text{OH}^-]}{[\text{B}]} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{C_0 - [\text{BH}^+]} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{C_0 - [\text{OH}^-]}$$

$$\Rightarrow [\text{OH}^-]^2 + K_b [\text{OH}^-] - K_b C_0 = 0$$

à l'aide de l'expression du produit ionique, on réécrit ce polynôme en fonction de $[\text{H}_3\text{O}^+]$, K_a , K_e et C_B

Nous obtenons ainsi une équation du second degré : $C_B [\text{H}_3\text{O}^+]^2 - K_e [\text{H}_3\text{O}^+] - K_a K_e = 0$

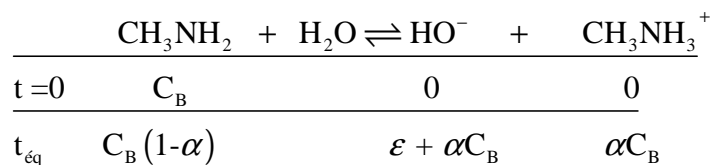
Cette formule est valide si : $[\text{B}] / [\text{BH}^+] < 10 \Rightarrow \text{p}K_b + \log C_B < 2$ ($\text{pH} < \text{p}K_a + 1$) et $\text{pH} \geq 7,5$

Exemple d'application:

Calculer le pH d'une solution de méthylamine CH_3NH_2 ($\text{p}K_b = 3,36$) de concentration: a) $C_b = 7 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ b) $C_b = 10^{-5} \text{ M}$

Corrigé:

a) La méthylamine est une base faible, partiellement dissociée:



On calcul $pK_b + \log C_b = 3,36 - 1,15 = 2,2 > 2$

Ou bien on calcul le rapport $K_b/C_b = 10^{-3,36}/(7 \cdot 10^{-2}) = 0,006 < 0,01$

Le pH est calculé donc par la relation suivante : $pH = 7 + \frac{1}{2}(pK_a + \log C_B)$

$pK_a = pK_e - pK_b = 14 - 3,36 = 10,64$

$pH = 7 + \frac{1}{2}(10,64 + \log 7 \cdot 10^{-2}) = 11,74$: Cette formule est valide, car :

$pH = 11,74 > 10,64 + 1 = 11,64$ et que $pH = 11,74 > 7,5$

b) $pK_b + \log C_b = 3,36 - 5 = -1,4 < 2$

Ou bien on calcul le rapport $\alpha = K_b/C_b = 10^{-3,36}/(10^{-5}) = 25,12 \gg 0,01$

Donc on applique donc la formule: $C_b [H_3O^+]^2 - K_e [H_3O^+] - K_a K_e = 0$

$pK_b = 3,36 \Rightarrow K_a = 10^{-(pK_e - pK_b)} = 10^{-10,64}$

$10^{-5} [H_3O^+]^2 - 10^{-14} [H_3O^+] - 10^{-24,64} = 0$

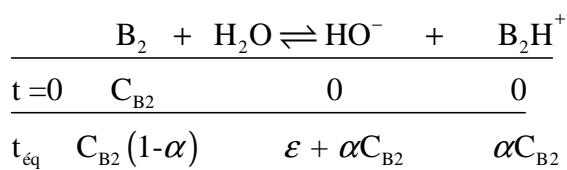
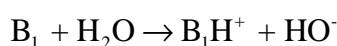
$[H_3O^+] = \frac{10^{-14} + \sqrt{10^{-28} + 4 \cdot 10^{-29,64}}}{2 \cdot 10^{-5}} = 1,022 \cdot 10^{-9}$

$\Rightarrow pH = -\log[H_3O^+] = -\log 1,022 \cdot 10^{-9} \approx 9$

On vérifie que: $pH = 9 > 7,5$ et $pH = 9 < pK_a + 1 = 11,64$

j) pH du mélange d'une base forte avec une base faible

Un volume V_{B1} d'une base forte B_1 de concentration C_{B1} est mélangé à une base faible B_2 de volume V_{B2} et de concentration C_{B2} . En solution aqueuse les deux bases ont un comportement différent décrit selon les réactions suivantes:



L'eau se dissocie pour former des quantités égales en ions HO^- et H_3O^+ selon l'équilibre:



Après mélange les concentrations deviennent:

✓ Il y a cinq espèces ionique et moléculaire en solution : B_1H^+ , B_2 , B_2H^+ , HO^- , H_3O^+ avec $V_T = V_{B1} + V_{B2}$

✓ Bilan de matière sur les deux bases :

La base forte B_1 est totalement dissociée $\Rightarrow C'_{B_1} = [B_1H^+]$

La base faible B_2 est partiellement dissociée $\Rightarrow C'_{B_2} = [B_2] + [B_2H^+]$

✓ Electro-neutralité (E.N) de la solution s'écrit:

$$[HO^-] = [H_3O^+] + [B_1H^+] + [B_2H^+] \Rightarrow [HO^-] = [H_3O^+] + C'_{B_1} + [B_2H^+]$$

✓ Constante d'équilibre: $K_{b2} = \frac{[B_2H^+][HO^-]}{[B_2]}$, ou bien $K_{a2} = \frac{[B_2][H_3O^+]}{[B_2H^+]}$

✓ et produit ionique de l'eau: $K_e = [H_3O^+][HO^-]$

On passe directement aux approximations judicieuses:

1^{ère} approximation:

✓ Le milieu est basique : $[HO^-] \gg [H_3O^+]$, donc on peut négliger l'autoprotolyse de l'eau si $pH \geq 7,5$

✓ L'équation de neutralité électrique devient alors : $[HO^-] = C'_{B_1} + [B_2H^+]$

A partir de la constante d'acidité K_{a2} on tire la concentration $[B_2]$:

$$[B_2] = \frac{[B_2H^+]K_{a2}}{[H_3O^+]}$$

On remplace l'expression de $[B_2]$ dans l'équation du bilan de masse sur la base faible B_2

$$\text{On trouve alors: } C'_{B_2} = \frac{[B_2H^+]K_{a2}}{[H_3O^+]} + [B_2H^+] \Rightarrow [B_2H^+] = \left(\frac{[H_3O^+]C'_{B_2}}{[H_3O^+] + K_{a2}} \right)$$

L'équation de neutralité électrique devient:

$$[HO^-] = \frac{K_e}{[H_3O^+]} = C'_{B_1} + [B_2H^+] = C'_{B_1} + \left(\frac{C'_{B_2}[H_3O^+]}{K_{a2} + [H_3O^+]} \right)$$

$$\Rightarrow \frac{K_e}{[H_3O^+]} = \left(\frac{C'_{B_1} (K_{a2} + [H_3O^+]) + C'_{B_2} [H_3O^+]}{(K_{a2} + [H_3O^+])} \right)$$

$$\Rightarrow [H_3O^+] (C'_{B_1} (K_{a2} + [H_3O^+]) + C'_{B_2} [H_3O^+]) = K_e (K_{a2} + [H_3O^+])$$

$$\Rightarrow (C'_{B_1} + C'_{B_2}) [H_3O^+]^2 - (K_e - K_{a2} C'_{B_1}) [H_3O^+] - K_e K_{a2} = 0$$

$$\Rightarrow [H_3O^+] = \frac{(K_e - K_{a2} C'_{B_1}) \pm \sqrt{(K_e - K_{a2} C'_{B_1})^2 + 4(C'_{B_1} + C'_{B_2}) K_e K_{a2}}}{2(C'_{B_1} + C'_{B_2})}$$

$pH = -\log [H_3O^+]$ avec $pH \geq 7,5$

2^{ème} approximation:

✓ La base est peu protonée : $[B_2] \gg [B_2H^+]$

Ce qui revient à négliger $[B_2H^+]$ devant $[B_2]$ à partir de l'intervalle $[B_2] \geq 10 \cdot [B_2H^+] \Rightarrow pH \geq pK_{a2} + 1$

✓ L'expression du bilan de masse devient : $C'_{B1} = [B_1H^+]$ et $C'_{B2} = [B_2]$

En appliquant les deux approximations ci-dessus, la relation du bilan de charge donne:

$$[HO^-] = \frac{K_e}{[H_3O^+]} = C'_{B1} + [B_2H^+] \Rightarrow \frac{K_e}{[H_3O^+]} = C'_{B1} + \frac{[B_2][H_3O^+]}{K_{a2}}$$

$$\Rightarrow [H_3O^+]^2 C'_{B2} + [H_3O^+] C'_{B1} K_{a2} - K_e K_{a2} = 0$$

$$\Rightarrow [H_3O^+] = \frac{(-K_{a2} C'_{B1}) + \sqrt{(K_{a2} C'_{B1})^2 + 4(C'_{B2} K_e K_{a2})}}{2C'_{B2}}$$

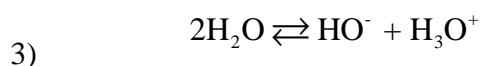
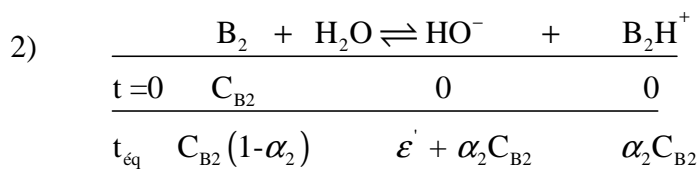
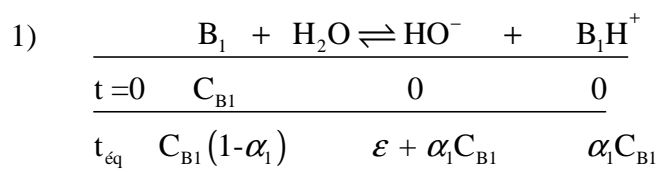
$$pH = -\log[H_3O^+] \text{ avec } pH \geq 7,5 \text{ et } pH \geq pK_{a2} + 1$$

Ou on peut même vérifier la validité de la 2^{ème} hypothèse par le calcul du taux de protonation

α' de la base faible B_2 . (Si $\alpha' = \left(\frac{[B_2H^+]}{C'_{B2}}\right) \leq 0,1 \Rightarrow [B_2H^+]$ est négligeable devant $[B_2]$).

k) pH du mélange de deux bases faibles

On mélange un volume V_{B1} d'une base faible B_1 à la concentration C_{B1} avec un volume V_{B2} d'une autre base faible B_2 à la concentration C_{B2} . Les trois équilibres qui se produisent simultanément sont:



Les concentrations après mélange sont calculées par les relations suivantes:

$$C'_{B1} = \frac{C_{B1} V_{B1}}{V_T}, \quad C'_{B2} = \frac{C_{B2} V_{B2}}{V_T} \quad \text{avec} \quad V_T = V_{B1} + V_{B2}$$

Si $\Delta pK_a > 4$ et si les concentrations sont comparables, le pH de la solution est imposé par la base de pK_a le plus élevé, donc on utilise la formule de pH pour une base faible:

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (pK_e + pK_a + \log C_B)$$

Ou C est la concentration de la base faible de pK_a le plus élevé.

Sinon ($\Delta pK_a < 4$) on essaye de résoudre un système d'équation en faisant le bilan suivant:

✓ Il existe six espèces en solution: $B_1, B_1H^+, B_2, B_2H^+, HO^-$ et H_3O^+

✓ Le bilan de matière sur les deux bases:

B_1 est une base faible partiellement dissociée $\Rightarrow C'_{B1} = [B_1] + [B_1H^+]$

B_2 est une base faible partiellement dissociée $\Rightarrow C'_{B2} = [B_2] + [B_2H^+]$

✓ L'électro-neutralité du mélange donne: $[HO^-] = [H_3O^+] + [B_1H^+] + [B_2H^+]$

✓ Les constantes d'équilibre: $K_{a1} = \frac{[B_1][H_3O^+]}{[B_1H^+]}$ et $K_{a2} = \frac{[B_2][H_3O^+]}{[B_2H^+]}$

✓ et le produit ionique de l'eau: $K_e = [H_3O^+][HO^-]$

➤ Sans approximation on obtient une équation de 4^{ème} degré

➤ Mais avec approximations on obtient les résultats suivants:

1^{ère} approximation:

✓ Le milieu est basique : $[HO^-] \gg [H_3O^+]$, on peut donc négliger l'autoprotolyse de l'eau.

la concentration des ions HO^- est négligée devant celle des ions H_3O^+ si:

$$[HO^-] \geq 10. [H_3O^+] \Rightarrow \text{pH} \geq 7,5$$

✓ L'expression de bilan de charge devient: $[HO^-] = [B_1H^+] + [B_2H^+] = K_e / [H_3O^+]$

2^{ème} approximation:

✓ Les deux bases sont faiblement dissociées: $[B_1] \gg [B_1H^+]$ et $[B_2] \gg [B_2H^+]$.

Cela revient à négliger les deux termes : $[B_1H^+]$ et $[B_2H^+]$ en réalisant les deux conditions

suivantes: $\text{pH} \leq pK_{a1} + 1$ et $\text{pH} \leq pK_{a2} + 1$, sur les deux bases B_1 et B_2 , respectivement.

✓ Les équations du bilan de matière deviennent: $C'_{B1} = [B_1]$ et $C'_{B2} = [B_2]$

✓ Après insertion des constantes d'acidité, la relation de bilan de charge devient alors:

$$\frac{[B_1][H_3O^+]}{K_{a1}} + \frac{[B_2][H_3O^+]}{K_{a2}} = \frac{K_e}{[H_3O^+]} = \frac{C'_{B1}[H_3O^+]}{K_{a1}} + \frac{C'_{B2}[H_3O^+]}{K_{a2}}$$

$$\boxed{[H_3O^+] = \sqrt{\frac{K_e K_{a1} K_{a2}}{C'_{B2} K_{a1} + C'_{B1} K_{a2}}} \Rightarrow \text{pH} = -\log \left(\sqrt{\frac{K_e K_{a1} K_{a2}}{C'_{B2} K_{a1} + C'_{B1} K_{a2}}} \right)}$$

Cette relation est valide si: $\text{pH} \geq 7,5$, $\text{pH} \geq \text{p}K_{a1}+1$ et $\text{pH} \geq \text{p}K_{a2}+1$

Ou on peut même vérifier la validité de la 2^{ème} hypothèse par le calcul du taux de dissociation α des bases faibles B_1 et B_2 .

(Si $\alpha'_1 = \left(\frac{[B_1H^+]}{C'_{B1}} \right) \leq 0,1 \Rightarrow [B_1H^+]$ est négligeable devant $[B_1]$ et si $\alpha'_2 = \left(\frac{[B_2H^+]}{C'_{B2}} \right) \leq 0,1 \Rightarrow [B_2H^+]$ est négligeable devant $[B_2]$).

II.6.3. pH des solutions salines

Définition: Un sel est le produit de la réaction entre une base B et un acide AH en quantité équivalente. En solution aqueuse le sel BHA se dissocie en BH^+ et A^- . Les propriétés acido-basiques de AH et B déterminent le pH de la solution.

a. pH d'une solution d'un sel d'acide fort et de base forte

Exemple : Le chlorure de potassium (KCl) qui est le produit de la réaction d'une base forte avec un acide fort:



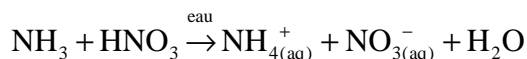
En solution le sel est sous forme complètement ionisée: $\text{KCl} \xrightarrow{\text{eau}} \text{K}_{(\text{aq})}^+ + \text{Cl}_{(\text{aq})}^-$

L'étude des caractères acido-basiques des ions du sel formé nous permet de calculer le pH de la solution finale. Cette dernière est composée de l'ion indifférent ou spectateur Cl^- qui est une base conjuguée (très faible) d'un acide fort (HCl); donc il ne participe à aucun équilibre acido-basique et le deuxième ion spectateur K^+ qui est un acide conjugué (très faible) d'une base forte (KOH); par conséquent il ne participe à aucun équilibre acido-basique. Le résultat final donne un pH d'une solution de sel (KCl) de force acido-basique nulle est donc un pH neutre : $\text{pH} = (1/2)\text{p}K_e = 7$ à 25°C .

□ Le pH d'une solution de sel d'acide fort et de base forte est celui de l'eau pure ($\text{pH} = 7$)

b. pH d'une solution d'un sel d'acide fort et de base faible

Exemple : lorsque 1 mole d'acide nitrique HNO_3 réagit avec 1 mole d'ammoniaque NH_3 , la solution obtenue contient uniquement un sel de nitrate d'ammonium NH_4NO_3 sous forme complètement ionisée en solution aqueuse:



Le pH de la solution est fonction seulement des propriétés acido-basiques de l'ion NH_4^+ qui est un acide conjugué (faible) de la base faible NH_3 ($\text{pK}_a = 9,2$). Par contre, l'ion spectateur NO_3^- , n'a aucun pouvoir acido-basique car est une base conjuguée très faible d'un acide fort (HNO_3)

$$\Rightarrow \text{pH}(\text{NH}_4\text{NO}_3) = \text{pH}(\text{NH}_4^+) = \text{pH} = \frac{1}{2}(\text{pK}_a - \log[\text{NH}_4^+])$$

pH d' un acide faible

Cette relation est valable si: $[\text{H}_3\text{O}^+] \geq 10[\text{OH}^-] \Rightarrow \text{pH} \leq 6,5$

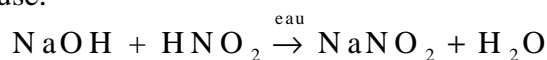
et $[\text{NH}_4^+] \geq 10[\text{NH}_3] \Rightarrow \text{pH} \leq \text{pK}_a - 1$

(NH_4^+ :acide faiblement dissocié)

□ Le pH d'une solution de sel d'acide fort et de base faible est celui d'un acide faible

c. pH d'une solution d'un sel d'acide faible et de base forte

Exemple : Le nitrite de sodium (NaNO_2) qui provient de la réaction d'une base forte avec un acide faible en solution aqueuse:



Le sel produit en solution est sous forme complètement dissociée :



Le pH de la solution se déduit à partir des propriétés acido-basiques du sel. Ce dernier est constitué de l'ion spectateur Na^+ qui est un acide conjugué très faible d'une base forte (NaOH) et de l'ion NO_2^- qui est une base conjuguée (faible) de l'acide faible HNO_2 ($\text{pK}_a = 3,2$). Par conséquent le $\text{pH}(\text{NaNO}_2) = \text{pH}(\text{NO}_2^-)$: cela revient à déterminer un pH d' une base faible en utilisant la relation suivante:

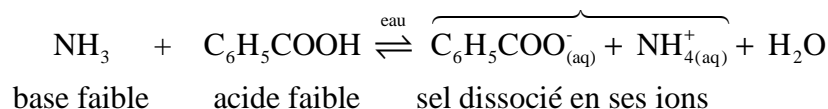
$$\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{pK}_e + \text{pK}_a + \log[\text{NO}_2^-])$$

Cette formule est valable si : $\left\{ \begin{array}{l} [\text{OH}^-] \geq 10[\text{H}_3\text{O}^+] \Rightarrow \text{pH} \geq 7,5 \\ [\text{NO}_2^-] \geq 10[\text{HNO}_2] \Rightarrow \text{pH} \geq \text{pK}_a + 1 \\ \text{(la base } \text{NO}_2^- \text{ est faiblement protonée)} \end{array} \right.$

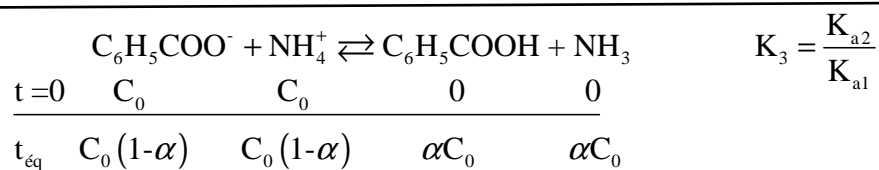
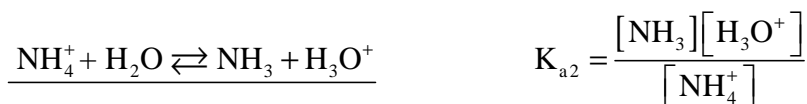
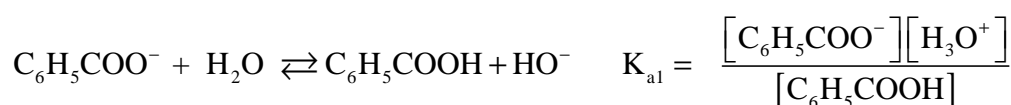
□ Le pH d'une solution de sel d'acide faible et de base forte est celui d'une base faible

d. pH d'une solution d'un sel d'acide faible et de base faible

Exemple : Le benzoate d'ammonium $C_6H_5COONH_4$ est un sel formé à partir de la réaction suivante:



Les espèces $C_6H_5COO^-$ et NH_4^+ ont tous les deux des propriétés acido-basiques différentes, car l'ion benzoate est la base conjuguée faible de l'acide faible C_6H_5COOH et l'ion ammonium est l'acide conjugué faible de la base faible NH_3 .



La réaction prépondérante est celle qui possède une constante d'équilibre la plus grande K_3

$$K_3 = \frac{K_{a2}}{K_{a1}} = \frac{10^{-9,25}}{10^{-4,7}} = 10^{-4,55}$$

✓ Les constantes d'équilibre en fonction du taux de dissociation α se réécrivent alors:

$$K_3 = \frac{K_{a2}}{K_{a1}} = \frac{[NH_3][C_6H_5COOH]}{[NH_4^+][C_6H_5COO^-]} = \frac{(\alpha C_0)^2}{(C_0(1-\alpha))^2}$$

En faisant le produit des K_a , on obtient:

$$\boxed{K_{a1} \cdot K_{a2} = [H_3O^+]^2 \Rightarrow [H_3O^+] = \sqrt{K_{a1} \cdot K_{a2}} \Rightarrow \text{pH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_{a1} + \text{p}K_{a2}) = 6,97}$$

Dans ce cas le pH est indépendant de la concentration du sel C_0 .

