

## *CHIMIE DES SOLUTIONS*

### INTRODUCTION

La **chimie des solutions** est la branche de la chimie qui s'intéresse à toutes les réactions en solution.

La **chimie des solutions** englobe un grand nombre de thèmes dont l'intérêt est le plus souvent le **dosage** d'un composé en milieu liquide. On s'intéressera dans le cadre de ce cours uniquement aux **solutions aqueuses**.

En chimie plusieurs réactions peuvent être possibles, on est souvent amené à faire le choix des plus plausibles, de calculer des concentrations des espèces en solution, ce qui constitue les bases fondamentales des techniques de chimie analytique.

Par ailleurs, la plupart des liquides que nous voyons ou utilisons ne sont pas des corps purs constitués d'une seule espèce chimique mais des **mélanges** : c'est le cas des produits d'entretien, des boissons, des carburants pour moteur d'automobile mais aussi de l'eau de mer ou de rivière et même de l'eau du robinet. Suivant la composition de ces mélanges, on les appellera « mélanges » ou « solutions » : si l'un des constituants du mélange est en gros excès par rapport à tous les autres composants de ce mélange, alors il s'agit d'une **solution** ; l'espèce chimique en excès s'appelle le **solvant** et toutes les autres espèces présentes sont des **solutés**.

Les étudiants seront alors capables :

- d'écrire les réactions susceptibles de se produire dans une solution aqueuse.
- d'identifier les différentes espèces en solution et calculer leurs concentrations respectives.
- de doser ces espèces.

Les buts visés sont :

\*Connaître la chimie des **acides** et des **bases** qui est essentielle pour comprendre le fonctionnement de nombreuses réactions chimiques. On utilisera une définition classique des acides et des bases, qui fait jouer à **l'eau** un rôle clé dans la chimie acide-base. On introduit ensuite le concept de **pH**, qui est une mesure commode de l'acidité d'une solution. On montrera ce qui amène à distinguer, parmi les acides, des **acides** dits **faibles** et d'autres dits **forts**, de même pour les bases. Le thème central est le **calcul du pH** d'une solution **en fonction de la concentration** en acide ou en base.

\*Définir la **complexation** et la **solubilité** d'un soluté. Il s'agira de donner quelques généralités sur les :

✓ **Réactions de complexations**, en particulier les complexes des métaux de transition qui sont des molécules constituées d'un ou de plusieurs centre(s) métallique(s) (Ti, Fe, Ni, etc.) lié(s) à un certain nombre de « ligands ». Ceux-ci peuvent être des atomes (H, O, Cl, etc.), des fragments moléculaires (CR<sub>3</sub>, NR<sub>2</sub>, SH, etc.) ou des molécules par ailleurs stables en dehors de toute interaction avec un métal (NR<sub>3</sub>, PR<sub>3</sub>, R<sub>2</sub>C=CR<sub>2</sub>, benzène, etc.).

✓ **Réactions de dissolution-précipitation** ce qui revient à l'étude d'un équilibre hétérogène entre une phase solide d'un composé peu soluble dans l'eau et une phase liquide contenant les ions dissouts du composé. On définit en particulier la **solubilité** d'un soluté, le produit de solubilité...

\*Aborder les réactions **d'oxydoréductions** qui sont une autre grande classe des réactions chimiques et l'introduire comme **transfert d'électrons**. En effet, le fonctionnement d'une pile électrochimique, l'obtention industrielle de certains composés minéraux tel la soude ou le zinc, la corrosion des métaux...sont des exemples de réactions d'oxydoréduction.

## CHAPITRE 1 : NOTIONS FONDAMENTALES

### I- Rappels de quelques définitions en chimie analytique

**Solution** : Mélange **homogène** de deux ou plusieurs espèces chimiques pures (sans qu'il y ait de réaction chimique), en phase gazeuse, liquide ou solide.

**Solvant** : C'est un milieu dispersant; qui est présent en plus grande quantité et qui se trouve dans le même état physique que la solution. C'est en général, le liquide dans lequel se fait la solution.

**Soluté** : C'est le corps dissous (dispersé) dans le solvant ; peut être un solide (sucre, sel...), un liquide (HCl) ou un gaz (O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>)

Lorsque le **solvant** utilisé est de l'**eau**, on appelle cette solution une **solution aqueuse**.

Dans le cas des solutions liquides, on étudie par exemple :

Les interactions soluté-solvant

La solubilité des solutés et leur processus de dissolution

L'électrolyse du solvant et des solutés

### Solutions électrolytiques

\*Un **solide ionique** est constitué d'anions et de cations régulièrement disposés dans l'espace. (Exemple : le sel de table : chlorure de sodium NaCl de structure CFC (=cubic face centrée)- Na<sup>+</sup> est le cation, Cl<sup>-</sup> est l'anion))

Chaque ion est attiré par les ions de signes opposés qui l'entourent, ce qui assure la cohésion du solide. L'ensemble est électriquement neutre.