-Cette formule est valable si : $[H_3O^+] \ll C_0$ et $[OH^-] \ll C_0$ et donc, le bilan de neutralité électrique: $[NH_4^+] + [H_3O^+] = [C_6H_5COO^-] + [OH^-]$ devient alors: $[NH_4^+] = [C_6H_5COO^-] = C_0(1-\alpha)$ et le bilan de matière $C_0 = [NH_4^+] + [NH_3] = [C_6H_5COO^-] + [C_6H_5COOH]$ devient $[NH_3] = [C_6H_5COOH] = \alpha C_0$.

-En réalité si on prend en considération le bilan de charge suivant:



Sachant que le bilan de matière est : $C_0 = [\text{NH}_4^+] + [\text{NH}_3] = [\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-] + [\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}]$

donc, le bilan électrique se réécrit alors: $C_0 - [\text{NH}_3] + [\text{H}_3\text{O}^+] = C_0 - [\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}] + [\text{OH}^-]$

Les deux ions NH_4^+ et $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$ sont faiblement dissociés: $[\text{NH}_4^+] = [\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-] \approx C_0$

Donc l'équation de bilan de l'électro-neutralité devient:

$$\boxed{\begin{aligned} [\text{H}_3\text{O}^+] - \frac{K_{a2}C_0}{[\text{H}_3\text{O}^+]} &= \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]} - \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]C_0}{K_{a1}} \\ \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] &= \sqrt{\frac{K_e + K_{a2}C_0}{1 + C_0/K_{a1}}} \Rightarrow \text{pH} = -\log \left(\sqrt{\frac{K_e + K_{a2}C_0}{1 + C_0/K_{a1}}} \right) \end{aligned}}$$

Exemple d'application:

Calculer le pH d'une solution aqueuse de benzoate de sodium de concentration:

a) $C_0 = 0,2\text{M}$ et b) $C_0 = 10^{-4}\text{M}$

Corrigé:

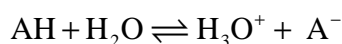
a) Si on utilise les deux relations précédentes, on trouve la même valeur de $\text{pH} = 6,72$.

b) Par contre dans la deuxième situation: $\text{pH} = 6,72$ (calculé par la formule:

$\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_{a1} + \text{p}K_{a2})$) et $\text{pH} = 6,79$ en utilisant la deuxième formule.

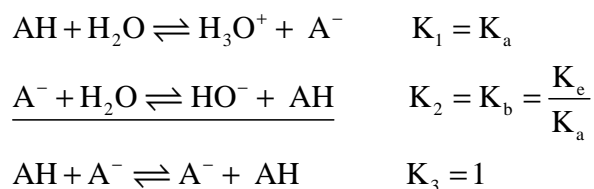
II.6.4.pH d'un mélange d'un acide faible et de sa base conjuguée

Un acide faible est partiellement dissocié dans l'eau:

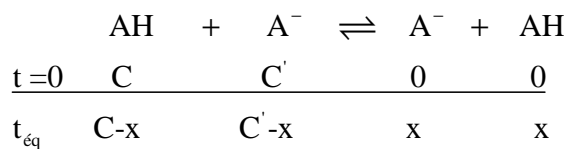


Cette équilibre est caractérisé par la constante d'acidité: $K_a = \frac{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{AH}]}$

En présence de sa base conjuguée (introduite sous MA avec $\text{M} \equiv \text{Na}^+, \text{K}^+, \dots$), l'équilibre précédent se déplace vers la gauche.



Si les constantes d'équilibres K_1 et K_2 sont faibles par rapport à K_3 , la 3^{ème} réaction est la réaction prépondérante. Par conséquent, nous faisant le bilan sur cette dernière réaction:



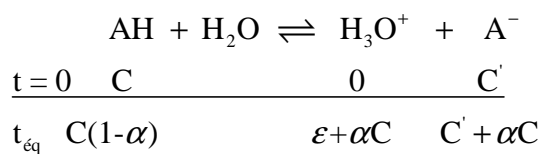
D'après le tableau d'avancement ci-dessus: $[\text{AH}] = \text{C-x} + x = \text{C}$ et $[\text{A}^-] = \text{C}'-x + x = \text{C}'$

Ou C et C' sont les concentrations dans le mélange.

D'ou

le $\boxed{\text{pH} = \text{pK}_a + \log\left(\frac{\text{C}'}{\text{C}}\right)}$: **relation d'Henderson**

- ✓ Si on prend en considération la participation des ions oxonium produits par l'acide, nous devons faire le bilan sur la réaction secondaire concernant l'acide.



- ✓ Il y'a cinq espèces en solution: AH, A⁻, HO⁻, H₃O⁺
- ✓ Le bilan de matière est le suivant: $\text{C} + \text{C}' = [\text{AH}] + [\text{A}^-]$
- ✓ Le bilan de charge: $[\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{M}^+] = [\text{A}^-] + [\text{HO}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] + \text{C}'$
- ✓ Sachant que l'introduction de la base conjuguée fait reculer l'équilibre de dissociation de l'acide par l'effet d'ion commun, mais on devrait, dans ce cas, prendre en considération le rôle de l'acide avec négligence de la contribution de l'autoprotolyse de l'eau.
- ✓ Le bilan de charge devient : $[\text{A}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] + \text{C}'$
- ✓ Le bilan de matière: $\text{C} = [\text{AH}] + [\text{H}_3\text{O}^+] \Rightarrow [\text{AH}] = \text{C} - [\text{H}_3\text{O}^+]$

La constante d'acidité est exprimée par:

$$K_a = \frac{(\text{C}' + [\text{H}_3\text{O}^+])[\text{H}_3\text{O}^+]}{\text{C} - [\text{H}_3\text{O}^+]}$$

$$\text{avec } [\text{H}_3\text{O}^+] = \alpha\text{C}$$

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

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

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

Exemple d'application:

On mélange un volume V d'acide dichloroacétique avec un même de sa base conjuguée. La concentration initiale après mélange est $C_1 = 0,005M$ pour l'acide et $C_2 = 0,0075M$ pour sa base conjuguée. Calculer le pH du mélange.

Donnée: $pK_a = 1,3$

Corrigé:

-Si on considère seulement la réaction prépondérante, le pH est calculé par la relation:

$$pH = pK_a + \log\left(\frac{C'}{C}\right) = 1,3 + \log\left(\frac{0,0075}{0,005}\right) = 1,5$$

- Si on prend en considération la participation de la réaction secondaire de l'acide, le pH est calculé par la deuxième relation:

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

Conclusion: Le rôle de l'acide et/ou de la base n'est pas négligeable surtout lorsque les constantes K_1 et/ou K_2 ne sont pas faibles devant K_3 .

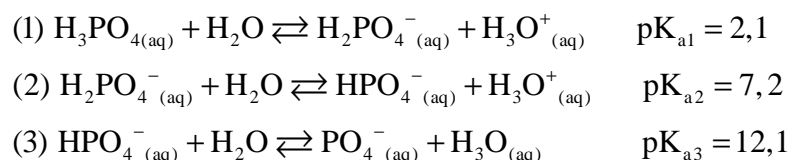
II.6.5. pH des polyacides et polybases

Si on met un polyacide en solution aqueuse, il se dissocie en plusieurs étapes, auxquelles correspondent plusieurs constantes d'acidité différentes ($K_{a1}, K_{a2}, K_{a3}, \dots$ etc). La première est toujours plus forte que la seconde et ainsi de suite. Si $\Delta pK_a = |pK_{a2} - pK_{a1}| \geq 2$ et si l'acide est peu dilué en solution aqueuse, 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. Sinon, en faisant un bilan globale, on doit résoudre une équation du 3^{ème} degré. Et lorsque les valeurs des constantes d'acidité K_{a1} et K_{a2} sont plus proches, on doit prendre en considération les deux équilibres. (les polybases se traitent par la même analyse). Les exemples suivants donnent quelques détails de calculs de pH.

Exemple d'application 1 : Calculer le pH d'une solution d'acide phosphorique H_3PO_4 à 0,01M.

Corrigé:

Rappelons que l'acide phosphorique H_3PO_4 est un triacide qui peut libérer 3 protons selon les équilibres suivants:



$\Delta\text{pK}_a = |\text{pK}_{a2} - \text{pK}_{a1}| \geq 2 \Rightarrow$ on considère seulement la première acidité et le calcul se conduit en utilisant la formule d'un monoacide faible:

$$\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{pK}_a - \log C) = \frac{1}{2}(2,1 - \log 10^{-2}) = 2,05$$

Ce résultat est valable si le $\text{pH} \leq 6,5$ et $\text{pH} \leq \text{pK}_{a1} - 1$.

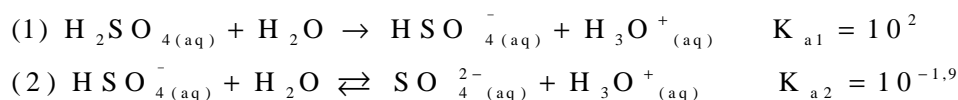
-On trouve que la deuxième condition n'est plus vérifiée, cela revient à résoudre une équation de 2^{ème} degré:

$$\begin{aligned}
 & [\text{H}_3\text{O}^+]^2 + K_a [\text{H}_3\text{O}^+] - K_a C = 0 \\
 & \Rightarrow \text{pH} = 2,25
 \end{aligned}$$

Exemple d'application 2: Calculer le pH d'une solution d'acide sulfurique à 0,001M, dont sa première acidité est forte et la deuxième est faible ($\text{pK}_{a1} = -2$ et $\text{pK}_{a2} = 1,9$).

Corrigé:

La dissociation de l'acide s'écrit:



✓ Si on considère que la première acidité, on a : $[\text{H}_3\text{O}^+] = 0,001\text{M}$ et $[\text{HSO}_4^-] = 0,001\text{M}$
 $\Rightarrow \text{pH} = 3$

✓ A ce pH l'acide HSO_4^- est fortement dissocié. Pour cette raison, il faut tenir compte du seconde équilibre caractérisé par la constante d'acidité K_{a2} :

$$K_{a2} = \frac{[\text{SO}_4^{2-}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HSO}_4^-]} = 10^{-1,9} = 1,25 \cdot 10^{-2}$$

D'après la réaction (2), à l'état initiale on a : $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HSO}_4^-] = 0,001\text{M}$ et à l'équilibre $[\text{HSO}_4^-] = 0,001 - x$, $[\text{SO}_4^{2-}] = x$ et $[\text{H}_3\text{O}^+] = 0,001 + x$

$$\Rightarrow K_{a2} = \frac{[\text{SO}_4^{2-}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HSO}_4^-]} = \frac{x(0,001 + x)}{(0,001 - x)} = 1,25 \cdot 10^{-2}$$

$$\Rightarrow x = 8,7 \cdot 10^{-4}\text{M}$$

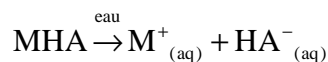
$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 0,001 + x = 0,001 + 8,7 \cdot 10^{-4} = 1,87 \cdot 10^{-3}\text{M}$$

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log(1,87 \cdot 10^{-3}) = 2,73$$

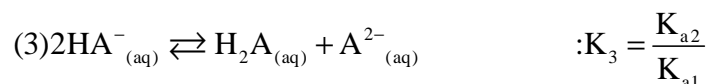
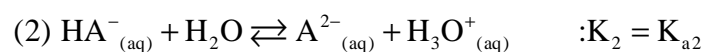
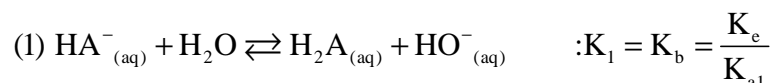
II.6.6.pH d'une solution d'ampholyte

Rappelons qu'un amphotère (ou ampholyte) est une espèce chimique susceptible de se comporter comme un acide ou comme une base. Il s'agit donc d'une espèce participant à deux couples acide/base.

Exemple: Soit une solution aqueuse d'un sel MHA ($M \equiv \text{Na}^+, \text{K}^+, \dots$). En solution le sel est dissocié sous formes ioniques selon :



L'ion HA^- peut être envisager dans deux équilibres différents pour produire un troisième équilibre selon les réactions suivantes:



L'espèce ampholyte HA^- participe donc dans deux couples HA^-/A_2^- et $\text{H}_2\text{A}/\text{HA}^-$. Si la constante d'équilibre K_3 est nettement supérieure à K_2 et K_1 , la réaction prépondérante est le troisième équilibre. D'après la réaction (3), à l'équilibre on a: $[\text{H}_2\text{A}_{(\text{aq})}] = [\text{A}^{2-}_{(\text{aq})}]$

En faisant le produit $K_{a1} \cdot K_{a2}$:

$$K_{a1} \cdot K_{a2} = \left(\frac{[\text{HA}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_2\text{A}]} \right) \left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^{2-}]}{[\text{HA}^-]} \right) = [\text{H}_3\text{O}^+]^2 \left(\frac{[\text{A}^{2-}]}{[\text{H}_2\text{A}]} \right)$$

$$\Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_{a1} \cdot K_{a2}} \Rightarrow \text{pH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_{a1} + \text{p}K_{a2})$$

Dans ce cas le pH est indépendant de la concentration initiale.

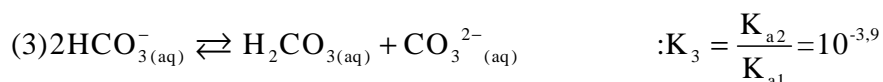
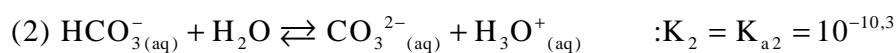
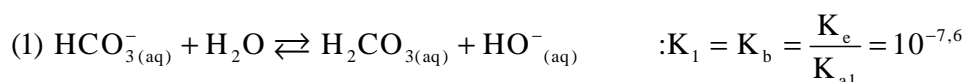
Afin de valider cette expression, il convient de vérifier que l'autoprotolyse de l'eau est négligeable, c'est-à-dire qu'on a :

$$\text{pH} \leq 6,5 \quad \text{ou} \quad \text{pH} \geq 7,5$$

Exemple d'application:

Calculer le pH d'une solution d'hydrogencarbonate de sodium à 0,086M.

Données: $\text{p}K_{a1}(\text{CO}_2/\text{HCO}_3^-) = 6,4$ et $\text{p}K_{a2}(\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}) = 10,3$.



$K_3 \gg K_1$ et $K_2 \Rightarrow$ La réaction prépondérante est caractérisée par le troisième équilibre.

$$\Rightarrow \text{pH} = \frac{1}{2}(\text{pK}_{a1} + \text{pK}_{a2}) = \frac{1}{2}(10,6 + 6,4) = 8,35 > 7,5$$

II.7. Solution tampon

a) Définitions : Une solution tampon est une solution dont le pH est peu influencé soit par addition de petites quantités d'acide ou de base ou soit par dilution modérée.

b) Réalisation d'un tampon: Réaliser un tampon consiste à préparer une solution contenant un mélange d'acide faible AH et de sa base conjuguée A⁻. Trois méthodes peuvent être envisagées soit par :

- ✓ Ajout d'une solution d'acide faible HA dans une solution de base faible A⁻.
- ✓ Ajout d'une solution de base forte dans une solution d'acide faible HA (Neutralisation partielle de l'acide faible).
- ✓ Ajout d'une solution d'acide fort dans une solution de base faible A⁻. (Neutralisation partielle de la base faible).

La préparation d'un tampon à pH donné nécessite le choix d'un couple acide base dont le pK_a est peu différent du pH souhaité (moins d'une unité). Dans tous les cas, la concentration de l'acide et de la base doivent être très proches ($[\text{AH}] \approx [\text{A}^-]$) et par conséquent $\text{pH} \approx \text{pK}_a$ (figure.II.7).

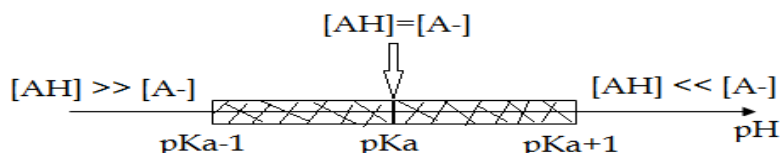


Figure.II.7: Intervalle de pH en fonction des espèces [AH] et [A⁻]

Dans tous les préparations précédentes, le pH de la solution tampon est donné par la relation d'**Henderson Hasselbalch**:

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]}$$

La valeur de pH doit être dans l'intervalle :

$$\text{pK}_a - 1 < \text{pH} < \text{pK}_a + 1 \quad \text{ou bien} \quad 0,1 < \frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]} < 10$$

Exemple d'application:

Un litre de solution tampon **A** est réalisée par le mélange de 1M d'acide acétique (CH₃COOH) et 0,35 M d'acétate de sodium (CH₃COONa). 1- Calculer la valeur de pH de la solution

tampon . 2- Calculer la variation de pH lors de l'ajout de 50ml de HCl à 0,5 M ou 50 ml de NaOH à 0,5 M à la solution A.

Corrigé:

1-La valeur de pH est calculée par la relation d'**Henderson**

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]} = 4,75 + \log \frac{0,35}{1} = 4,29$$

2-Variation de pH lors de l'addition d'acide ou de base:

✓ On ajoute 50 ml de HCl à 0,5M

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = \frac{1+0,025}{1,050} = 0,98$$

$$[\text{CH}_3\text{COONa}] = \frac{0,35-0,025}{1,050} = 0,31$$

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]} = 4,75 + \log \frac{0,31}{0,98} = 4,25$$

$$\Delta\text{pH} = 4,25 - 4,29 = -0,04$$

✓ On ajoute 50 ml de NaOH à 0,5M

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = \frac{1-0,025}{1,050} = 0,93$$

$$[\text{CH}_3\text{COONa}] = \frac{0,35+0,025}{1,050} = 0,36$$

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]} = 4,75 + \log \frac{0,36}{0,93} = 4,34$$

$$\Delta\text{pH} = 4,34 - 4,29 = 0,05$$

Dans les situations indiquées ci-dessous, le rapport [base] sur [acide] change mais le pH varie très peu à cause de l'effet tampon de la solution qui est mesuré par le calcul du pouvoir tampon.

c) Pouvoir tampon

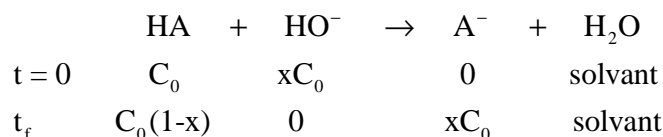
Une solution tampon est caractérisée par son pouvoir tampon, généralement noté β :

$$\beta = \left| \frac{dC}{dpH} \right|$$

où dpH est la variation de pH associée à la variation de concentration (dC) lors l'ajout de base forte ou d'acide fort. Un bon tampon est caractérisé par une forte valeur de β .

Formule du pouvoir tampon

Soit un tampon constitué par le couple d'acide faible AH et de sa base conjuguée A^- issue d'une neutralisation partielle par une base forte HO^- .



La concentration totale à l'équilibre du tampon est : $C_{\text{AH}} + C_{\text{A}^-} = C_0(1-x) + x C_0 = C_0$

Le pH est alors calculé d'après la relation: $\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{C_{\text{A}^-}}{C_{\text{AH}}} = \text{pK}_a + \log R$

$$\text{Avec } R = \frac{C_{A^-}}{C_{AH}} = \frac{x}{1-x} = 10^{\text{pH}-\text{pKa}}$$

A partir des relations de la concentration totale C_0 et R , on peut tirer:

$$C_{AH} = \frac{C_0}{1+R} \quad \text{et} \quad C_{A^-} = \frac{RC_0}{1+R} \Rightarrow xC_0 = \frac{RC_0}{1+R}$$

$$\Rightarrow x = \frac{R}{1+R} \Rightarrow 1-x = \frac{1}{1+R}$$

L'expression de pH peut se mettre sous la forme:

Sachant que $\ln x = 2,3 \log x$

$$\text{pH} = \text{pKa} + \log \frac{x}{1-x} = \text{pKa} + \frac{1}{2,3} (\ln x - \ln(1-x))$$

Le pouvoir tampon est donné par la relation suivante: $\beta = \left| \frac{dC}{dpH} \right| = \frac{dC_B}{dpH} = -\frac{dC_A}{dpH} > 0$

$$\beta = \frac{dC_B}{dpH} = \frac{dC_B}{dx} \times \frac{dx}{dpH}$$

-Calcul du rapport : $\frac{dC_B}{dx}$: Sachant que : $C_B = x C_0 \Rightarrow dC_B = C_0 dx \Rightarrow \frac{dC_B}{dx} = C_0$

Calcul du rapport : $\frac{dx}{dpH}$

$$\text{pH} = \text{pKa} + \frac{1}{2,3} \ln \frac{x}{1-x} = \text{pKa} + \frac{1}{2,3} (\ln x - \ln(1-x))$$

$$\Rightarrow \frac{dpH}{dx} = \frac{1}{2,3} \left(\frac{1}{x} - \left(-\frac{1}{1-x} \right) \right) = \frac{1}{2,3x(1-x)} \Rightarrow \frac{dx}{dpH} = 2,3x(1-x)$$

Alors:
$$\beta = \frac{dC_B}{dpH} = \frac{dC_B}{dx} \times \frac{dx}{dpH} = C_0 2,3x(1-x) = 2,3C_0 x(1-x)$$

Le pouvoir tampon peut être exprimé également en fonction du pH et du pKa par la relation:

$$\beta = \frac{2,3RC_0}{(1+R)^2} = \frac{2,3C_0 10^{\text{pH}-\text{pKa}}}{(1+10^{\text{pH}-\text{pKa}})^2}$$

La première dérivée $\frac{d\beta}{dx} = 2,3C_0(1-2x)$ s'annule pour $x = 0,5$

Ou bien la dérivé par rapport à R donne: $\frac{d\beta}{dR} = \frac{2,3C_0(1-R^2)}{(1+R)^4}$

Cette expression s'annule pour $R=1 \Rightarrow C_{A^-} = C_{AH}$

Le pouvoir tampon est maximum lorsque il y a autant de base que d'acide, c'est à dire à $\text{pH} = \text{pKa}$.

Le tableau de variation est écrit comme suit:

x	0,1	0,5	0,9	
$\frac{d\beta}{dx}$		+	0	-
β				

Donc β est maximale pour $x = 0,5 \Rightarrow \beta_{\max} = 2,3C_0 \cdot 0,5(1-0,5) = \frac{2,3C_0}{4}$

-Les coordonnées du point maximum de la courbe est donc : $(0,5, \frac{2,3C_0}{4})$

Représentation graphique :

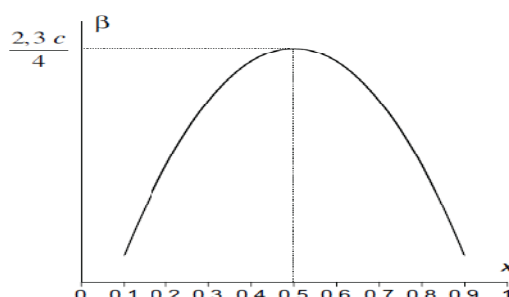


Figure: Représentation de la courbe $\beta=f(x)$

Exemple d'application 1

On veut préparer une solution tampon de 500 ml à la concentration 0,5M et à pH= 4,5, à partir d'une solution molaire d'acétate de sodium et d'une solution molaire d'acide acétique. Donner un mode opératoire adéquat pour la préparation de cette solution. Calculer le pouvoir tampon de cette solution.

Donnée: $pK_a(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-) = 4,75$

Corrigé:

La concentration totale du tampon $C_0 = [\text{CH}_3\text{COOH}] + [\text{CH}_3\text{COO}^-] = 0,5\text{M}$. Le pH est lié aux deux concentrations par:

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \text{pK}_a + \log R \text{ avec } R = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = 10^{\text{pH}-\text{pK}_a} = 0,56\text{M}$$

$$\text{Avec les relations: } [\text{CH}_3\text{COOH}] = \frac{C_0}{1+R} = 0,32\text{M} \text{ et } [\text{CH}_3\text{COO}^-] = \frac{RC_0}{1+R} = 0,18\text{M}$$

A partir du calcul des concentrations, on calcul le nombre de moles qu'il faut introduire dans une fiole jaugée de 500mL.

$$n_1 = [\text{CH}_3\text{COO}^-] V = 0,18 \cdot 0,5 = 0,09 \text{ mol}$$

$$n_2 = [\text{CH}_3\text{COOH}] V = 0,32 \cdot 0,5 = 0,16 \text{ mol}$$

Le solution tampon est préparée à partir des deux solutions précédentes en calculant le volume à prélever de chaque solution et faire la dilution appropriée.

Les volumes à prélever sont donc:

Pour CH_3COOH : 160 ml

Et pour CH_3COO^- : 90 ml

Après prélèvement, la fiole est complétée à l'eau distillée de 500 ml jusqu'au trait de jauge.

Le pouvoir tampon est calculé par la formule:

$$\beta = \frac{2,3RC_0}{(1+R)^2} = \frac{2,3C_0 10^{\text{pH}-\text{pK}_a}}{(1+10^{\text{pH}-\text{pK}_a})^2} = 0,26 \text{ mol/L}$$

Exemple d'application 2

Soit un tampon constitué d'un acide fort AH. Calculer son pouvoir tampon.

Corrigé

Le tampon est préparé à partir d'un acide fort totalement dissocié. Le pH est alors fixé par $\text{pH} = -\log C$. C'est un pseudo-tampon car il est sensible à la dilution. Le pouvoir tampon

s'obtient de l'expression de pH par:

$$\frac{1}{\beta} = \left| \frac{d\text{pH}}{dC} \right| = \frac{d\text{Ln}C}{2,3dC} = \frac{1}{2,3C} \Rightarrow \beta = 2,3C = 2,3 \cdot 10^{-\text{pH}}$$

Exemple d'application 3

Considérons un tampon de pH préparé à partir du couple acide / base d'un acide faible AH de constante d'acidité $K_a = 10^{-5}$. Dans un litre de solution, on met 0,1 mol de AH et 0,2 mol de NaA. Calculer le pH du tampon, sa concentration et son pouvoir tampon.

Corrigé:

Le tampon est préparé du couple AH / A⁻ à la concentration $C = C_{\text{AH}} + C_{\text{A}^-}$.

La concentration du tampon est $C = 0,1 + 0,2 = 0,3 \text{ M}$

Le pH est calculé par :

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{C_{\text{A}^-}}{C_{\text{AH}}} = 5 + \log \frac{0,2}{0,1} = 5,3$$

Le pouvoir tampon est défini par : $\beta = \frac{2,3C_0 10^{\text{pH}-\text{pK}_a}}{(1+10^{\text{pH}-\text{pK}_a})^2} = 0,15 \text{ mol/L}$

Exemple d'application 4

On constitue les deux tampons T_1 et T_2

- T_1 : 1L de solution contient $5 \cdot 10^{-2}$ mole d'acide méthanoïque HCOOH avec 1 g de NaOH .

- T_2 : 1L de solution contient $6 \cdot 10^{-2}$ mole d'acide éthanoïque CH_3COOH avec 1,2 g de NaOH .

a. Calculer le pH de ces deux tampons.

b. Calculer le pouvoir tampon β de T_1 et T_2 .

Données : $\text{pK}_a(\text{HCOOH}/\text{HCOO}^-) = 3,75$; $\text{pK}_a'(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-) = 4,75$. $M(\text{NaOH}) = 40 \text{ g/mol}$

Corrigé:

a. Tampon T_1 : couple $\text{HCOOH} / \text{HCOO}^-$, avec $\text{pK}_a(\text{HCOOH}/\text{HCOO}^-) = 3,75$

-La solution contient 0,05 mole d'acide dans un litre de solution	Le nombre de moles de la base NaOH dans 1L: $n_b = \frac{m}{M} = \frac{1}{40} = 0,025 \text{ mol}$
$x = \frac{n_b}{n} = \frac{0,025}{0,05} = 0,5$	Le pH du milieu tampon T_1 : $\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{x}{1-x} = 3,75 + \log \frac{0,5}{1-0,5} = 3,75$

Tampon T_2 : couple $\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COO}^-$, avec $\text{pK}_a(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-) = 4,75$

-La solution contient 0,06 mole d'acide dans un litre de solution	Le nombre de moles de la base NaOH dans 1L: $n_b = \frac{m}{M} = \frac{1,2}{40} = 0,03 \text{ mol}$
$x = \frac{n_b}{n} = \frac{0,03}{0,06} = 0,5$	Le pH du milieu tampon T_2 : $\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{x}{1-x} = 4,75 + \log \frac{0,5}{1-0,5} = 4,75$

b- Pouvoirs tampons pour T_1 et T_2

$$\beta_1 = 2,3C_x(1-x) = 2,3 \cdot 0,05 \cdot 0,5(1-0,5) = 0,028$$

$$\beta_2 = 2,3C_x(1-x) = 2,3 \cdot 0,06 \cdot 0,5(1-0,5) = 0,034$$

Chapitre.III

Réactions de précipitation

Sommaire

III.1.Solubilité d'un solide.....	68
III.2. Définition de la solubilité.....	68
III.3.Produit de solubilité.....	68
III.3.1. Relation générale permettant de calculer la solubilité en fonction du K_s	69
III.4.Condition de précipitation.....	70
III.5. Diagramme d'existence d'un précipité.....	71
III.6.Facteurs influençant la solubilité.....	72
a- Influence de la température	72
b- Recul de solubilité par effet d'ion commun.....	72
c. Influence de pH sur la solubilité.....	73
III.7.Précipitation sélectives.....	75

III.1.Solubilité d'un solide

Lorsqu'on dissout une quantité de chaux Ca(OH)_2 dans l'eau pure on aura formation de solution homogène de chaux (solution claire et transparente). Si on ajoute encore de la chaux, il arrive un moment où la solution devient saturée en Ca(OH)_2 , c'est à dire que les cristaux de la chaux ne se dissolvent plus dans l'eau et au delà de cette saturation on observe un précipité de poudre blanche au fond de l'erlenmeyer (fig.III.1). Il s'établit alors deux équilibres de solubilisation entre la chaux en forme solide $\text{Ca(OH)}_2\text{s}$ et hydratée $\text{Ca(OH)}_2\text{aq}$ et entre cette dernière et ses ions.

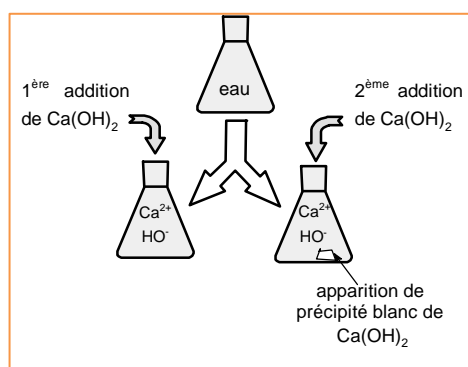


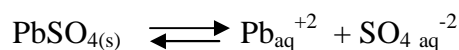
Figure.III.1: Expérience de précipitation de la chaux

III.2. Définition de la solubilité

La solubilité (s) est la quantité maximal de solide qu'on peut dissoudre dans un litre d'eau, c'est à dire la quantité de composé nécessaire à la préparation d'un litre de solution saturée. Elle est souvent donnée en mol / l (et parfois en g / l).

III.3.Produit de solubilité

Dans une solution saturée de sulfate de plomb, on peut considérer que la réaction suivante se produit :



A cet équilibre, est associé une constante d'équilibre que l'on note K_s . Lorsque l'état d'équilibre est atteint, c'est à dire lorsque on est à la limite de précipitation, la relation suivante est vérifiée :

$$K_s = \frac{a_{\text{Pb}^{+2}} a_{\text{SO}_4^{-2}}}{a_{\text{PbSO}_4(s)}}$$

Dans laquelle K_s représente le produit de solubilité ou constante de l'équilibre de dissolution de la réaction et a_i l'activité de l'espèce i. L'activité d'un corps pur solide étant égale à l'unité ($a_{\text{PbSO}_4(s)} = 1$), cette relation devient : $K_s = a_{\text{Pb}^{+2}} a_{\text{SO}_4^{-2}}$

Si la solution est suffisamment diluée, les activités des ions peuvent être assimilées à leurs concentrations. La relation à l'équilibre devient alors :

$$K_s = [Pb^{+2}][SO_4^{-2}]$$

K_s : dépend seulement de la température (T)

On définit également $pK_s = -\log K_s \Rightarrow K_s = 10^{-pK_s}$

Plus le composé est « insoluble », plus K_s est faible et plus la valeur de pK_s est élevée (Mais cette règle doit être utilisée avec précaution).

III.3.1. Relation générale permettant de calculer la solubilité en fonction du K_s

Exemple 1: $AgCl$ ($K_s = 2 \cdot 10^{-10}$)

	$AgCl(s) \rightleftharpoons Ag^+_{aq} + Cl^-_{aq}$		
At=0	C_0	0	0
A l'équilibre	$C_0 - s$	s	s

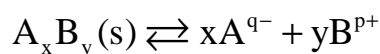
$$K_s = [Ag^+][Cl^-] = (s)(s) = s^2 \Rightarrow s = \sqrt{K_s} = \sqrt{2 \cdot 10^{-10}} = 1,41 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$$

Exemple 2: $Al(OH)_3$ ($K_s = 3 \cdot 10^{-34}$)

	$Al(OH)_3(s) \rightleftharpoons Al^{+3}_{aq} + 3OH^-_{aq}$		
At=0	C_0	0	0
A l'équilibre	$C_0 - s$	s	3s

$$K_s = [Al^{+3}]_{eq} [OH^-]_{eq}^3 = s \cdot (3s)^3 = 27s^4 \Rightarrow s = \left(\frac{K_s}{27}\right)^{\frac{1}{4}} = 1,8 \cdot 10^{-9} \text{ mol/l}$$

Plus généralement, le produit de solubilité d'un composé ionique A_xB_y qui se dissocie en solution selon l'équilibre:



est donné par la relation:

$$K_s = [A^{q-}]_{eq}^x [B^{p+}]_{eq}^y = (xs)^x (ys)^y = (x^x y^y) (s)^{x+y} \Rightarrow s = \left(\frac{K_s}{x^x y^y}\right)^{\frac{1}{x+y}}$$

Exemples: Le produit de solubilité de $Mg(OH)_2$, qui se dissocie en $Mg^{2+} + 2HO^-$, est

$$K_s = [Mg^{2+}]_{eq} [HO^-]_{eq}^2 = 4s^3 \Rightarrow s = \sqrt[3]{\frac{K_s}{4}} ; \text{ et celui de } AgI, \text{ qui se dissocie en } Ag^+ \text{ et } I^-, \text{ est}$$

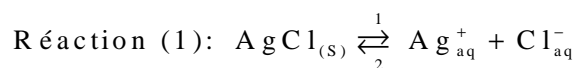
$$K_s = [Ag^+]_{eq} [I^-]_{eq} = s^2 \Rightarrow s = \sqrt{K_s}$$

Le tableau.III.1 ci-dessous donne les valeurs de produits de solubilité de quelques composés ioniques peu solubles.

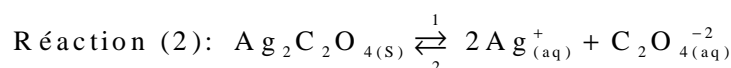
Tableau III.1. Produits de solubilité de composés ioniques peu solubles à 25°C

Composé	Produits de solubilité (K_s)
Hydroxyde d'aluminium $\text{Al}(\text{OH})_3$	$1,8 \cdot 10^{-33}$
Carbonate de baryum BaCO_3	$8,1 \cdot 10^{-9}$
Hydroxyde de zinc $\text{Zn}(\text{OH})_2$	$1,8 \cdot 10^{-14}$
Chlorure de plomb (II) PbCl_2	$2,4 \cdot 10^{-4}$
Phosphate de calcium $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	$1,2 \cdot 10^{-26}$
Chromate de plomb (II) PbCrO_4	$2,0 \cdot 10^{-14}$
Sulfate de Baryum BaSO_4	$1,1 \cdot 10^{-10}$
iodure d'argent AgI	$8,3 \cdot 10^{-17}$

Exemple d'application : Comparaison des solubilités de $\text{AgCl}(\text{s})$ et $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4(\text{s})$



La solubilité de $\text{AgCl}(\text{s})$ est donc $s_1 = \sqrt{K_{s1}} = 1,41 \cdot 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$



La solubilité de $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4(\text{s})$ est donc $s_2 = (K_{s2}/4)^{1/3} = 2,9 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$

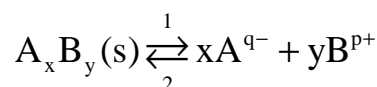
Malgré que $K_{s2} < K_{s1}$ et $s_2 > s_1$: on peut dissoudre une plus grande quantité de $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4(\text{s})$ que de $\text{AgCl}(\text{s})$ dans l'eau, ce qui implique que le $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4(\text{s})$ est plus soluble que $\text{AgCl}(\text{s})$

Remarque:

On dit qu'une espèce chimique est considérée comme très soluble, si sa valeur de solubilité s dépasse 1 mol.l^{-1} .

III.4. Condition de précipitation

On considère l'équilibre de précipitation suivant:



Les concentrations des ions $\text{A}^{\text{q}-}$ et $\text{B}^{\text{p}+}$ sont préalablement connues. Il y aura formation d'un précipité si la réaction se déroule dans le sens 2, ce qui est effectivement réalisable si le quotient de réaction Q est supérieure au produit de solubilité. On en déduit le critère qui donne preuve de formation d'un précipité:

- $Q = [\text{A}^{\text{q}-}]^x [\text{B}^{\text{p}+}]^y > K_s$: il y a précipitation et l'équilibre existe. On aura une diminution de la valeur du quotient jusqu'à obtention de l'état d'équilibre ($Q = K_s$).
- $Q = [\text{A}^{\text{q}-}]^x [\text{B}^{\text{p}+}]^y = K_s$: on est à la limite de précipitation (obtention d'une solution saturé)

- $Q = [A^{q-}]^x [B^{p+}]^y < K_s$: l'équilibre n'existe pas (il n'y a pas de solide $A_x B_y(s)$)

Exemple d'application

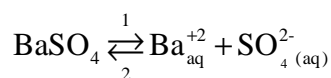
Se forme-t-il un précipité si on mélange 200 ml d'une solution de chlorure de baryum $BaCl_2$ à $4 \cdot 10^{-3} M$ et 600 ml d'une solution de sulfate de potassium K_2SO_4 à $1,33 \cdot 10^{-3} M$?

Donnée : $K_s (BaSO_4) = 1,1 \cdot 10^{-10}$

Réponse :

Le mélange réactionnel donne l'équilibre suivant: $BaCl_2 + K_2SO_4 \rightleftharpoons BaSO_4 \downarrow + 2KCl$

On dit qu'il y'a réellement une précipitation pour le composé peu soluble $BaSO_4$ selon la réaction:



Si le quotient de la réaction est strictement supérieure au produit de solubilité K_s .

L'expression du quotient: $Q = [Ba^{+2}] [SO_4^{2-}]$

Les concentrations initiales des ions dans le mélange :

$$[Ba^{+2}] = \frac{n_{Ba^{+2}}}{V_T} = \frac{(CV)_{Ba^{+2}}}{V_T} = \frac{0,004 \cdot 200}{800} = 10^{-3} M$$

$$[SO_4^{2-}] = \frac{n_{SO_4^{2-}}}{V_T} = \frac{(CV)_{SO_4^{2-}}}{V_T} = \frac{0,00133 \cdot 600}{800} = 10^{-3} M$$

$Q = (10^{-3})^2 = 10^{-6} > K_s \Rightarrow$ Il y'a précipitation et le système évolue dans le sens 2 (sens de formation du solide).

III.5. Diagramme d'existence d'un précipité

La condition de précipitation établie précédemment ($Q > K_s$) permet de tracer des diagrammes d'existence de précipité.

Exemple d'application

On mélange de nitrate d'argent $AgNO_3$ à $0,05 M$ à une solution concentrée de chlorure de sodium $NaBr$ (On néglige la variation de volume). Tracer le diagramme d'existence de $AgBr$.

Donnée : $K_s (AgBr) = 7,7 \cdot 10^{-13}$ à $25^\circ C$.

Il y a précipité si la valeur de $Q > K_s (AgBr)$, avec $Q = [Ag^+] \cdot [Br^-]$

$$\Rightarrow [Br^-] > \frac{K_s}{[Ag^+]} \Rightarrow \log [Br^-] > \log K_s - \log [Ag^+] \Rightarrow -\log [Br^-] < -\log K_s + \log [Ag^+]$$

$$\boxed{\Rightarrow pBr < pK_s + \log C_0}$$

Pour une concentration donnée de AgNO_3 : $\text{pBr} < 12,11 + \log 0,05 \Rightarrow \text{pBr} < 10,81$.

Le composé AgBr se précipite à partir de $\text{pBr} < 10,81$ (fig.III.2)

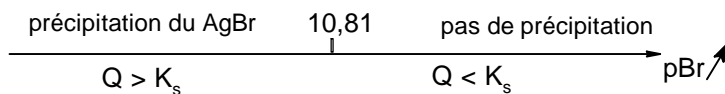
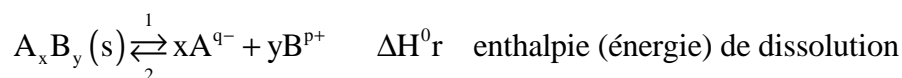


Figure.III.2:Diagramme d'existence de AgBr

III.6.Facteurs influençant la solubilité

a- Influence de la température

On considère la dissolution d'un composé $\text{A}_x\text{B}_y(\text{s})$:



$\Delta H^0_r < 0$: la réaction est exothermique

$\Delta H^0_r > 0$: la réaction est endothermique

A quelques exceptions près la dissolution est endothermique

D'après la loi de Van'tHoff qui permet le calcul de la constante d'équilibre (K_s) à des températures différentes :

$$\boxed{\frac{d \ln K_s}{dT} = \frac{\Delta_r H^0}{RT^2}}$$

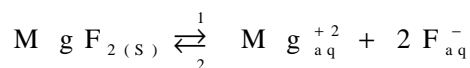
$$\Rightarrow \ln K_s(T_2) - \ln K_s(T_1) = \frac{\Delta_r H^0}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad , R : \text{constante des gaz parfait}$$

- $K_s(T)$ est une fonction croissante avec la température. Par conséquent, la dissolution augmente généralement avec la température.

b- Recul de solubilité par effet d'ion commun

On dit qu'il y a effet d'ions communs quand on dissout un composé ionique A_xB_y dans une solution contenant déjà des ions A^{q-} ou B^{p+} . L'effet d'ions communs diminue la solubilité d'un solide. A titre d'exemple, on étudie la réaction de précipitation du fluorure de magnésium MgF_2 ($K_s = 6,4 \cdot 10^{-9}$) en présence de 0,1 moles de fluorure de sodium NaF poudre . Ainsi la valeur de la solubilité sera comparée à celle obtenue dans l'eau pure.

-Dans un litre d'eau pure, l'équilibre suivant s'établit:



Les concentrations molaires des ions $[\text{Mg}^{+2}]$ et $[\text{F}^-]$ ne sont pas identiques: $[\text{Mg}^{+2}] = s$ et $[\text{F}^-] = 2s$; s se calcule à partir de la relation :

$$K_s = [\text{Mg}^{+2}] \times [\text{F}^-]^2 \Rightarrow K_s = s \times (2s)^2 = 4s^3 = 6,4 \cdot 10^{-9} \Rightarrow s = 1,2 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$$

-En présence de fluorure de sodium (NaF) poudre (Le volume reste le même) : la situation est la suivante:

à l'équilibre on a : $[\text{Mg}^{+2}]_{\text{eq}} = s'$ et $[\text{F}^-]_{\text{eq}} = 2s' + 0,1$

Le produit de solubilité s'écrit alors: $K_s = [\text{Mg}^{+2}] [\text{F}^-]^2 \Rightarrow K_s = s' \times (2s' + 0,1)^2 = 6,4 \cdot 10^{-9}$

(il faut additionner les anions en provenance de chacun des deux composés).