\* **Une molécule polaire**

#### a) Molécule de chlorure d'hydrogène

<p>Dans la molécule de chlorure d'hydrogène <b>HCl</b>, l'atome de chlore et l'atome d'hydrogène mettent en commun un doublet d'électrons constituant ainsi une liaison covalente entre eux. Mais ce partage n'est pas symétrique. D'où l'apparition d'une charge partielle sur les atomes +<math>\delta e</math> et -<math>\delta e</math>.</p>	
--	--

#### b) La molécule d'eau

Une **liaison** entre deux atomes est **polarisée** si ces deux atomes sont différents.

Une **molécule** dans laquelle les barycentres des charges positives et négatives ne sont pas confondus est **polaire**.

<p>Molécule <b>polaire</b> : l'eau H<sub>2</sub>O</p> <p>L'eau, constituée de molécules polaires, est un solvant polaire.</p>	
	<p>Molécule <b>non polaire</b> : le dioxyde de carbone CO<sub>2</sub></p>

**Solution électrolytique** : solution qui permet le passage d'un **courant électrique** car elle contient des ions mobiles qui assurent le passage du courant.

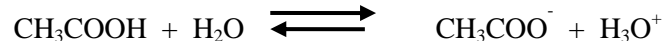
Les ions transportent une charge électrique à travers la solution ; les **anions** (-) sont attirés vers l'**anode**, et les **cations** (+) sont attirés vers la **cathode**.

### Les types d'électrolytes

**Electrolyte fort** : soluté qui se dissocie presque complètement ou complètement sous forme d'ions en solution. Bon conducteur (NaCl, HCl, KMnO<sub>4</sub>).



**Electrolyte faible** : soluté qui est partiellement ionisé en solution. Le courant peut circuler, mais un électrolyte faible est un mauvais conducteur (acide acétique : CH<sub>3</sub>COOH).

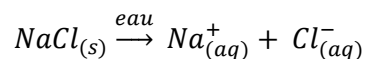


**Non - électrolyte** : soluté qui ne se dissocie pas, ou très faiblement, en ions en solution. Il reste majoritairement sous forme moléculaire. Ne conduit pas l'électricité (alcool : CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH)

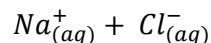
**Solvation** : Soit un électrolyte fort (exemple NaCl) qui est complètement dissocié par l'eau.

L'édifice cristallin constitué par des ions Na<sup>+</sup> et Cl<sup>-</sup> maintenus entre eux par des forces électrostatiques est dissocié par un solvant polaire tel que l'eau.

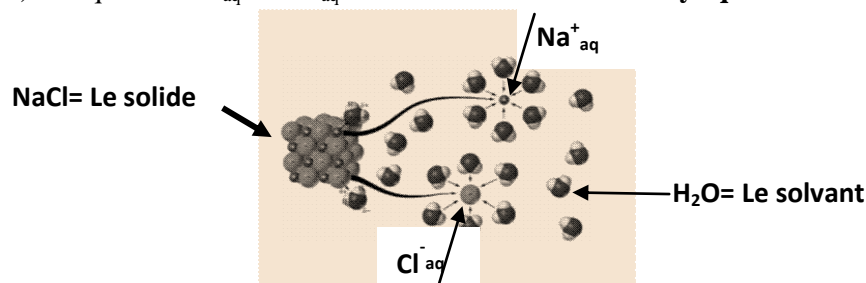
L'équation de la réaction associée à la dissolution du chlorure de sodium (sel de table) dans l'eau s'écrit :



La solution aqueuse de chlorure de sodium est notée :



Elle ne contient pas d'entités NaCl, mais des ions solvatés mobiles (ions entourés par des molécules de solvant) ou aqueux : Cl<sup>-</sup><sub>aq</sub> et Na<sup>+</sup><sub>aq</sub>. C'est une **solution électrolytique**.



**Dissolution de solides ioniques dans l'eau (cas de NaCl)**

### Remarque :

Lors de sa mise en solution, un solide ionique est, tant que la solution n'est pas saturée, totalement dissocié en ions solvatés.

## II - Les différentes expressions de la concentration

Soit un composé X présent dans une solution, on peut définir la composition de la solution en X en utilisant différentes relations :

**la concentration molaire** : C'est le rapport de la quantité de matière  $n$  de X (en mole) contenue dans un certain volume de solution divisée par ce volume de solution exprimé en litre (l) La concentration molaire a donc pour unité la **mole. l<sup>-1</sup>**. La concentration molaire est souvent également appelée **molarité** ; elle est alors symbolisée par la lettre **M**.