\Rightarrow On peut faire l'hypothèse que $2s'$ est très faible devant 0,1. Et donc on peut alors écrire :

$$K_s = s' \times (0,1)^2 = 6,4 \cdot 10^{-9} \Rightarrow s' = 6,4 \times 10^{-7} \text{ mol/l} \ll s$$

La solubilité du fluorure de magnésium dans le NaF est beaucoup inférieure à sa solubilité dans l'eau pure. L'hypothèse d'approximation est bien vérifiée: $12,8 \times 10^{-7} \text{ mol/l} \ll 0,1 \text{ mol/l}$ et on peut même recalculer le K_s avec s' pour la vérifier. On constate que s' est bien inférieure à s et que la solubilité a diminué dans une solution contenant déjà l'un des ions du composé dissous ; on parlera donc de **recul de solubilité par "effet d'ion commun"**. Ce constat est bien en accord avec le principe de modération de **Le Châtelier**, l'équilibre se déplace dans le sens 2 \Rightarrow vers la formation de $\text{MgF}_{2(s)} \Rightarrow$ la solubilité de $\text{MgF}_{2(s)}$ en présence de NaF diminue.

Remarque : si l'approximation n'est pas vérifiée, il faut résoudre l'équation de deuxième degré afin d'évaluer la valeur exacte de la solubilité.

c. Influence de pH sur la solubilité: On dit que la solubilité est sensible au pH, lorsque l'une des espèces dissoutes dans l'équilibre de solubilité manifeste des propriétés acido-basiques.

Exemple 01:

Expérience: (fig.III.3)

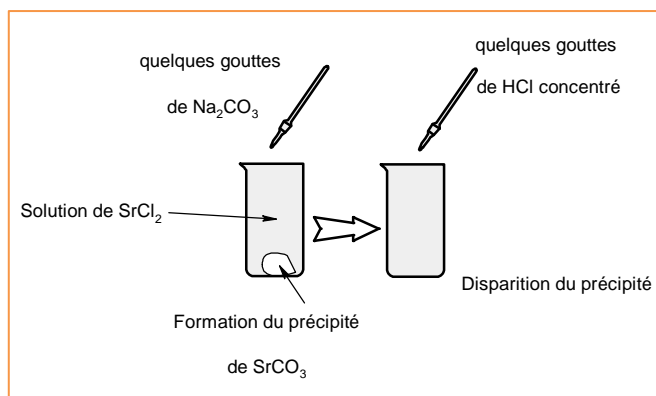
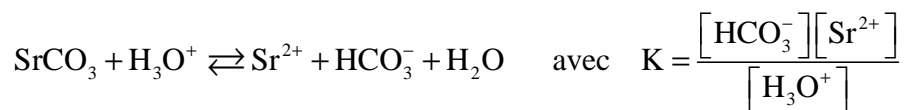
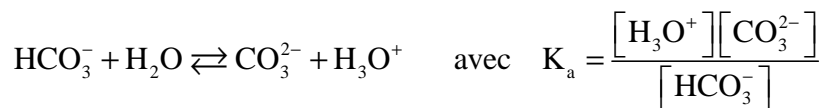


Figure.III.3: Influence de pH sur la solubilité

D'après l'expérience ci-dessus, le carbonate de strontium formé réagit avec l'ion oxonium selon la réaction suivante:



L'ion HCO_3^- formé réagit également avec l'eau selon la réaction acido-basique:



La constante d'équilibre K peut s'exprimer en fonction du K_s et de la constante d'acidité K_a :

$$K = \frac{[\text{HCO}_3^-][\text{Sr}^{2+}]}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \left(\frac{[\text{HCO}_3^-][\text{Sr}^{2+}]}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \right) \left(\frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{CO}_3^{2-}]} \right) = \frac{K_s}{K_a} \quad \text{avec} \quad K_s = [\text{Sr}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}]$$

Avec un excès d'acide fort, on aura une dissolution du précipité (constante d'équilibre $K \gg 1$),

Exemple 02

-Précipitation des ions sous forme des hydroxydes métalliques tel que le $\text{M}(\text{OH})_n$ ($\text{M} \equiv \text{Mg}$, Fe ,...etc). La solubilité de ces composés dépend de la concentration des ions métalliques ainsi que les ions d'hydroxyde. Si on ajoute une base à une solution contenant 0,25 mol/l de chlorure de magnésium à quel pH on atteindra la limite de précipitation de l'hydroxyde de magnésium $\text{Mg}(\text{OH})_2$?

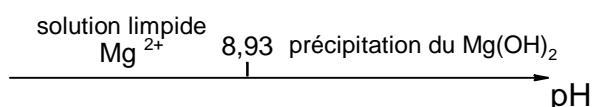
- Lors de l'ajout de la base, le pH de la solution augmente. La limite de précipitation commencera à partir de la valeur du quotient $Q = K_s$.

L'application numérique donne :

$$Q = [\text{Mg}^{+2}] [\text{HO}^-]^2 = K_s \Rightarrow [\text{HO}^-] = \sqrt{\frac{K_s}{[\text{Mg}^{+2}]}}$$

$$\Rightarrow [\text{HO}^-] = \sqrt{\frac{1,8 \cdot 10^{-11}}{0,25}} = 8,48 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l} \Rightarrow \text{pH} = 8,93$$

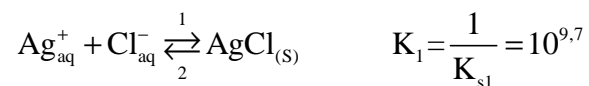
Le diagramme d'existence du précipité est sous la forme:



III.7.Précipitation sélectives

Qu'est-ce qui se passe t'il lorsqu'on verse une solution de nitrate d'argent AgNO_3 dans une solution contenant déjà un mélange de chlorure de sodium et de bromure de sodium ?

-Les réactions possibles sont:



$K_2 > K_1 \Rightarrow$ la deuxième réaction est prépondérante. Le bromure d'argent AgBr précipitera donc en premier ; puis lorsque tous les ions bromure auront quasiment disparu de la solution, on voit l'apparition du précipité de chlorure d'argent AgCl .

Chapitre .IV

Réactions d'oxydoréduction

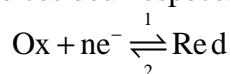
Sommaire

IV.1.Définitions.....	77
a. Oxydant.....	77
b. Réducteur.....	77
c. Une réaction d'oxydoréduction.....	77
d. Nombre d'oxydation (NO)	77
IV.2.Ecriture des réactions d'oxydoréduction.....	79
a. Sans utiliser le nombre d'oxydation.....	79
b. En utilisant le nombre d'oxydation.....	80
c.Equilibrer une réaction d'oxydoréduction en milieu basique.....	80
IV.3.Réalisation pratique des réactions d'oxydoréduction.....	80
IV.3.1.Les cellules galvaniques ou piles.....	81
a.1.Reconnaissance de l'anode , la cathode et de leur polarité.....	82
IV.3.2.Cellule d'électrolyse.....	83
a.1.Reconnaissance de l'anode , la cathode et de leur polarité.....	84
IV.4. Formule de Nernst et potentiel redox standard.....	84
a.1.Formule de Nernst pour une demi-réaction (demi-pile)	84
a.1.1. Domaine de prédominance des espèces Ox-Red.....	85
a.2. Formule de Nernst pour une réaction d'oxydoréduction entre deux couples redox (équivalent à une pile)	86
b. Mesure de potentiel d'électrode.....	87
b.1. Différents types d'électrodes.....	87
b.1.1. Electrode type métal ⁿ⁺ / métal(s) (dite électrode de 1 ^{ère} espèce métallique).....	87
b.1.2.Electrode de référence : Electrode standard à gaz :(dite électrode de 1 ^{ère} espèce à gaz).	88
b.1.3.Electrode type MxAy / M (M: métal) (dite électrode de deuxième espèce).....	88
b.1.4.Electrode métal inerte/couple redox (Electrode de troisième espèce).....	89
c.Potentiel standard d'une électrode.....	89
IV.5. Prévion du sens des réactions d'oxydoréduction.....	91
a.Echelle des couples Ox/Red.....	91
b.Evaluation de la constante d'équilibre K à partir de E ⁰	92
IV.6.Influence du pH.....	94
a.Diagramme de Pourbaix.....	95
IV.7.Influence de la précipitation sur le potentiel standard d'électrode.....	96
IV.8.Influence de la concentration sur le potentiel d'une pile.....	96

V.1. Définitions

- a. **Oxydant** : espèce susceptible de gagner des électrons
 b. **Réducteur** : espèce susceptible de perdre des électrons

La réaction d'échange d'électrons entre ces deux espèces est définie par la demi-équation:



Lorsque la réaction se déroule dans le sens direct (sens 1), on dit qu'il y'a réduction alors lorsque elle se déroule dans le sens indirect (sens 2), on dit qu'il y'a oxydation.



Réduction : gain d'électron(s) ; sens 1 et Oxydation : perte d'électron(s); sens 2

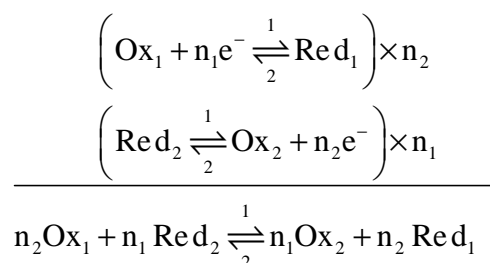
On parle donc de couple oxydant/ réducteur (ou couple redox), qu'on symbolise Ox/Red : exemple ; Ag^+ / Ag

c. **Une réaction d'oxydoréduction** ou "redox" : C'est une réaction d'échange d'électrons entre un donneur (réducteur) et un accepteur (oxydant) d'électron(s).

Exemple : Demi-équation : $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})} + 2 e^- \rightleftharpoons \text{Cu}_{(\text{s})}$; Demi-équation : $\text{Zn}_{(\text{s})} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})} + 2 e^-$

Equation bilan correspondante : $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})} + \text{Zn}_{(\text{s})} \rightleftharpoons \text{Cu}_{(\text{s})} + \text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})}$

Plus généralement, si deux couples redox (1) et (2) échangent respectivement n_1 et n_2 électrons, l'équation caractérisant la réaction globale d'échange d'électrons s'obtient de la façon suivante:



Le dernier équilibre évolue dans les deux sens, mais il combine entre l'oxydant et le réducteur les plus forts pour donner l'oxydant et le réducteur les plus faibles.

d. Nombre d'oxydation (NO)

Le nombre d'oxydation ou degré d'oxydation permet de caractériser l'état d'oxydation d'un élément engagé dans un couple redox. C'est un nombre entier positif, négatif ou nul, représenté en chiffres romains. Pour déterminer le nombre d'oxydation (NO) d'un élément, on applique quelques règles:

- ✓ Le nombre d'oxydation d'un atome isolé neutre ou d'une combinaison neutre formée d'un seul élément est nul. (NO (Ca ; Zn) = 0 , NO (N dans N_2) = 0).
- ✓ Pour un ion simple : le NO est égal à la valeur algébrique de sa charge (NO(Cl^-) = - I).

✓ La somme des nombres d'oxydation de tous les atomes d'une molécule est égale à la charge totale de cette molécule.

Exemples: H_2O : $2 \text{NO}(\text{H}) + \text{NO}(\text{O}) = 0$
 SO_4^{2-} : $\text{NO}(\text{S}) + 4\text{NO}(\text{O}) = -\text{II} \Rightarrow \text{NO}(\text{S}) = \text{VI}$

✓ Le NO du fluor (élément le plus électronégatif) = - I (sauf dans F_2 : NO = 0)

✓ L'oxygène (élément le plus électronégatif après le fluor) a un NO = - II sauf dans des liaisons O-F ou O-O.

Exemples: F_2O : $\text{NO}(\text{F}) = -\text{I}$ et $\text{NO}(\text{O}) = +\text{II}$;
 H_2O_2 : $\text{NO}(\text{H}) = +\text{I}$ et $\text{NO}(\text{O}) = -\text{I}$

Le NO de H: $\text{NO}(\text{H}) = +\text{I}$ sauf dans H_2 ($\text{NO}(\text{H}) = 0$) et dans les hydrures NaH, KH, LiH,
 ($\text{NO}(\text{H}) = -\text{I}$) car Na, K, Li, ... sont des éléments plus électropositif que H.

✓ Pour chaque liaison covalente on attribue tous les électrons de cette liaison à l'atome le plus électronégatif. Le nombre d'oxydation de chaque atome sera égale à la charge fictif qui lui est attribué. (HCl : NO (H) = I et NO (Cl) = - I).

✓ Un élément peut avoir des nombres d'oxydation très différents d'une molécule à l'autre. La figure .IV.1 illustre les états d'oxydation accessibles au chlore.

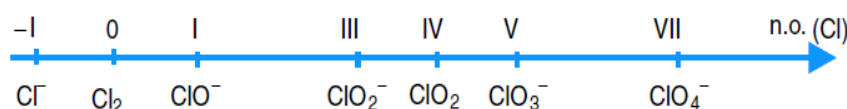


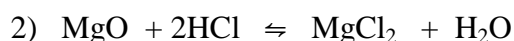
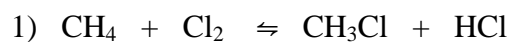
Figure.IV.1: Variation du NO du chlore

Remarque: Si au cours d'une réaction aucun élément ne subit une variation de son nombre d'oxydation, cette réaction n'est pas une réaction d'oxydoréduction.

Exemples d'application

a) Calculer le nombre d'oxydation (x) des éléments soulignés dans les combinaisons suivantes: $\underline{\text{S}}\text{O}_2$, $\underline{\text{N}}\text{O}_3^-$, $\underline{\text{HCl}}\text{O}_4$

b) indiquer si les réactions suivantes appartiennent ou non aux réactions d'oxydoréduction.

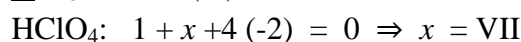
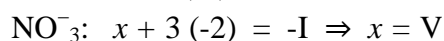
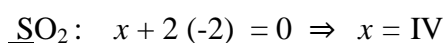


c) Equilibrer la réaction suivante:

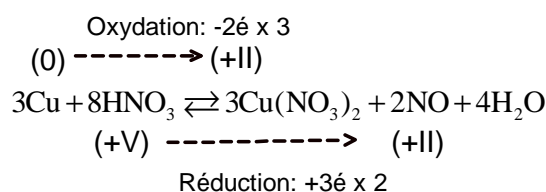


Corrigé:

a)



- b.1) Dans la réaction de chloration du méthane, le carbone est oxydé ($C^{-IV} \rightarrow C^{-II}$) et les deux atomes de chlore sont réduits ($Cl^0 \rightarrow Cl^{-I}$) : Cette réaction est une réaction redox.
- b.2) La deuxième réaction n'est pas une réaction redox, car aucun élément n'est oxydé ou réduit.
- c) L'élément oxydé est le cuivre : ($Cu^0 \rightarrow Cu^{+II}$) et l'élément réduit est l'azote dans NO: ($N^{+V} \rightarrow N^{+II}$). Pour équilibrer la réaction, il faut alors multiplier par 3 la demi-réaction d'oxydation, et par 2 la demi-réaction de réduction. Ensuite, on ajuste de part et d'autre la réaction globale en tenant compte des nombres stœchiométriques. On peut donc écrire :



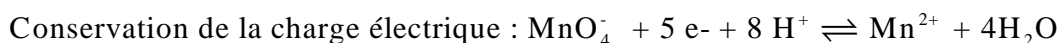
IV.2. Ecriture des réactions d'oxydoréduction

L'équation de Nernst d'un couple redox nécessite de connaître la demi-équation d'oxydoréduction de ce couple, pour cela, deux méthodes peuvent être appliquées pour écrire les demi-équations d'oxydoréductions des couples redox.

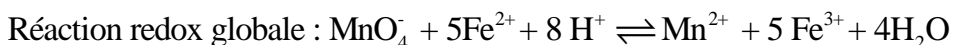
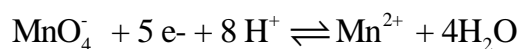
a. Sans utiliser le nombre d'oxydation

- 1) Écrire la demi-équation sous la forme : $Ox + n e^- \rightleftharpoons Red$ (ou bien $Red \rightleftharpoons Ox + n e^-$)
- 2) Assurer la conservation des éléments autres que H et O ;
- 3) Equilibrer l'élément O avec des molécules d'eau (H_2O) puis l'élément H avec des ions $H^+_{(aq)}$;
- 4) Equilibrer les charges avec des électrons.

Exemple pour le couple MnO_4^- / Mn^{2+}



Pour équilibrer une réaction globale d'oxydoréduction entre deux couples il faut écrire les deux demi-réactions puis faire la réaction bilan. Prenant l'exemple pour la réaction entre les deux couples Fe^{3+}/Fe^{2+} et MnO_4^-/Mn^{2+} :



D'après les deux couples $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ et $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$

- Lorsqu'un élément est oxydé, son nombre d'oxydation croît ; celui ci diminue lorsque l'élément est réduit.

Le fer +II est oxydé en fer +III et le Cr (+VI) dans $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ est réduit en Cr (+III)

- Une oxydation correspond à une augmentation du NO.
- Une réduction correspond à une diminution du NO.

b. En utilisant le nombre d'oxydation

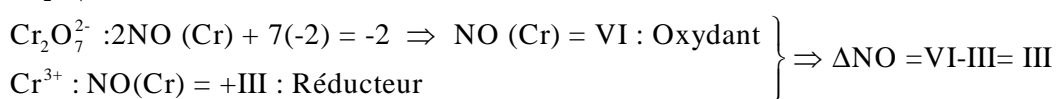
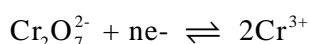
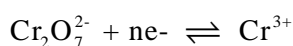
1-Écrire la demi équation électronique $\text{Ox} + n e^- \rightleftharpoons \text{Red}$;

2-Assurer la conservation des éléments autres que H et O;

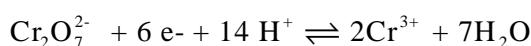
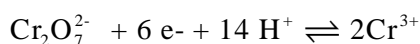
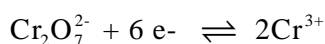
3-Calculer la variation du nombre d'oxydation (NO) et équilibrer le nombre d'électron échangés;

4-Équilibrer les charges avec des ions H^+ (aq) puis les atomes d'oxygène avec des molécules d'eau H_2O .

Exemple du couple $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$



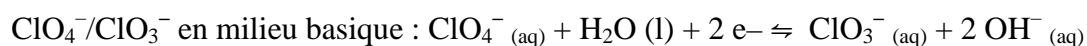
Il y a donc 3 e- échangés par atome de chrome, d'où :



c.Équilibrer une réaction d'oxydoréduction en milieu basique

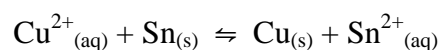
Afin d'obtenir une réaction équilibrée en milieu basique, on procède comme dans le cas précédent. Une fois l'équation bilan obtenue, rajouter autant d'ions HO^- que d'ions H^+ présents dans chaque membre de l'équation-bilan et faire les simplifications en tenant compte que la combinaison d'un ion HO^- et d'un ion H^+ conduit à une molécule d'eau.

Exemple : la réaction équilibrée:



IV.3.Réalisation pratique des réactions d'oxydoréduction

Une réaction redox, par exemple :



peut se faire par deux façons. La première consiste à mettre directement le métal et la solution électrolytique dans une même enceinte, c'est à dire on plonge une lame d'étain $\text{Sn}_{(s)}$ dans une solution électrolytique de sulfate de cuivre ionisée $\text{Cu}_{(aq)}^{2+}, \text{SO}_4^{2-}_{(aq)}$. L'étain se recouvre par une couche de cuivre, et les ions d'étain formés passent directement en solution. On dit que l'étain est oxydé et le cuivre est réduit. Dans ce type de réaction par voie chimique le transfert d'électrons est spontané.

La seconde utilise un dispositif à deux compartiments séparés. Chaque couple (Cu^{2+}/Cu ou Sn^{2+}/Sn) est met dans une demi-cellule à part. Les deux compartiments sont reliés par deux types de conducteurs (pont salin et file électrique). Ce dispositif constitue une cellule électrochimique qui peut fonctionner selon deux modes de fonctionnement:

- Soit comme générateur d'énergie électrique (Cellule galvanique ou pile)
- Soit comme récepteur d'énergie (Cellule d'électrolyse)

IV.3.1. Les cellules galvaniques ou piles : Une pile est un générateur électrochimique qui produit de l'électricité à partir des réactions spontanées d'oxydoréduction.

Schéma d'une pile (figure.IV.2):

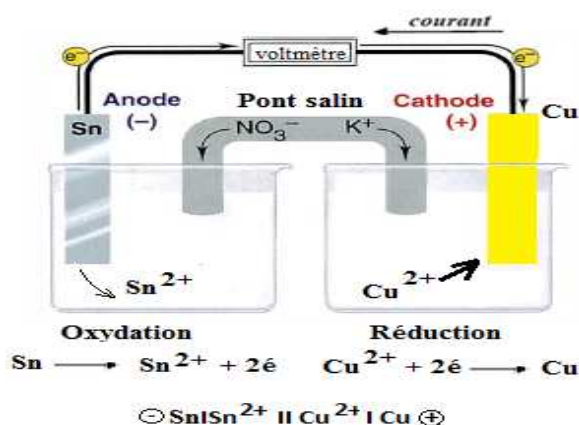


Figure.IV.2: Pile formée de deux compartiments

La pile est constituée de deux électrodes métalliques massives en étain (Sn) et en cuivre (Cu) qui plongent dans deux compartiments séparés contenant respectivement des solutions en ions Sn^{2+} et Cu^{2+} . Les deux parties sont reliées par un pont salin qui assure la conduction ionique et neutralité électrique du système. Le système constitue donc un générateur capable de faire circuler: des électrons de l'anode (-) vers la cathode (+) via un circuit extérieure et donc une circulation de courant électrique dans le sens inverse de la cathode (+) vers l'anode (-).

a.1.Reconnaissance de l'anode , la cathode et de leur polarité✓ **A l'anode (pôle négatif (-))**

On aura une oxydation (perte d'électrons): $\text{Sn} \rightarrow \text{Sn}^{2+} + 2\text{e}^-$ ou les ions Sn^{2+} passent en solution et les 2e^- partent de la lame de Sn via le circuit extérieure. L'électrode de Sn ou se produit l'oxydation est appelée anode.

✓ **A la cathode (pôle positif (+))**

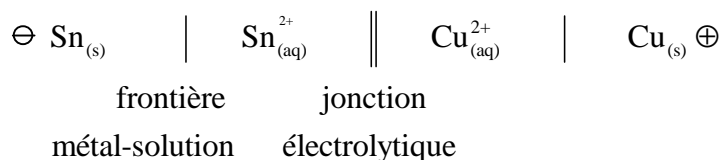
On aura une réduction (gain d'électrons): $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$ ou les ions Cu^{2+} se déposent sur l'électrode sous forme de Cu métallique. L'électrode de Cu, siège d'une réduction, est appelée cathode.

✓ **Réaction d'échange électronique globale entre l'anode et la cathode :**

La combinaison entre les réactions aux deux électrodes nous permet d'écrire la réaction globale : $\text{Sn} + \text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Sn}^{2+} + \text{Cu}$

Après un certains temps opérationnel de la pile , l'électrode d'étain se dissout et subit une diminution de sa masse et la concentration des ions Sn^{2+} augmente. La masse de l'électrode de cuivre augmente et la concentration des ions Cu^{2+} diminue.

✓ La pile a pour schéma conventionnel :



Remarque: on peut utiliser $||$ ou $⋮$

Exemple d'application:

1-Décrire la cellule électrochimique ci-dessous (figure.IV.3) en précisant les demi-réactions redox ainsi que la réaction globale.

2-Indiquer le sens du courant , des électrons et des ions dans le pont salin

3-Donner le schéma conventionnel de la pile

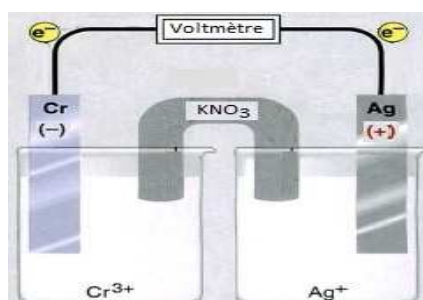
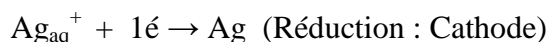


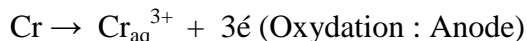
Figure.IV.3:Pile Cr-Ag

Corrigé

1- L'électrode d'argent est positive donc un ion d'argent capte un seule électron:



-Le chrome est en pole négatif donc la demi-réaction libère des électrons:

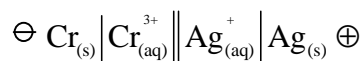


-La réaction globale: $3\text{Ag}_{\text{aq}}^+ + \text{Cr} \rightarrow 3\text{Ag} + \text{Cr}_{\text{aq}}^{3+}$

2- Les électrons libérés par l'électrode du chrome (négative) sont captés par l'électrode d'argent (positive). Le courant circule dans le sens inverse des électrons.

-Les ions de potassium remplacent les ions d'argent déposés au niveau de la cathode et les ions nitrates s'orientent vers le compartiment anodique pour neutraliser les cations du chrome.

3- Le schéma conventionnel de cette pile:

**IV.3.2. Cellule d'électrolyse**

Le fonctionnement de la cellule est inversé par rapport au cas précédent. En effet, une source de tension est insérée au circuit extérieur pour établir une situation inverse à la pile galvanique. Par conséquent, la polarité des électrodes est inversée. Il se produit alors un transfert forcé d'électrons entre un réducteur et un oxydant. Une telle réaction est appelée une électrolyse. L'électrolyse donc est une réaction d'oxydoréduction qui peut être forcée si le système électrochimique est traversé par un courant électrique imposé par un générateur qui fournit une tension suffisamment élevée ou une force électromotrice externe, en opposition avec celle de la pile, et plus grande qu'elle. La figure.IV.4 donne le schéma détaillé d'une cellule d'électrolyse.

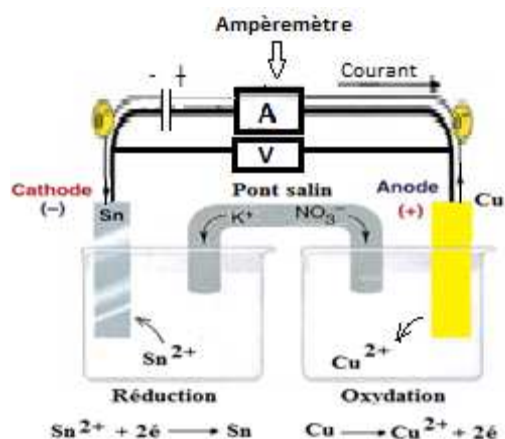
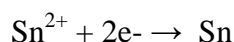


Figure.IV.4: Cellule d'électrolyse

a.1.Reconnaissance de l'anode , la cathode et de leur polarité**✓ A la cathode (pôle négatif (-))**

On aura une réduction des ions de l'étain (gains d'électrons):



pour former une couche métallique d'étain. L'électrode d'étain où se produit une réduction est appelée cathode.

✓ A l'anode (pôle positif (+))

On aura une oxydation du cuivre (perte d'électrons):



Les électrons partent de l'électrode de cuivre via le circuit métallique extérieur et les ions Cu^{2+} passent en solution. L'électrode de cuivre, siège d'une oxydation, est appelée anode.

✓ Bilan sur l'électrolyseur

La combinaison entre les réactions aux deux électrodes nous permet d'écrire la réaction globale: $\text{Sn}^{2+} + \text{Cu} \rightarrow \text{Sn} + \text{Cu}^{2+}$

Remarque importante : L'anode et la cathode sont définies d'après la nature de la réaction qui s'y produit et non selon le signe de leur polarité (tableau.IV.1)

Tableau.IV.1: Comparaison entre une pile et un électrolyseur

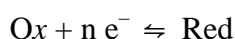
	Pile	Electrolyseur
Anode	Oxydation (pole négatif -)	Oxydation (pole positif +)
Cathode	Réduction(pole positif +)	Réduction (pole négatif -)

La quantité d'électricité Q maximale débitée dans une pile ou électrolyseur = $n(e^-)_{\text{échangé}} \cdot F$, avec $n(e^-)$: quantité d'électron échangé et F constante de faraday = $96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$

Q est encore exprimée par $Q = I \cdot \Delta t$ (I: intensité du courant pendant la durée Δt en seconde).

IV.4. Formule de Nernst et potentiel redox standard**a.1.Formule de Nernst pour une demi-réaction (demi-pile)**

Considérons le couple Ox/Red dont l'équilibre redox est le suivant:



La formule de Nernst permet de calculer le potentiel redox de ce couple:

$$E_{(\text{Ox}/\text{Red})} = E_{(\text{Ox}/\text{Red})}^0 - \frac{RT}{nF} \ln Q = E_{(\text{Ox}/\text{Red})}^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Red}}}{a_{\text{Ox}}}$$

$$\Rightarrow E_{(\text{Ox}/\text{Red})} = E_{(\text{Ox}/\text{Red})}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}} = E_{(\text{Ox}/\text{Red})}^0 + \frac{2,3RT}{nF} \log \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}}$$

F est la constante de Faraday ($F = 1 \text{ Faraday} \approx 96\,500 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$)

R désigne la constante des gaz parfaits ($R = 8,31 \text{ J}/(\text{K}\cdot\text{mol})$)

T est la température ambiante en Kelvin (K). A $T = 25^\circ\text{C}$ (298K) le calcul fournit:

$$\frac{2,3RT}{F} = 0,059 \text{ V}$$

$E_{(\text{Ox}/\text{Red})}$ est le potentiel d'oxydoréduction ou potentiel d'électrode.

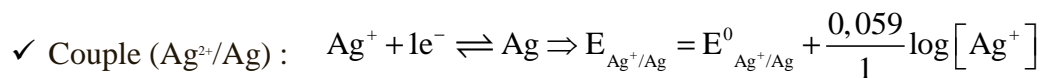
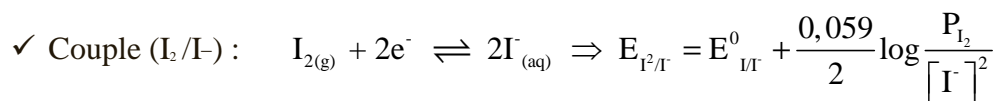
$E^0_{(\text{Ox}/\text{Red})}$ est le potentiel standard relatif au couple considéré (Ox/Réd). Il s'agit d'une constante fournie par les tables thermodynamiques.

n est le nombre d'électron mis en jeu dans la demi-équation redox.

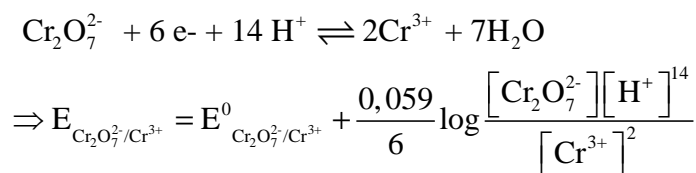
a_i est l'activité de l'espèce considérée.

Remarque : L'activité d'une espèce chimique diluée en solution est égale à sa concentration exprimée en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$; l'activité d'un gaz supposé parfait est égale à sa pression exprimée en bar ; l'activité d'un solide ou d'un liquide seule dans sa phase est égale à 1.

Exemples de potentiel d'électrode:



✓ Couple ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$):



a.1.1. Domaine de prédominance des espèces Ox-Red

Soit la demi réaction d'oxydoréduction: $\text{Ox} + n\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Red}$

L'équation de Nernst correspondante : $E_{\text{Ox}/\text{Red}} = E^0_{\text{Ox}/\text{Red}} + \frac{0,059}{n} \log \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}}$

Si on assimile les activités aux concentrations on obtient: $E_{\text{Ox}/\text{Red}} = E^0_{\text{Ox}/\text{Red}} + \frac{0,059}{n} \text{Log} \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]}$

On peut ainsi définir les domaines de prédominance:

- **de l'oxydant:** $\frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]} > 1 \Rightarrow \text{Log} \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]} > 0 \Rightarrow E_{\text{Ox}/\text{Red}} > E^0_{\text{Ox}/\text{Red}}$

- **du réducteur:** $\frac{[Ox]}{[Red]} < 1 \Rightarrow \text{Log} \frac{[Ox]}{[Red]} < 0 \Rightarrow E_{Ox/Red} < E_{Ox/Red}^0$

La figure .IV.5 montre les différents intervalles pour les espèces Ox-Red

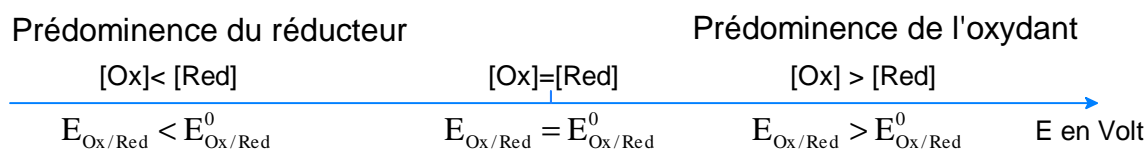
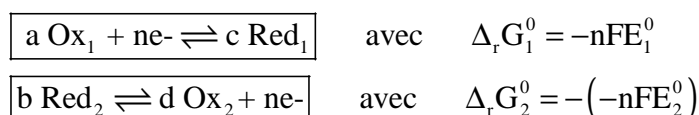


Figure.IV.5: Domaine de prédominance des espèces Ox-Red

a.2. Formule de Nernst pour une réaction d'oxydoréduction entre deux couples redox (équivalent à une pile)

Considérons une pile formée de deux couples Ox_1/Red_1 et Ox_2/Red_2 dont les équilibres redox sont:



Avec $\Delta_r G_1^0$ et $\Delta_r G_2^0$ sont les enthalpies libres standard qui correspondent aux deux couples.

Le bilan de la pile s'écrit : $\boxed{a Ox_1 + b Red_2 \rightleftharpoons c Red_1 + d Ox_2}$

Et donc l'enthalpie libre standard de la réaction globale s'écrit:

$$\Delta_r G^0 = \Delta_r G_1^0 + \Delta_r G_2^0 = -nF(E_1^0 - E_2^0)$$

L'enthalpie libre de la réaction est définie par: $\Delta_r G = \Delta_r G^0 + RT \ln Q$

Dont Q est le quotient de la réaction globale s'écrit: $Q = \frac{a_{Ox_2}^d \cdot a_{Red_1}^c}{a_{Ox_1}^a \cdot a_{Red_2}^b}$, $\Delta_r G = -nF\Delta E$ et

$$\Delta_r G^0 = -nF(E_1^0 - E_2^0) = -nF\Delta E^0$$

En injectant les termes $\Delta_r G^0$ et Q dans l'équation de l'enthalpie libre de la réaction:

$$\Rightarrow -nF\Delta E = -nF\Delta E^0 + RT \ln \frac{a_{Ox_2}^d \cdot a_{Red_1}^c}{a_{Ox_1}^a \cdot a_{Red_2}^b} \Rightarrow \Delta E = \Delta E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Ox_2}^d \cdot a_{Red_1}^c}{a_{Ox_1}^a \cdot a_{Red_2}^b}$$

En divisant les deux membres par -nF, il vient:

$$\Delta E = \Delta E^0 + \frac{2,3RT}{nF} \log \frac{a_{\text{Ox}_1}^a \cdot a_{\text{Red}_2}^b}{a_{\text{Ox}_2}^d \cdot a_{\text{Red}_1}^c} \quad \text{avec} \quad \frac{2,3RT}{F} \approx 0,06$$

$$\text{Soit } \Delta E = E_C - E_A = E^{(+)} - E^{(-)} = E_1 - E_2 = (E_1^0 - E_2^0) + \frac{0,06}{n} \log \frac{[\text{Ox}_1]^a \cdot [\text{Red}_2]^b}{[\text{Ox}_2]^d \cdot [\text{Red}_1]^c}$$

Le potentiel d'oxydoréduction relatif à la réaction globale s'écrit :

$$\Delta E = \Delta E^0 + \frac{0,06}{n} \log \frac{[\text{Ox}_1]^a \cdot [\text{Red}_2]^b}{[\text{Ox}_2]^d \cdot [\text{Red}_1]^c} \quad \text{avec} \quad E_1 > E_2$$

Avec :

E^+ est le pôle positif (la cathode) et E^- est le pôle négatif (l'anode).

$\Delta E = E^{(+)} - E^{(-)} = E_C - E_A = E_1 - E_2$: est la fem de la pile.

$\Delta E^0 = E_1^0 - E_2^0$: est la différence des deux potentiels standards des électrodes de la pile.

b. Mesure de potentiel d'électrode

Pour mesurer un potentiel d'une électrode liée à un couple Ox/Red, il faut concevoir une pile électrochimique comportant une électrode de référence dont le potentiel est connu et constant et l'électrode considérée. La ddp (différence de potentiel ou fem : force électromotrice) est mesurée à l'aide d'un voltmètre à haute impédance. Si on peut négliger les potentiels de jonction, la ddp est égale à la différence des potentiels de l'électrode de référence et l'électrode considérée: $\text{ddp} = \text{fem} = \Delta E = E_{\text{cathode}} - E_{\text{anode}}$. L'électrode de référence est l'électrode à hydrogène qui peut jouer le rôle de l'oxydant (cathode) ou de réducteur (anode).

b.1. Différents types d'électrodes

b.1.1. Electrode type métal n^+ / métal(s) (dite électrode de 1^{ère} espèce métallique)

Dans ce type d'électrode le métal est immergé partiellement dans une solution contenant un sel de ce métal (figure.IV.6).

Exemple: $\text{Cu}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Cu}$

A $T = 298\text{K}$, le potentiel du couple : $E_{(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})} = E_{(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})}^0 + \frac{0,06}{2} \log [\text{Cu}^{2+}]$



Figure.IV.6:Couple Ox/Red:Cu²⁺/Cu

b.1.2. Electrode de référence : Electrode standard à gaz :(dite électrode de 1^{ère} espèce à gaz)

Exemple de l'électrode standard à hydrogène (E.S.H):

- Cette électrode met en jeu le couple $H^+/H_2(g)$ dans les conditions standards ($[H^+]=1M$, $P_{H_2}=1bar$) (figure.IV.7).

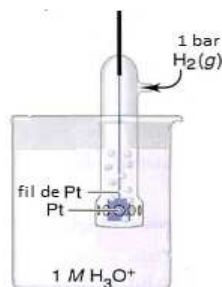


Figure.IV.7:Electrode standard à hydrogène (E.S.H) :

La demi réaction d'oxydoréduction correspondante s'écrit: $2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2$

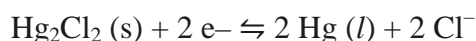
A $T = 298K$,le potentiel : $E_{H^+/H_2} = E^0_{H^+/H_2} + \frac{0,06}{2} \text{Log} \frac{[H^+]^2}{P_{H_2}}$

Dans les conditions standards: $E^0_{H^+/H_2} = 0 V \Rightarrow E_{H^+/H_2} = 0 V$

Le fil de platine qui est chimiquement inerte assure le transfert électronique.

b.1.3. Electrode type M_xA_y / M (M: métal) (dite électrode de deuxième espèce)

Exemple : Electrode au calomel Hg_2Cl_2 : est une électrode de référence très stable. Elle met en jeu le couple $Hg_2Cl_2(s) / Hg(l)$, (figure.IV.8).



Le calomel Hg_2Cl_2 étant solide et le mercure Hg est un liquide pur. La formule de Nernst relative à cette électrode vient du raisonnement suivant :

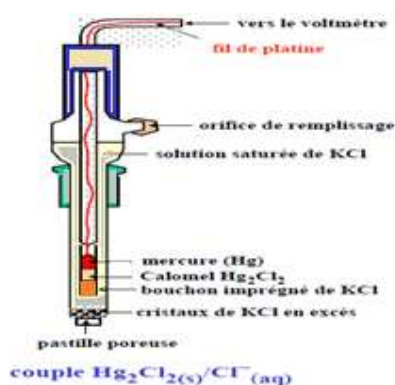
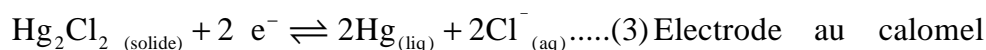
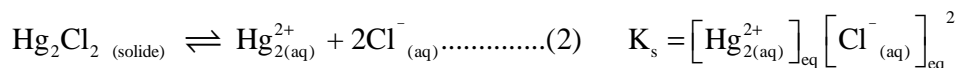
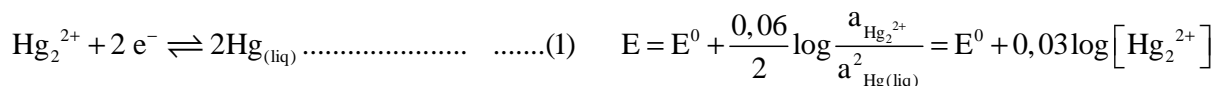


Figure.IV.8:électrode de 2^{ème} espèce



$$\Rightarrow E_{\text{cal}} = E_{\text{cal}}^0 + \frac{0,06}{2} \log \frac{a_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2 (\text{solide})}}{a_{\text{Hg}(\text{liq})}^2 a_{\text{Cl}^-_{(\text{aq})}}^2} = E_{\text{cal}}^0 + 0,03 \log \frac{1}{[\text{Cl}^-_{(\text{aq})}]^2}$$

Le E_{cal}^0 est déterminé à partir des enthalpies standards des trois réactions:

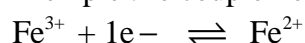
$$\left. \begin{array}{l} \text{Eq(1)} \dots\dots\dots \Delta_r G_1^0 \\ \text{Eq(2)} \dots\dots\dots \Delta_r G_2^0 \\ \text{Eq(3)} \dots\dots\dots \Delta_r G_3^0 \end{array} \right\} \Rightarrow \Delta_r G_3^0 = \Delta_r G_1^0 + \Delta_r G_2^0 \Rightarrow -2FE_{\text{cal}}^0 = -2FE^0 - RT \log K_s$$

$$\Rightarrow E_{\text{cal}}^0 = E^0 + \frac{RT}{2F} \log K_s = E^0 + 0,03 \log K_s = 0,28\text{V}$$

b.1.4. Electrode métal inerte/couple redox (Electrode de troisième espèce)

Elle est constituée d'un métal chimiquement inerte (platine) trempant dans une solution contenant à la fois la forme oxydée et la forme réduite d'un couple redox : Pt/Ox.Red (figure.IV.9).

Exemple : Le couple $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$



Le potentiel est imposé par le couple $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$ et prend à 25°C la forme:

$$E_{(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})} = E_{(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})}^0 + \frac{0,06}{1} \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

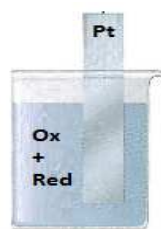


Figure.IV.9: Electrode de 3^{ème} espèce

c. Potentiel standard d'une électrode : Dans les conditions standard suivantes:

- ✓ Concentration des espèces chimique en solution: $C = 1 \text{ mol/L}$.
- ✓ Pression des espèces gazeuses: $P_i = 1 \text{ bar}$.

le potentiel redox standard d'une demi-pile est mesuré à l'aide de l'électrode standard à hydrogène (ESH). Les potentiels standards sont désignés par E°

La figure.IV.10, donne un exemple de mesure du potentiel standard concernant le couple Zn^{2+}/Zn

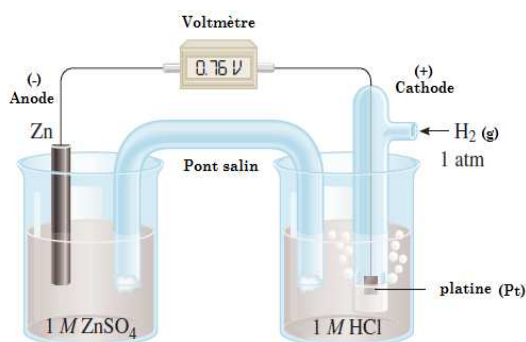


Figure.IV.10: Mesure du potentiel standard du couple Zn^{2+}/Zn

➤ Demi - pile à hydrogène : $2H^+_{(aq)} + 2e^- \rightarrow H_{2(g)}$ et par convention : $E^\circ_{H^+/H_2} = 0 V$

➤ Demi - pile opposée : $Zn_{(s)} \rightarrow Zn^{2+}_{(aq)} + 2e^-$ (électrode 1^{ère} type) (Oxydation)

➤ Bilan global : $Zn_{(s)} + 2H^+_{(aq)} \rightarrow H_{2(g)} + Zn^{2+}_{(aq)}$

à la température $25^\circ C$ on 'a:

$$\text{La fem: } \Delta E^0 = E_{\text{cathode}} - E_{\text{anode}} = \left(E^\circ_{H^+/H_2} + \frac{0,06}{2} \log \frac{[H^+]^2}{p_{H_2}} \right) - \left(E^\circ_{Zn^{2+}/Zn} + \frac{0,06}{2} \log [Zn^{2+}] \right)$$

$$\Rightarrow \text{fem} = \Delta E^0 = -E^\circ_{Zn^{2+}/Zn} = + 0,76V \Rightarrow E^\circ_{Zn^{2+}/Zn} = - 0,76V$$

La figure.IV.11, donne un deuxième exemple de mesure du potentiel standard du couple Cu^{2+}/Cu

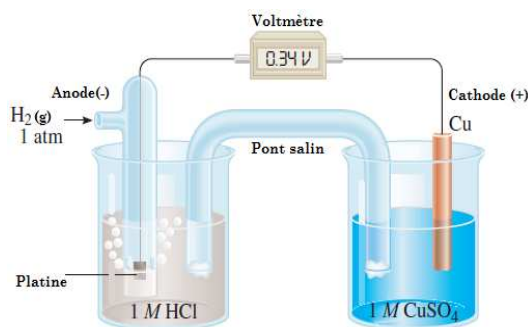


Figure.IV.11: Mesure du potentiel standard du couple Cu^{2+}/Cu

➤ Demi - pile à hydrogène : $H_{2(g)} \rightarrow 2H^+_{(aq)} + 2e^-$ (Oxydation)

➤ Demi - pile du cuivre : $Cu^{2+}_{(aq)} + 2e^- \rightarrow Cu_{(s)}$ (Réduction)

➤ Bilan global : $H_{2(g)} + Cu^{2+}_{(aq)} \rightarrow Cu_{(s)} + 2H^+_{(aq)}$

à la température 25°C on 'a:

$$\text{La fem: } \Delta E^0 = E_{\text{cathode}} - E_{\text{anode}} = \left(E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 + \frac{0,06}{2} \log [\text{Cu}^{2+}] \right) - \left(E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0 + \frac{0,06}{2} \log \frac{[\text{H}^+]^2}{P_{\text{H}_2}} \right)$$

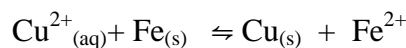
$$\Rightarrow \text{fem} = \Delta E^0 = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = + 0,34\text{V}$$

IV.5. Prédiction du sens des réactions d'oxydoréduction

a.Echelle des couples Ox/Red

Pour prévoir le sens des réactions d'oxydoréduction, les couples redox ont été classés d'après leur pouvoir oxydant ou réducteur sur une échelle de potentiels standard. Sur cette échelle, la forme oxydée est affichée à gauche et la forme réduite à droite (figure.IV.12). La réaction spontanée a alors lieu entre l'oxydant le plus fort et le réducteur le plus fort pour donner le l'oxydant le plus faible et le réducteur le plus faible. Prenant l'exemple des couples : $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}_{(s)}$ et $E_{(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})}^0 > E_{(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe})}^0$ $\text{Fe}^{2+}/\text{Cu}_{(s)}$ avec

En plaçant les valeurs des potentiels standard des couples considérés sur un axe de potentiel. Nous pouvons prévoir en utilisant la règle du gamma (8) (figure.IV.13). que la réaction peut avoir lieu entre l'ion cuivre Cu^{2+} et le fer ($\text{Fe}_{(s)}$) pour donner le cuivre métallique ($\text{Cu}_{(s)}$) et le fer sous forme ionique (Fe^{2+}) selon la réaction :



↑ Pouvoir oxydant	Couple redox	E°(volts)	↓ Pouvoir réducteur
	$\text{F}_2(g) + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{F}^-(aq)$	+2.87	
	$\text{Cl}_2(g) + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{Cl}^-(aq)$	+1.36	
	$\text{MnO}_2(s) + 4\text{H}^+(aq) + 2e^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+}(aq) + 2\text{H}_2\text{O}(l)$	+1.23	
	$\text{NO}_3^-(aq) + 4\text{H}^+(aq) + 3e^- \rightleftharpoons \text{NO}(g) + 2\text{H}_2\text{O}(l)$	+0.96	
	$\text{Ag}^+(aq) + e^- \rightleftharpoons \text{Ag}(s)$	+0.80	
	$\text{Fe}^{3+}(aq) + e^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}(aq)$	+0.77	
	$\text{O}_2(g) + 2\text{H}_2\text{O}(l) + 4e^- \rightleftharpoons 4\text{OH}^-(aq)$	+0.40	
	$\text{Cu}^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons \text{Cu}(s)$	+0.34	
	$2\text{H}^+(aq) + 2e^- \rightleftharpoons \text{H}_2(g)$	0.00	
	$\text{N}_2(g) + 5\text{H}^+(aq) + 4e^- \rightleftharpoons \text{N}_2\text{H}_5^+(aq)$	-0.23	
	$\text{Fe}^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons \text{Fe}(s)$	-0.44	
	$\text{Zn}^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons \text{Zn}(s)$	-0.76	
	$2\text{H}_2\text{O}(l) + 2e^- \rightleftharpoons \text{H}_2(g) + 2\text{OH}^-(aq)$	-0.83	
	$\text{Na}^+(aq) + e^- \rightleftharpoons \text{Na}(s)$	-2.71	
	$\text{Li}^+(aq) + e^- \rightleftharpoons \text{Li}(s)$	-3.05	

Figure.IV.12: Quelques couples redox avec leurs potentiels standards

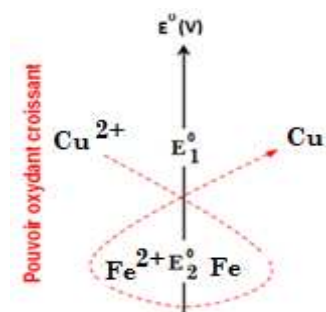


Figure.IV.13: Règle de gamma

Remarque:

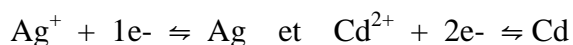
Il est commode dans le cas où les potentiels standard des couples redox sont très proches, de comparer les potentiels d'oxydoréduction (E_1 et E_2) pour s'assurer du résultat.

Exemple d'application: considérons la réaction entre les deux couples: Ag^+/Ag et Cd^{2+}/Cd : Ecrire la demi-réaction de chaque couple, utiliser la règle de gamma pour désigner l'oxydant et le réducteur et écrire la réaction globale.

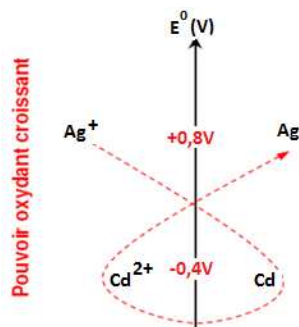
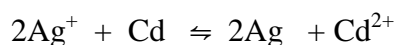
Données: Ag^+/Ag : $E^0 = 0,8 \text{ V}$ et Cd^{2+}/Cd : $E^0 = -0,4 \text{ V}$

Corrigé:

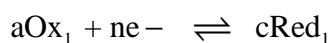
Ecriture des demi-réactions redox:



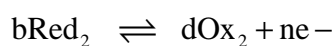
D'après la règle de gamma (figure.IV.14) l'ion Ag^+ va être réduit en Ag et l'élément Cd est oxydé en Cd^{2+} pour enfin réaliser la réaction globale suivantes:

Figure. IV.14: Règle de gamma pour les couples: Ag^+/Ag et Cd^{2+}/Cd **b.Evaluation de la constante d'équilibre K à partir de E^0**

Considérons les deux équilibres redox suivants:



$$\Delta_r G_1^0 = -nFE_1^0$$



$$\Delta_r G_2^0 = -(-nFE_2^0)$$

La réaction globale s'écrit:

$$aOx_1 + bRed_2 \rightleftharpoons cRed_1 + dOx_2 \quad \Delta_r G^0 = \Delta_r G_1^0 + \Delta_r G_2^0 = -nF(E_1^0 - E_2^0)$$

$$\Rightarrow \Delta_r G^0 = -nF(E_1^0 - E_2^0) = -RT \ln K_{\text{éq}} \Rightarrow (E_1^0 - E_2^0) = \frac{RT}{nF} \ln K_{\text{éq}} = \frac{0,06}{n} \text{Log} K_{\text{éq}}$$

$$K_{\text{éq}} = 10^{\frac{n}{0,06}(E_1^0 - E_2^0)} \quad \text{avec} \quad E_1^0 > E_2^0$$

Ou bien on sait qu'à l'équilibre le potentiel des deux couples redox est le même $E_1 = E_2$
C'est-à-dire à partir :

$$E_1 = E_1^0 + \frac{0,06}{n} \log \frac{a_{Ox_1}^a}{a_{Red_1}^c} \quad \text{et} \quad E_2 = E_2^0 + \frac{0,06}{n} \log \frac{a_{Ox_2}^d}{a_{Red_2}^b}$$

$$E_1 = E_2 \Rightarrow E_1^0 + \frac{0,06}{n} \log \frac{a_{Ox_1}^a}{a_{Red_1}^c} = E_2^0 + \frac{0,06}{n} \log \frac{a_{Ox_2}^d}{a_{Red_2}^b}$$

$$\Rightarrow \frac{n}{0,06} (E_1^0 - E_2^0) = \left(\log \frac{a_{Ox_2}^d}{a_{Red_2}^b} \right) - \left(\log \frac{a_{Ox_1}^a}{a_{Red_1}^c} \right) = \log \frac{a_{Ox_2}^d a_{Red_1}^c}{a_{Ox_1}^a a_{Red_2}^b} = \log K_{\text{éq}}$$

$$\Rightarrow K_{\text{éq}} = 10^{\frac{n}{0,06}(E_1^0 - E_2^0)} \quad \text{à} \quad 25^\circ\text{C} \quad \text{et} \quad K_{\text{éq}} = \frac{a_{Ox_2}^d a_{Red_1}^c}{a_{Ox_1}^a a_{Red_2}^b}$$

avec n: le nombre d'électron échangé au cours de la réaction.

Exemple d'application: Ecrire les demi-réactions des deux couples $\text{Sn}^{4+} / \text{Sn}^{2+}$ et $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$ et calculer la constante d'équilibre K de la réaction globale.

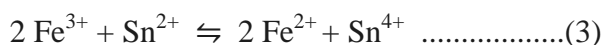
Données: $E_{(\text{Sn}^{4+} / \text{Sn}^{2+})}^0 = E_1^0 = 0,15 \text{ V}$; $E_{(\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+})}^0 = E_2^0 = 0,77 \text{ V}$.

Corrigé :

Les demi-réactions de chaque couple:



Compte tenu des valeurs des potentiels standard ($E_1^0 < E_2^0$) des couples présents, les ions Sn^{2+} sont oxydés par les ions Fe^{3+} selon l'équation:

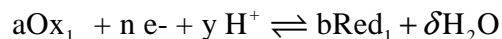


La constante d'équilibre : $K_{\text{éq}} = 10^{\frac{n}{0,06}(E_2^0 - E_1^0)} = 10^{\frac{2}{0,06}(0,77 - 0,15)} = 4,64 \cdot 10^{20} \gg 10^4$

\Rightarrow La réaction est totale ou quantitative dans le sens directe.

IV.7. Influence du pH

Lorsque la demi-équation d'oxydoréduction fait intervenir des ions oxonium, c'est à dire que le potentiel de l'électrode considérée est dépendant au pH du milieu; on définit alors à chaque pH un potentiel standard apparent E^0' . Ainsi pour une demi réaction redox sous la forme:



Le potentiel d'oxydoréduction du couple Ox_1/Red_1 s'écrit:

$$E_{(\text{Ox}_1/\text{Red}_1)} = E_{(\text{Ox}_1/\text{Red}_1)}^0 + \frac{RT}{nF} \log \frac{[\text{Ox}_1]^a [\text{H}^+]^y}{[\text{red}_1]^b}$$

$$\text{à } 25 \text{ °C: } E_{(\text{Ox}_1/\text{Red}_1)} = E_{(\text{Ox}_1/\text{Red}_1)}^0 + \frac{0,06}{n} \log \frac{[\text{Ox}_1]^a [\text{H}^+]^y}{[\text{red}_1]^b}$$

$$E_{(\text{Ox}_1/\text{Red}_1)} = E_{(\text{Ox}_1/\text{Red}_1)}^0 + \frac{0,06y}{n} \log [\text{H}^+] + \frac{0,06}{n} \log \frac{[\text{Ox}_1]^a}{[\text{red}_1]^b}$$

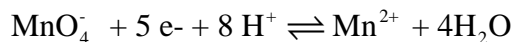
$$\Rightarrow E_{(\text{Ox}_1/\text{Red}_1)} = E_{(\text{Ox}_1/\text{Red}_1)}^0 - \frac{0,06y}{n} \text{pH} + \frac{0,06}{n} \log \frac{[\text{Ox}_1]^a}{[\text{red}_1]^b}$$

$$E_{(\text{Ox}_1/\text{Red}_1)} = E_{(\text{Ox}_1/\text{Red}_1)}^0 + \frac{0,06}{n} \log \frac{[\text{Ox}_1]^a}{[\text{red}_1]^b}$$

Avec $E_{(\text{Ox}_1/\text{Red}_1)}^0' = E_{(\text{Ox}_1/\text{Red}_1)}^0 - \frac{0,06y}{n} \text{pH}$ est le potentiel standard apparent du couple Ox_1/Red_1

Exemple d'application: soit le couple oxydant/réducteur $\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$ ($E^0 = 1,5\text{V}$), écrire la demi-équation d'oxydoréduction correspondante et donner la relation du potentiel standard apparent. Tracer le diagramme de Pourbaix ($E = f(\text{pH})$).

Corrigé:



$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \log \frac{[\text{Ox}]}{[\text{red}]} = E^0 + \frac{0,06}{5} \log \frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]}$$

$$E = E^0 + \frac{0,06 \cdot 8}{5} \log [\text{H}^+] + 0,012 \log \frac{[\text{MnO}_4^-]}{[\text{Mn}^{2+}]} = E^0 - 0,096 \text{pH} + 0,012 \log \frac{[\text{MnO}_4^-]}{[\text{Mn}^{2+}]}$$

E^0 : est le potentiel standard du couple redox : $\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$

$E^0' = E^0 - 0,096 \text{pH}$: est le potentiel standard apparent évolue en fonction du pH.

Le tableau.IV.2 ci-dessous donne les valeurs du pH et le potentiel standard apparent.

Tableau.IV.2: Valeurs du pH et E^0

pH	E^0 (V)
0	1,5
1	1,4
2	1,31

- ✓ Du fait du rôle oxydant des ions H^+ , on observe généralement une diminution du pouvoir oxydant lorsque le pH augmente. Le potentiel redox est donc une fonction décroissante du pH.

a. Diagramme de Pourbaix

On trace le diagramme de Pourbaix pour le couple redox précédent (MnO_4^- / Mn^{2+}) et pour

$$[MnO_4^-] = [Mn^{2+}] \Rightarrow E = E^0 = E^0 - 0,096pH$$

Le tracé de la droite fait apparaître des frontières étendues séparant les deux espèces Mn^{2+} et MnO_4^- , (figure.IV.15).

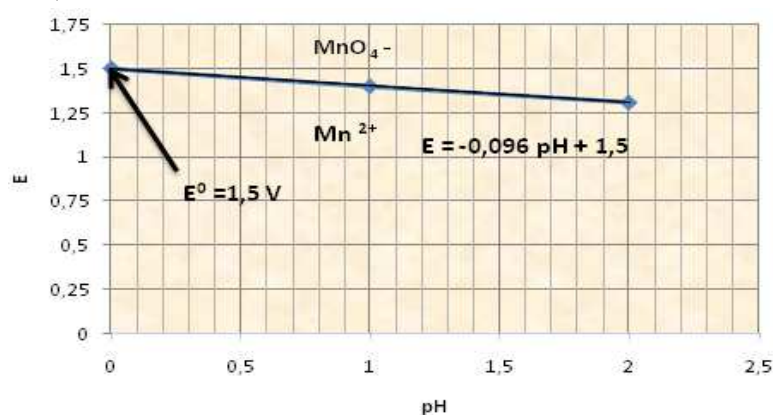


Figure.IV.15: Diagramme de pourbaix pour le couple MnO_4^- / Mn^{2+}

On voit clairement prédominance de la forme MnO_4^- au-dessus de la droite et en dessous la forme Mn^{2+} prédomine et sur la droite $[MnO_4^-] = [Mn^{2+}]$.

Remarque: Dans certains cas, l'influence du pH n'est pas apparente. Prenons l'exemple du couple : $Fe_{aq}^{+3} / Fe_{aq}^{+2}$. L'application de l'équation de Nernst donne :

$$E_{(Fe^{+3}/Fe^{+2})} = 0,77 + 0,06 \log \frac{[Fe^{+3}]}{[Fe^{+2}]}$$

Les espèces Fe_{aq}^{+3} et Fe_{aq}^{+2} n'étant stables que dans certain domaine de pH. En effet, à partir d'une certaine valeur de pH, il convient de prendre en considération les nouvelles espèces formées ($Fe(OH)_3$ et/ou $Fe(OH)_2$) dans la relation du potentiel.

IV.8. Influence de la précipitation sur le potentiel standard d'électrode

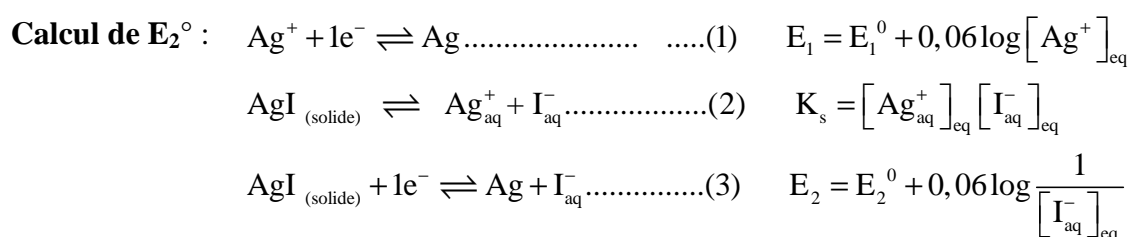
Dans cette section nous allons étudier l'impacte de la précipitation sur les potentiels standards et par conséquent le pouvoir oxydant ou réducteur d'un couple donné.

Exemple d'application

On considère une solution contenant des ions Ag^+ dans laquelle est plongée une barre d'argent (Ag). On donne : $E_1^\circ (\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,80 \text{ V}$. L'ajout des ions I^- à cette solution va provoquer la précipitation du solide AgI. Déterminer le potentiel standard E_2° du nouveau couple AgI/Ag.

Donnée: $\text{p}K_s (\text{AgI}) = 16,2$

Corrigé



A l'équilibre, il y a un seul potentiel, $E_1 = E_2$

$$E_1 = E_1^\circ + 0,06 \log [\text{Ag}^+] = E_1^\circ + 0,06 \log \frac{K_s}{[\text{I}^-]} = E_1^\circ + 0,06 \log K_s + 0,06 \log \frac{1}{[\text{I}^-]} = E_2$$

$$E_1 = E_1^\circ + 0,06 \log K_s + 0,06 \log \frac{1}{[\text{I}^-]} = E_2^\circ + 0,06 \log \frac{1}{[\text{I}^-]}$$

$$\Rightarrow E_2^\circ (\text{AgI}/\text{Ag}) = E_1^\circ (\text{Ag}^+/\text{Ag}) + 0,06 \log K_s = E_1^\circ (\text{Ag}^+/\text{Ag}) - 0,06 \text{p}K_s = -0,172 \text{ V}$$

Conclusion: La précipitation des ions argents diminue fortement le pouvoir oxydant en créant un nouveau couple (AgI/Ag) de potentiel standard très inférieur au celui du couple (Ag^+/Ag).

IV.9. Influence de la concentration sur le potentiel d'une pile

Exemple d'application : Pile de concentration

On considère la pile formée par l'association de deux demi-piles suivantes :

demi-pile 1	demi-pile 2
La solution du compartiment N°01 a pour volume $V_1 = 23 \text{ ml}$ et concentration en $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2]_1 = 0,15 \text{ M}$	La solution du compartiment N°02 a pour volume $V_2 = V_1$ et concentration en $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2]_2 = 0,02 \text{ M}$

- 1) Préciser le type et la polarité de chaque électrode.
- 2) Ecrire les demi-réactions redox pour chaque couple ainsi que la réaction globale.

3) Calculer les concentrations à l'équilibre dans chaque compartiment ainsi que le potentiel d'équilibre.

4) En déduire la quantité d'électricité qui a traversé le circuit.

Données: $E^0 (\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$

Corrigé:

1) Les deux Compartiments sont constitués d'une même électrode de 1^{ère} espèce ($\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}$) elle ne diffère que par leurs concentrations en ion cuivre (Cu^{2+}) :

Réaction redox correspondante : $\text{Cu}^{2+} + 2 e^- \rightleftharpoons \text{Cu}$

• Compartiment N°01 :

$$E_1 = E^0 + \frac{RT}{nF} \log \frac{[\text{ox}]}{[\text{red}]} = E^0 + \frac{0,06}{2} \log [\text{Cu}^{2+}]_1 = 0,34 + 0,03 \log 0,15 = 0,315 \text{ V}$$

• Compartiment N°02:

$$E_2 = E^0 + \frac{0,06}{2} \log [\text{Cu}^{2+}]_2 = 0,34 + 0,03 \log 0,02 = 0,289 \text{ V}$$

D'après les valeurs des potentiels d'électrode ($E_1 > E_2$), le pôle positif (cathode) de la pile est constitué de l'électrode du cuivre trempant dans la solution la plus concentrée et l'autre électrode du deuxième compartiment forme donc le pôle négatif (-) (anode) de la pile. La fem de la pile = $\Delta E = E_{\text{cathode}} - E_{\text{anode}} = 0,315 - 0,289 = 0,026 \text{ V}$.

2) Les équations des réactions redox aux deux compartiments :

• Demi-réaction redox N°1 : $\text{Cu}^{2+}_{(1)} + 2 e^- \rightarrow \text{Cu}_{\text{S}(1)}$ réduction (cathode)

• Demi-réaction redox N°2 : $\text{Cu}_{\text{S}(2)} \rightarrow \text{Cu}^{2+}_{(2)} + 2 e^-$ oxydation (anode)

La réaction globale de la pile: $\text{Cu}^{2+}_{(1)} + \text{Cu}_{\text{S}(2)} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+}_{(2)} + \text{Cu}_{\text{S}(1)}$

3) à l'équilibre : $E_{1\text{éq}} = E_{2\text{éq}} \Rightarrow [\text{Cu}^{2+}]_{1\text{éq}} = [\text{Cu}^{2+}]_{2\text{éq}}$

Le bilan globale de la matière se conserve et donc ce qui est perdu en électrons dans le deuxième compartiment devrait être gagné par l'autre compartiment. Ce constat est traduit par le tableau d'avancement suivant:

	$\text{Cu}_{\text{S}(2)}$	+	$\text{Cu}^{2+}_{\text{S}(1)}$	\rightleftharpoons	$\text{Cu}^{2+}_{(2)}$	+	$\text{Cu}_{\text{S}(1)}$
EI	excès		$0,15V_1$		$0,02V_2$		excès
EF	excès		$0,15V_1 - x_{\text{eq}}$		$0,02V_2 + x_{\text{eq}}$		excès

Nous avons à l'équilibre:

$$\frac{C_1 V_1 - x_{\text{eq}}}{V_1} = \frac{C_2 V_2 + x_{\text{eq}}}{V_2} \Rightarrow \frac{0,15 \cdot 23 \cdot 10^{-3} - x_{\text{eq}}}{23 \cdot 10^{-3}} = \frac{0,02 \cdot 23 \cdot 10^{-3} + x_{\text{eq}}}{23 \cdot 10^{-3}} \Rightarrow x_{\text{eq}} = 0,001495 \text{ mol}$$

$$\Rightarrow [\text{Cu}^{2+}]_{1\text{éq}} = [\text{Cu}^{2+}]_{2\text{éq}} = 8,5 \cdot 10^{-2} \text{ M} \quad \text{d'où : } E_{\text{éq}} = 0,34 + 0,03 \log [\text{Cu}^{2+}]_{\text{éq}} = 0,308 \text{ V.}$$

$$4) Q = n(e^-)_{\text{échangé}} \times F \quad \text{avec } n(e^-)_{\text{échangé}} = 2x_{\text{eq}} \quad \text{et donc } Q = 2 \times 0,001495 \times 96,5 \times 10^3 = 288,54 \text{ C}$$

Chapitre V

Les complexes en solution

Sommaire

V.1.Définitions.....	100
V.2.Les différents types de ligands.....	101
a.Les ligands monodentates (ou monodentés)	101
b.Les ligands polydentates.....	101
c.Indice de coordination.....	101
V.3.Nomenclature.....	101
IV.3.1.Ecriture et nomenclature des complexes.....	102
V.4. Stabilité et dissociation des complexes.....	104
a. Constante globale de formation ou de stabilité.....	104
b. Constante globale de dissociation.....	104
V.5. Constantes de formation et de dissociation successives.....	104
a. Constantes de formation successives.....	104
b. Constantes de dissociation successives.....	105
c. Relation entre les différents constantes	105
V.6.Domains de prédominance.....	106
V.7.Facteurs internes influençant la stabilité des complexes.....	108
a. Compétition entre deux ligands pour un même cation.....	108
b. Compétition entre deux ions métalliques pour un même ligand.....	109
V.8.Influence du pH sur la stabilité des complexes.....	110
V.9. Effet de la complexation sur la solubilité	111
V.10.Effet de la complexation sur les réactions d'oxydoréduction.....	112

IV.1.Définitions

Un complexe (ou composé de coordination) est un édifice polyatomique constitué d'un atome ou d'un ion métallique central auquel sont liées par des liaisons de covalence dative des molécules ou des ions appelés ligands ou coordinats. Les complexes sont très souvent des espèces colorées (voir expérience ci-dessous , fig.V.1).

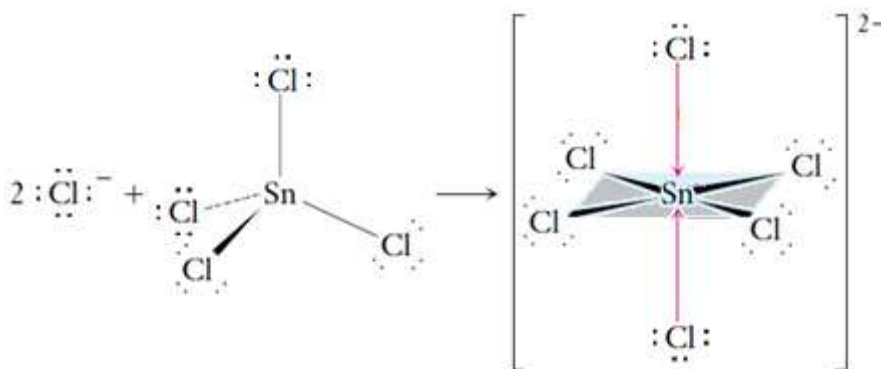
Expérience:



Figure.V.1: (à gauche) une solution aqueuse de chlorure de cobalt(II). La couleur rose est due à la présence de l'ion complexe $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$
(à droite) formation de l'ion complexe CoCl_4^{2-} de couleur bleu après addition de HCl

L'ion métallique central est un acide de Lewis qui peut accepter des doublets électroniques car il possède des cases quantiques vides. L'élément métallique est souvent un métal de transition , c'est à dire un élément possédant des électrons décrits par des orbitales de type « d », par exemple: Fe^{2+} , Fe^{3+} , Ag^+ , etc..., ou des éléments situés juste après les éléments de transition dans la classification périodique des éléments tels que: Al^{3+} , Pb^{2+} , ... etc. Le ligand est une base de Lewis qui possède au moins un doublet libre (NH_3etc).

Exemple: L'ion chlorure (base de Lewis) est lié au chlorure d'étain(IV) par deux liaisons datives pour former l'ion complexe : $[\text{SnCl}_6]^{2-}$.

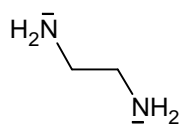


IV.2. Les différents types de ligands

a. Les ligands monodentates (ou monodentés)

Se sont des ligands liés à l'atome ou à l'ion central par une seule liaison. Parmi les plus courants on cite des molécules comme : l'eau H_2O ou l'ammoniac NH_3 ou des anions comme les chlorures Cl^- , les cyanures CN^- , les hydroxydes OH^- et bien d'autres. Ces espèces mettent en jeu un seul de leurs doublets non liants.

b. Les ligands polydentates : Certains ligands peuvent fournir plusieurs doublets électroniques libres des électrons de valence, c'est le cas par exemple de l'éthane-1, 2-diamine (ou éthylènediamine), souvent notée « en », qui est un ligand bidentate (ou bidenté) qui partage deux doublets non liants avec le centre métallique.



Ethylènediamine

c. Indice de coordination

L'indice de coordination est le nombre de liaisons simples formées par l'atome central avec les ligands.

Exemple : Soit le complexe : $[Ag(NH_3)_2]^+$; L'indice de coordination vaut 2 ici (2 ligands x 1 liaisons = 2 liaisons).

$[Pt(en)_3]^{2+}$: L'indice de coordination vaut 6 ici (3 ligands x 2 liaisons = 6 liaisons)

IV.3. Nomenclature

Le nom de l'ion complexe donne une information bien précise sur le cation métallique centrale, nom et nombre de ligands, degré d'oxydation du cation métallique et la nature de l'ion complexe formé (anion ou cation). On doit préalablement connaître les noms donnés aux ligands ainsi que leurs nombres correspondants et les noms des centres métalliques surtout lorsque l'ion complexe est de nature anionique (tableaux V.1-2-3).

Tableau V.1: Noms des Ligands usuels dans les complexes

Ligand	Nom	Ligand	Nom	Ligand	Nom
Br^-	Bromo	H^-	Hydruro	NH_3	Ammine
Cl^-	Chloro	OH^-	Hydroxo	H_2O	Aqua
CN^-	Cyano	S^{2-}	Thio	$S_2O_3^{2-}$	Thiosulfato
O^{2-}	Oxo	I^-	Iodo	SO_4^{2-}	Sulfato
F^-	Fluoro	CN^-	Cyano	$CH_3CO_2^-$	Acétato
CO	Carbonyl	en	Ethylènediamine	OCN^-	Cyanato
SCN^-	Thiocyanato	NO_3^-	Nitrato	NH_2^-	Amido

Tableau V.2: Nombre de ligands

2	3	4	5	6
di	tri	tétra	penta	hexa

Tableau V.3: Nom des espèces métalliques dans les complexes anioniques

Metal	Nom
Aluminium	Aluminate
Chrome	Chromate
Cobalt	Cobaltate
Cuivre	Cuprate
Fer	Ferrate
Zinc	Zincate
Argent	Argentate
Nickel	Nickelate

IV.3.1.Ecriture et nomenclature des complexes

-On écrit la formule chimique d'un complexe entre crochets d'après l'ordre suivant : [atome central - ligand anioniques - ligands neutres] charge possible du complexe.

Exemples : complexe anionique: $[\text{Cu}(\text{Br})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$, neutre $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$, cationique $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$. Dans le cas où le complexe possède un contre-ion ; la formule du complexe comprend tout d'abord le cation, puis l'anion, par exemple : $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ et $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

-La charge net d'un ion complexe est la somme algébrique des charges de l'atome centrale et de celles des ligands. Par exemple dans l'ion complexe $[\text{PtCl}_6]^{2-}$, chaque ion chlorure possède un nombre d'oxydation -1, alors que le nombre d'oxydation du platine Pt devrait être + 4. Si les ligands sont neutres, le nombre d'oxydation du métal est égale à la charge de l'ion complexe. Donc, dans le composé complexe $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ le NH_3 est neutre, cela implique que le nombre d'oxydation du cuivre est +2. Le tableau ci-dessous donne quelques exemples de composés de coordination (tableau.V.4).

Tableau.V.4: Certains ligands et leurs complexes

Ligand(L)	Classification	Formule du complexe	Nombre d'oxydation (M)	Indice de coordination
NH_3	monodenté	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	+3	6
$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$	bidenté	$[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$	+3	6
Br^-	monodenté	$[\text{Cu}(\text{en})\text{Br}_2]$	+2	4
$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$	bidenté			

-Pour un complexe avec un contre ion, l'anion est nommé toujours en premier. On utilise les préfixes bis, tris, tétrakis, etc. pour les ligands polydentatés, tels que: l'éthylènediamine (en) : $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$; oxalato ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$) ; thiosulfato ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$). Les ligands sont nommés par

ordre alphabétique quel que soit leur nombre. Dans un complexe cationique ou neutre on garde le nom du métal. Si le complexe est un anion, le nom du métal se termine par 'ate'. Les détails sur l'écriture et la nomenclature des complexes sont donnés dans les tableaux (tableau.V.5 - V.6).

Tableau. V.5: Nom des complexes avec leurs compositions chimiques

Type du complexe	Écriture et nomenclature du complexe
Complexe moléculaire	<p style="text-align: center;">$[\text{Cu}(\text{SO}_4)(\text{en})(\text{H}_2\text{O})_2]$</p> <p style="text-align: center;">diaquaéthylènediaminesulfatocuivre(II) ← Nombre d'oxydation de l'élément central</p> <p style="text-align: center;">↑ nombre de ligands Ligands atome central</p>
Complexe cationique	<p style="text-align: center;">$[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ ← Charge du complexe</p> <p style="text-align: center;">ion pentaamminechlorocobalt (III) ← Nombre d'oxydation de l'élément central</p> <p style="text-align: center;">↑ espèce chargée nombre de ligands Ligands atome central</p>
Complexe anionique	<p style="text-align: center;">Charge du complexe</p> <p style="text-align: center;">$[\text{NiF}_6]^{2-}$</p> <p style="text-align: center;">ion hexafluoronickelate (II) ← Nombre d'oxydation de l'élément central</p> <p style="text-align: center;">↑ espèce chargée nombre de ligands Ligands élément central Terminaison d'un anion</p>

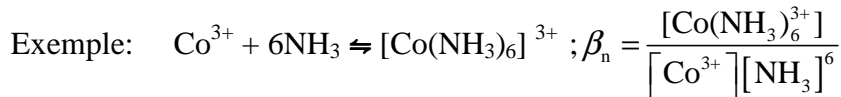
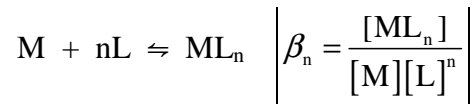
Tableau.V.6: Composition et nomenclatures de quelques composés de coordination

Formule du composé	Nom du composé
$\text{K}_2[\text{Cu}(\text{CN})_4]$	Tetracyanocuprate (II) de potassium
$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$	Chlorure de diammineargent (I)
$[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6](\text{NO}_3)_3$	Nitrate de hexaaquachrome (III)
$[\text{Co}(\text{en})_2\text{Br}_2]\text{Cl}$	Chlorure de dibromobis(éthylènediamine)cobalt (III)
$[\text{Ni}(\text{CO})_4]$	Tetracarbonylnickel
$\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$	Tetrahydroaluminate de sodium
$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_6]$	Tetraammineplatine(II) hexachloroplatinate (IV)
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2(\text{en})]\text{Br}_2$	Bromure de diammine(éthylènediamine)cuivre (II)
$\text{Na}_2[\text{Sn}(\text{OH})_6]$	Hexahydroxostannate (IV) de sodium
$[\text{Co}(\text{en})_3](\text{NO}_3)_3$	Nitrate de tris(éthylènediamine)cobalt (III)
$\text{K}_4[\text{Ni}(\text{CN})_2(\text{ox})_2]$	Dicyanobis(oxalato)nickelate (II) de potassium
$[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_2$	Chlorure de tetraammineaquachlorocobalt (III)
$[\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$	Ion pentaquahydroxofer (III)
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	Ion hexaamminecobaltate (III)

V.4. Stabilité et dissociation des complexes

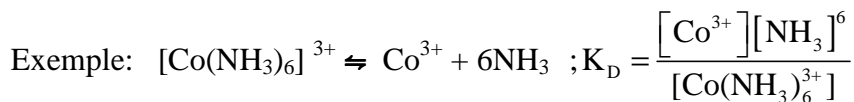
a. Constante globale de formation ou de stabilité

Définition : La constante globale de formation du complexe ML_n (notée β_n ou K_{fg}) est la constante d'équilibre traduisant l'aptitude de l'atome central M à se lier à n ligands L pour former le complexe ML_n .



b. Constante globale de dissociation

Définition : La constante globale de dissociation (notée K_D ou K_{dg}) est la constante d'équilibre traduisant l'aptitude du complexe ML_n à se dissocier en M et n ligands L.



les constantes β_n et K_D sont donc reliées par :

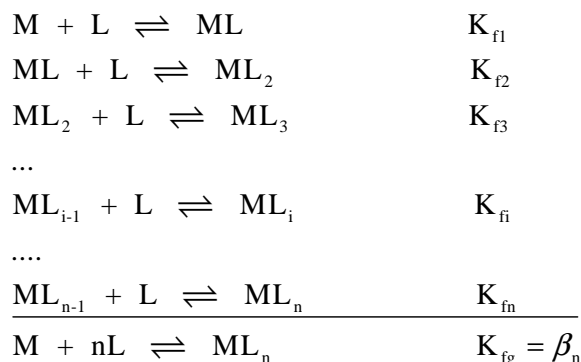
$$\beta_n = \frac{1}{K_D} \Rightarrow \log \beta_n = -\log K_D = pK_D$$

Plus la valeur de pK_D d'un complexe est plus faible, plus ce complexe est dissocié et donc sa stabilité est faible. Les constantes des équilibres de formation des complexes sont souvent très grandes, et les réactions correspondantes sont presque totale ($\beta_n > 10^4$).

V.5. Constantes de formation et de dissociation successives:

a. Constantes de formation successives

L'équilibre: $M + nL \rightleftharpoons ML_n$ est très souvent réalisé en combinant plusieurs étapes successives dont lesquelles ils se forment de complexes intermédiaires au fur et à mesure que la concentration en ligand augmente.



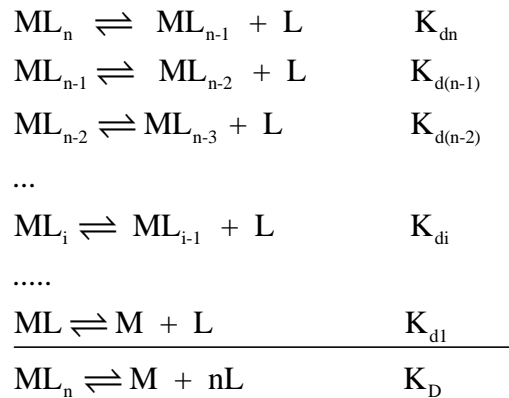
La constante globale de formation β_n est reliée aux constantes de formations successives par:

$$K_{fg} = \beta_n = K_{f1} \times K_{f2} \times K_{f3} \times \dots \times K_{fi} \times \dots \times K_{fn} = \prod_{i=1}^n K_{fi}$$

$$\text{avec } K_{fi} = \frac{[ML_i]}{[ML_{i-1}][L]}$$

b. Constantes de dissociation successives

A l'inverse de la formation d'un complexe on définit alors, les réactions de dissociation qui sont caractérisées par les équilibres suivants:



Les constantes de dissociations successives sont reliées à K_D par:

$$K_D = K_{d1} \times K_{d2} \times K_{d3} \times \dots \times K_{di} \times \dots \times K_{dn} = \prod_{i=1}^n K_{di}$$

$$\text{avec } K_{di} = \frac{[ML_{i-1}][L]}{[ML_i]}$$

c. Relation entre les différentes constantes

$$\beta_n = \prod_{i=1}^n K_{fi} \Rightarrow \log \beta_n = \sum_{i=1}^n \log K_{fi}$$

$$K_D = \prod_{i=1}^n K_{di} \Rightarrow \log K_D = \sum_{i=1}^n \log K_{di}$$

$$\log \beta_n = -\log K_D = pK_D$$

$$K_{di} = \frac{\beta_{i-1}}{\beta_i} = \frac{1}{K_{fi}}$$

$$pK_D = \sum_{i=1}^n pK_{di} \Rightarrow \log \beta_n = \sum_{i=1}^n pK_{di}$$

$$\beta_n = \prod_{i=1}^n K_{fi} = \frac{1}{K_D} = \frac{1}{\prod_{i=1}^n K_{di}} \Rightarrow \left(\prod_{i=1}^n K_{fi} \right) \left(\prod_{i=1}^n K_{di} \right) = 1$$

V.6.Domains de prédominance

Considérons l'équilibre suivant: $ML \rightleftharpoons M + L$ $K_d = \frac{[M][L]}{[ML]}$

$$\Rightarrow -\log K_d = -\log\left(\frac{[M][L]}{[ML]}\right) = -\log[L] - \log\left(\frac{[M]}{[ML]}\right)$$

$$\Rightarrow -\log[L] = -\log K_d + \log\left(\frac{[M]}{[ML]}\right) = pL$$

$$\Rightarrow pL = pK_d + \log\left(\frac{[M]}{[ML]}\right)$$

- | | |
|--|--|
| <ul style="list-style-type: none"> • Lorsque $pL = pK_d \Rightarrow [ML] = [M]$. • Lorsque $pL > pK_d \Rightarrow [M] > [ML]$: M est l'espèce prédominante. • Lorsque $pL < pK_d \Rightarrow [ML] > [M]$: ML est l'espèce prédominante. | <ul style="list-style-type: none"> • Lorsque $pL > pK_d + 1 \Rightarrow [M] \geq 10[ML]$: M est l'espèce majoritaire ($[M] \gg [ML]$) • Lorsque $pL < pK_d - 1 \Rightarrow [ML] \geq 10[M]$: ML est l'espèce majoritaire ($[ML] \gg [M]$) |
|--|--|

Le diagramme de prédominance ci-dessous illustre bien la distribution de toutes les espèces dans leur intervalle.

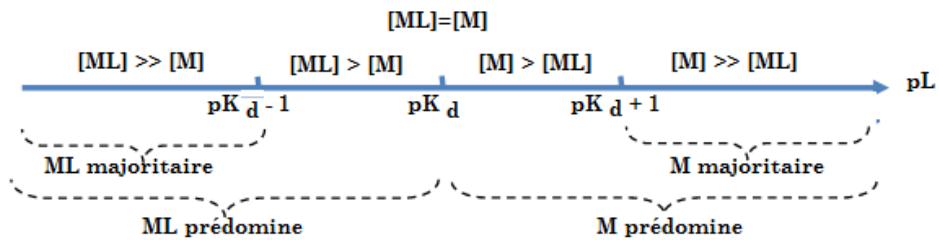


Figure.V.5: Diagramme de prédominance d'ions complexes en fonction de pL

Exemple 01:

Les ions Ag^+ forment avec les ions $S_2O_3^{2-}$ deux complexes successifs :

à savoir: $[Ag(S_2O_3)]^- / Ag^+$ avec $pK_{d1} = 8,8$ et $[Ag(S_2O_3)_2]^{3-} / [Ag(S_2O_3)]^-$ avec $pK_{d2} = 4,7$

Le diagramme de prédominance correspondant est schématisé sur la figure. IV.6.

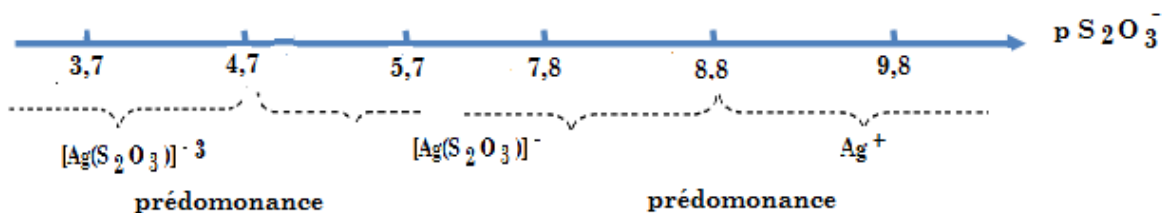


Figure. V.6: Diagramme de prédominance en fonction de p S₂O₃²⁻

Chaque complexe possède un domaine de prédominance et un deuxième domaine dans lequel l'espèce présente est majoritaire car les valeurs des pK_{di} sont décroissantes et bien séparées.

Exemple 02:

Les ions Cu^{2+} forment avec l'ammoniaque quatre complexes successifs de 1 à 4 molécules de NH_3 à savoir: $[Cu(NH_3)]^{2+}/Cu^{2+}$ ($pK_{d1} = 4,1$), $[Cu(NH_3)_2]^{2+}/[Cu(NH_3)]^{2+}$ ($pK_{d2} = 3,5$), $[Cu(NH_3)_3]^{2+}/[Cu(NH_3)_2]^{2+}$ ($pK_{d3} = 2,9$) et $[Cu(NH_3)_4]^{2+}/[Cu(NH_3)_3]^{2+}$ ($pK_{d4} = 2,1$)

Le diagramme de prédominance correspondant (figure. IV.7):

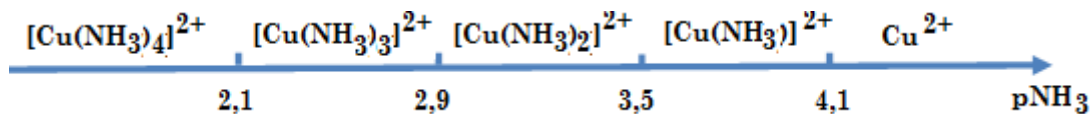
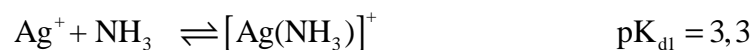


Figure. V.7:Diagramme de prédominance en fonction de pNH_3

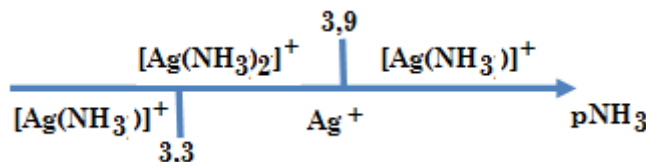
On constate que les valeurs de pK_{di} sont décroissantes en fait et à mesure que la concentration en ligand augmente et que les domaines de prédominances s'interfèrent entre eux.

Exemple 03:

Les ions Ag^+ peuvent former deux complexes successifs avec l'ammoniaque :



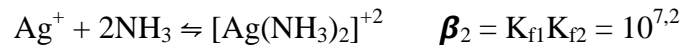
On remarque d'après le diagramme de prédominance ci-dessous que les valeurs de pK_d sont croissantes en augmentant le nombre de ligand et les domaines s'interfèrent beaucoup plus avec une différence de pK_d qui ne dépasse l'unité.



Le complexe $[Ag(NH_3)]^+$ coexiste en même temps dans deux domaines de prédominance isolés. Cela revient à dire que cette espèce n'est pas stable et se dismute selon la réaction

prévue par la règle de gamma 8 : $2[Ag(NH_3)]^+ \rightleftharpoons Ag^+ + [Ag(NH_3)_2]^+$ avec $K_{eq} = \frac{K_{d1}}{K_{d2}} = 4$

Si la stœchiométrie de la réaction est respectée , le seul équilibre de complexation qui peut exister est le suivant:



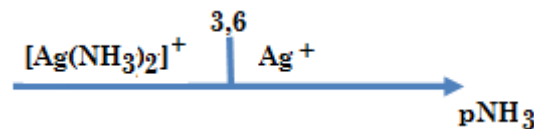
$$\log \beta_2 = 7,2 = \text{pK}_D$$

$$\beta_2 = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2} \Rightarrow [\text{NH}_3] = \sqrt{\frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{Ag}^+] \beta_2}}$$

$$\Rightarrow \text{pNH}_3 = \frac{1}{2} \left(\log \frac{[\text{Ag}^+]}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]} + \text{pK}_D \right)$$

Les frontières sont donc délimitées à partir de $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^{+2} = [\text{Ag}^+] \Rightarrow \text{pNH}_3 = 3,6$

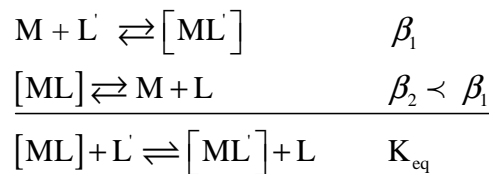
Le diagramme de prédominance se résume comme suit:



V.7.Facteurs internes influençant la stabilité des complexes

a. Compétition entre deux ligands pour un même cation

On considère le mélange de deux complexes qui ont le même centre métallique. Les trois équilibres possibles sont:



La réaction prépondérante est représentée par le dernier équilibre est également prévue par la règle de gamma (figure.V.8).

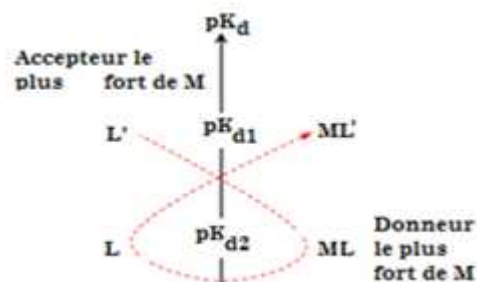


Figure.V.8: Règle de gamma sur les couples ML/L et ML'/L'

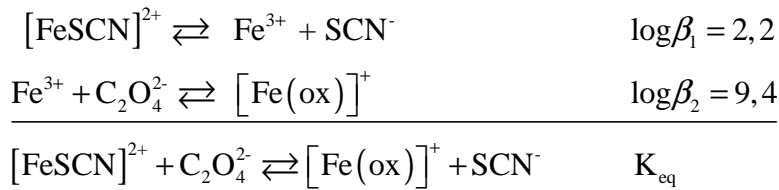
$$K_{\text{eq}} = \frac{[\text{ML}'][\text{L}]}{[\text{ML}][\text{L}']} = \frac{\beta_1}{\beta_2} > 1$$

Le complexe ML' est le plus stable. L'équilibre globale déplace vers la droite.

Exemple d'application:

On dispose de 50 ml d'une solution contenant le complexe $[\text{FeSCN}]^{2+}$ à 10^{-2} M. A cette solution on ajoute 50 ml de solution contenant les ions oxalate $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$. Qu'est ce que passe t-il ?

Les équilibres suivants sont envisagés:



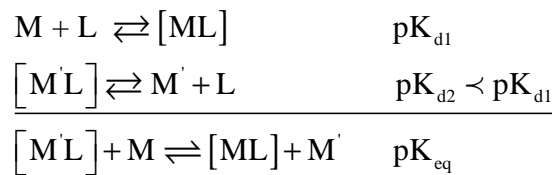
La constante d'équilibre de la réaction globale est calculée par :

$$K_{\text{eq}} = \frac{[\text{Fe}(\text{ox})^+][\text{SCN}^-]}{[\text{FeSCN}^{2+}][\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]} = \frac{\beta_2}{\beta_1} = 10^{7,2} > 10^4$$

Compte tenu de la valeur de K_{eq} , la réaction est totalement déplacée vers la droite.

b. Compétition entre deux ions métalliques pour un même ligand

En mélangeant deux complexes différents qui ont le même ligand. Les trois équilibres de complexation possibles sont:



La constante globale de l'équilibre
$$K_{\text{eq}} = \frac{[\text{ML}][\text{M}']}{[\text{M}'\text{L}][\text{M}]} = \frac{K_{d2}}{K_{d1}} \Rightarrow pK_{\text{eq}} = pK_{d2} - pK_{d1} < 0$$

La réaction prépondérante est également prévue par la règle de gamma sur l'échelle de pK_d

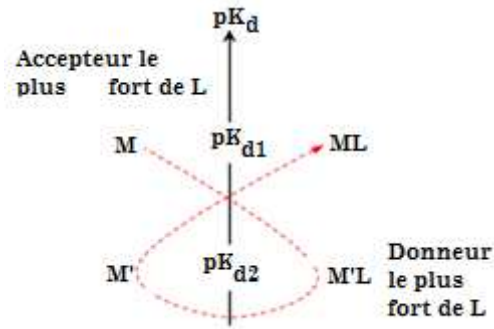


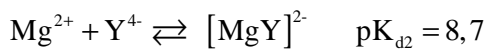
Figure.V.9: Règle de gamma sur les couples: M'L/L' et ML/L

Le complexe le plus stable ML est formé préférentiellement.

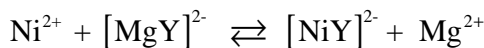
Exemple d'application:

On dispose de deux solutions 0,1M qu'on mélange à volumes égaux, l'une contenant le complexe $[NiY]^{2-}$ et l'autre le complexe $[MgY]^{2-}$. Ecrire les réactions mises en jeu et calculer la constante d'équilibre.

Les deux équilibres initialement présent avant mélange sont:



La règle de gamma permet de prévoir la réaction prépondérante (figure.V.10)



$$K_{eq} = \frac{[NiY]^{2-}][Mg^{2+}]}{[Ni^{2+}][MgY]^{2-}} = \frac{K_{d2}}{K_{d1}} = 10^{(pK_{d1}-pK_{d2})}$$

$$K_{eq} = 10^{18,6-8,7} = 10^{9,9} \gg 10^4$$

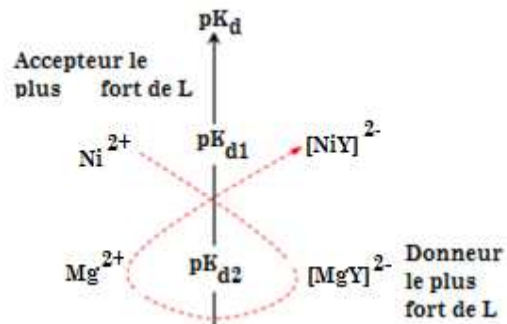


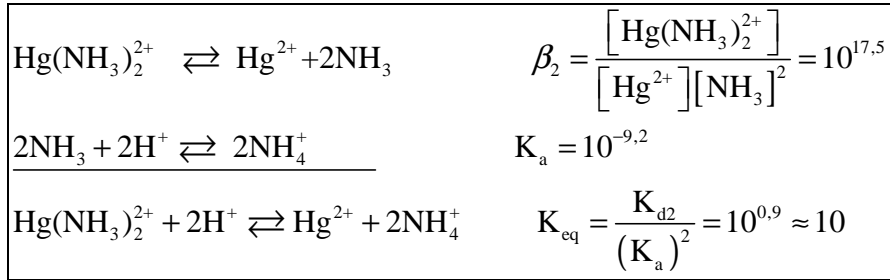
Figure.V.10: Règle de gamma sur les couples: $[NiY]^{2-}/Y^{4-}$ et $[MgY]^{2-}/Y^{4-}$

Le complexe le plus stable qui se forme est celui qui a le pK_d le plus élevé c'est-à-dire la constante de formation la plus grande. L'équilibre se déplace vers la droite.

V.8. Influence du pH sur la stabilité des complexes

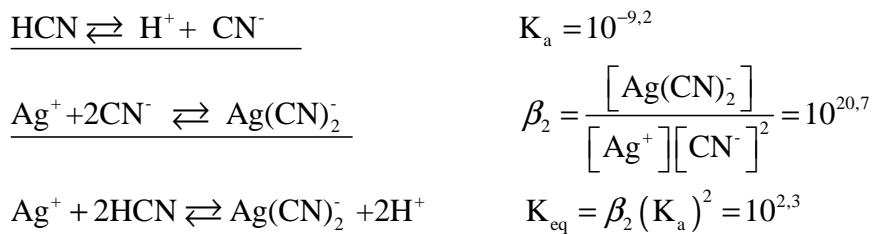
Si un complexe à ligand manifestant des propriétés basiques est mélangé avec un acide, on constate une destruction partielle ou totale de la structure du complexe suite à cette interaction. Cela peut être interprété par le principe de Le Chatelier où la dissociation du complexe est favorisée par la protonation du ligand.

Exemple :



L'acidification du milieu entraîne la dissociation du complexe à ligand basique. Si l'acide contient un ligand qui peut former un complexe plus stable avec un cation, cela conduit à une augmentation de l'acidité du milieu.

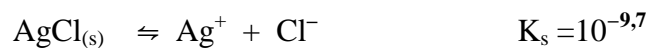
Exemple :



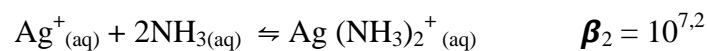
V.9. Effet de la complexation sur la solubilité

Expérience:

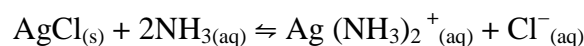
Dans une solution sursaturée de chlorure d'argent $\text{AgCl}(\text{s})$ on a l'équilibre suivant :



Si on verse de l'ammoniaque (solution de NH_3) dans la solution précédente, on voit le précipité disparaître. Ce qui fait un signe d'augmentation de solubilité de AgCl en présence de l'ammoniaque. L'origine de cette augmentation est due à la réaction entre l'ion Ag^+ et l'ammoniac selon l'équilibre suivant:



L'ion Ag^+ est en très faible quantité dans le milieu car $\beta_2 \gg K_s$. La solubilité dans un milieu complexant est donc régit par l'équilibre suivant:



De constante d'équilibre :

$$K = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+][\text{Cl}^-]}{[\text{NH}_3]^2} = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+][\text{Cl}^-]}{[\text{NH}_3]^2} \times \frac{[\text{Ag}^+]}{[\text{Ag}^+]}$$

$$\Rightarrow K = \beta_2 \times K_s = 10^{-2,5}$$

La solubilité s'exprime alors par:

$$\begin{aligned} s' &= [\text{Cl}^-] = [\text{Ag}^+] + [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] = [\text{Ag}^+] \left(1 + \beta_2 ([\text{NH}_3] - 2s')^2 \right) \\ \Rightarrow s' \times s' &= [\text{Cl}^-][\text{Ag}^+] \left(1 + \beta_2 ([\text{NH}_3] - 2s')^2 \right) = K_s \left(1 + \beta_2 ([\text{NH}_3] - 2s')^2 \right) \\ \Rightarrow K_{\text{eq}} &= \frac{s'^2}{([\text{NH}_3] - 2s')^2} \Rightarrow s' = \frac{[\text{NH}_3] K_{\text{eq}}}{2K_{\text{eq}} + 1} \end{aligned}$$

La solubilité augmente par effet de complexation. Ceci est en accord avec la loi de déplacement des équilibres (Loi de Le Chatelier).

Exemple d'application

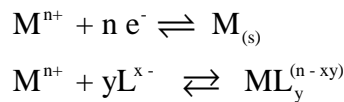
Quelle est la solubilité d'une poudre de chlorure d'argent dans une solution d'ammoniaque à 0,1M ?

Corrigé:

$$s' = \frac{[\text{NH}_3] K_{\text{eq}}}{2K_{\text{eq}} + 1} = 3,13 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$$

V.10.Effet de la complexation sur les réactions d'oxydoréduction

Dans un couple redox, il est possible que l'un des éléments ou les deux de ce couple peuvent être complexés. Par exemple, pour un couple M^{n+}/M où M est un métal, la présence dans le milieu d'un ligand L^{x-} du cation M^{n+} conduit à la formation d'un complexe stable $\text{ML}_y^{(n-xy)}$. Cette situation fait apparaître un nouveau couple redox $\text{ML}_y^{(n-xy)}/\text{M}$ que l'on peut quantifier son potentiel standard apparent par l'équation de Nernst, en évaluant l'expression du potentiel d'équilibre du couple M^{n+}/M en absence et en présence de ligand L^{x-} . En effet, pour les deux couples précédents, on peut envisager les deux équilibres suivants:



Pour les deux équilibres on 'a :

$$E_{(\text{M}^{n+}/\text{M})} = E^\circ_{(\text{M}^{n+}/\text{M})} + \frac{0,06}{n} \log \left(\frac{[\text{M}^{n+}]}{1} \right) \quad \text{et} \quad \beta_y = \frac{[\text{ML}_y^{(n-xy)}]}{[\text{M}^{n+}][\text{L}^{x-}]^y}$$

En combinant ces deux équations, on obtient:

$$E = E^\circ_{(\text{M}^{n+}/\text{M})} + \frac{0,06}{n} \log \left(\frac{[\text{ML}_y^{(n-xy)}]}{\beta_y [\text{L}^{x-}]^y} \right) = E^\circ_{(\text{M}^{n+}/\text{M})} - \frac{0,06}{n} \log \beta_y + \frac{0,06}{n} \log \left(\frac{[\text{ML}_y^{(n-xy)}]}{[\text{L}^{x-}]^y} \right)$$

Cette équation fait apparaître le potentiel standard apparent du M^{n+}/M en présence du ligand L^{x-} .

$$E^0_{(ML_y^{(n-xy)}/M)} = E^0_{(M^{n+}/M)} - \frac{0,06}{n} \log \beta_y$$

Exemple pour le couple Ag^+/Ag en présence d'ions CN^- , on observe la formation du complexe $Ag(CN)_2^-$. L'expression de l'équation de Nernst conduit à :

$$E = E^0(Ag^+/Ag) + \frac{0,06}{1} \log \left(\frac{[Ag(CN)_2^-]}{\beta_2 [CN^-]^2} \right)$$

$$\Rightarrow E = E^0_{(Ag^+/Ag)} - \frac{0,06}{1} \log \beta_2 + \frac{0,06}{1} \log \left(\frac{[Ag(CN)_2^-]}{[CN^-]^2} \right) = E^0_{(Ag(CN)_2^-/Ag)} + \frac{0,06}{1} \log \left(\frac{[Ag(CN)_2^-]}{[CN^-]^2} \right)$$

$$\text{Avec } E^0_{(Ag(CN)_2^-/Ag)} = E^0_{(Ag^+/Ag)} - \frac{0,06}{1} \log \beta_2 = 0,8 - \frac{0,06}{1} \log 10^{21} = -0,46 \text{ V}$$

On remarque que le potentiel standard du couple Ag^+/Ag est fortement abaissé en présence du ligand anionique CN^- .

References

- [1] Martin S. Silberberg . Principles of general chemistry. Second édition -ISBN: 978-0-07-310720-2. McGrawHill , 2010.
- [2] Christine Herrenknecht-Trottmann et Michel Guernet. Exercices de chimie analytique avec rappels de cours; 3^e édition. -ISBN:978-2-10-055613-7. DUNOD, 2011.
- [3] Élisabeth Bardez. Chimie générale -ISBN 978-2-10-054213-0. Dunod, Paris, 2009.
- [4] Raymond Chang and Jason. General Chemistry : The Essential Concepts Sixth edition - ISBN 978-0-07-337563-2 . McGraw-Hill, 2008.
- [5] Les cours de Paul Arnaud. Exercices résolus de chimie générale. 4^{ème} édition- ISBN: 978-2-10-75415-1. Dunod, 2016.
- [6] Jean, Louis Brisset et al .Chimie analytique en solution. 2^{ème} édition- ISBN: 978-2-7430-13776-6. Lavoisier, 2011.
- [7] André Durupthy. CHIMIE (PCSI), H PREPA TOUT EN UN. ISBN: 978-2-01-145913-8. Hachette, 2010.
- [8] André Durupthy . Chimie .Exercices et problèmes , ISBN: 978-2-01-145829-2. Hachette, 2009.
- [9] Kévin Moris . CHIMIE (PCSI) Le compagnon, ISBN: 978-2-10-055627-2. DUNOD, 2011.
- [10] Cours de Paul Arnaud. Exercices résolus de chimie générale, ISBN: 978-2-10-75415-1. DUNOD, 2016.