$$C = \frac{n \text{ (en mol)}}{V \text{ (en L.)}}$$

<p><b>La concentration massique :</b> C'est le rapport de la masse de composé X contenu dans un certain volume de solution divisée par ce volume de solution. La masse est exprimée en kg ou en g et le volume souvent exprimé en L et parfois en m<sup>3</sup>. (1 L = 1 dm<sup>3</sup> et 1 ml = 1 cm<sup>3</sup>) (1L=1kg <b>pour l'eau</b> car <math>\rho = 1 \text{ g/cm}^3</math>)</p>	$C_m = \frac{m(\text{en g.})}{V(\text{en L.})}$
<p>La molalité (<math>\mathcal{M}</math>) : exprime la quantité de soluté contenue dans 1 kg de solvant</p>	$M = \frac{\text{nombre de mole de soluté}}{\text{masse du solvant ( en Kg)}}$
<p><b>La normalité :</b> exprime le nombre d'équivalents-grammes de soluté par litre de solution. L'équivalent-gramme est la quantité de substance comprenant une mole des particules considérées Elle dépendra de la réaction par laquelle on va utiliser cette solution= ça sera nombre de mole de : (<b>H<sup>+</sup></b> pour solution <b>acide</b>, <b>OH<sup>-</sup></b> pour les <b>bases</b>, <b>e<sup>-</sup></b> pour une oxydo-réduction etc.) Unité : mole d'équivalent par litre ou N</p>	$N = \frac{n(\text{mol equivalent})}{V(\text{en L})}$
<p>Relation entre <b>normalité N</b> et <b>molarité M</b> ( ou concentration C ) : <b>Exemples !</b> pour monoacide <b>HCl</b> N = M car <b>p=1</b> HCl libère <b>1 H<sup>+</sup></b> <b>Ca(OH)<sub>2</sub></b> N = 2 M car <b>p = 2</b> Ca(OH)<sub>2</sub> donne 2 OH<sup>-</sup> <b>MnO<sub>4</sub><sup>-</sup></b> N = 5 M car <b>p = 5</b> MnO<sub>4</sub><sup>-</sup> met en jeu <b>5 e<sup>-</sup></b> au cours d'oxy-Red</p>	$N = p \times M \quad \text{Ou} \quad N = p \times C$
<p><b>Le pourcentage en masse</b> ou fraction massique : C'est le rapport p de la masse de composé X contenu dans un certain volume de solution divisée par la masse de ce volume de solution.</p>	$p(\text{en \%}) = \frac{m_X(\text{en g.})}{m_{\text{solution}}(\text{en g.})}$
<p><b>Le pourcentage en volume</b> ou fraction volumique : C'est le rapport p du volume de composé X contenu dans un certain volume de solution divisée par le volume de solution.</p>	$p = \frac{\text{volume du soluté (ml)}}{\text{volume de solution (ml)}} \times 100$
<p><b>La fraction molaire :</b> C'est le rapport x de la quantité de matière X(en mol) contenue dans un certain volume de solution divisée par la somme des quantités de matière de tous les constituants présents dans ce volume de solution. Soit n<sub>1</sub> le nombre de moles de soluté et n<sub>2</sub> le nombre de moles de solvant (exemple où on a 2 constituants) : la fraction molaire du soluté sera X<sub>1</sub> = n<sub>1</sub> / (n<sub>1</sub> + n<sub>2</sub>) la fraction molaire du solvant sera X<sub>2</sub> = n<sub>2</sub> / (n<sub>1</sub> + n<sub>2</sub>) Avec : X<sub>1</sub> + X<sub>2</sub> = 1</p>	$x_i = \frac{n_i(\text{en mol})}{\sum_i n_i(\text{en mol})}$

### III- Calcul du titre d'une solution.

Il est important de savoir exprimer le **titre** (c'est à dire le **concentration**) d'une solution. Pour cela, il est indispensable de savoir convertir des quantités de matière en masses (et inversement) ou de savoir calculer la masse d'un certain volume de solution.

#### 1) Exemple de calcul du titre d'une solution

Soit une solution aqueuse de nitrate de sodium NaNO<sub>3</sub> de concentration molaire C = 1,05 mol. l<sup>-1</sup>.

Déterminez sa concentration massique : C<sub>m</sub>, son pourcentage p(%) en masse et la fraction molaire X<sub>Na</sub> et X<sub>NO<sub>3</sub></sub> ; des ions constituants NaNO<sub>3</sub>. (Le nitrate de sodium se dissocie totalement en ions nitrate NO<sub>3</sub><sup>-</sup> et sodium Na<sup>+</sup> dans l'eau)

**Données** : Masses molaires atomiques de : Na = 23,0 g mol<sup>-1</sup> ; N = 14,0 g mol<sup>-1</sup> ; O = 16,0 g mol<sup>-1</sup>  
 masse volumique de la solution = 1,025 kg.l<sup>-1</sup>

**Réponse** :  $C_m = 89,25 \text{ g.l}^{-1}$        $p(\%) = 8,7 \%$        $X_{\text{Na}} = X_{\text{NO}_3} = 50 \%$

## 2) Dilution, mélange de plusieurs solutions.

On appelle **dilution** le fait de diminuer la valeur de la concentration d'un constituant X d'une solution en ajoutant à cette solution soit un certain volume de solvant pur, soit une certaine quantité d'une autre solution moins concentrée en X. La nouvelle concentration molaire du composé X s'obtiendra en additionnant les quantités de matières de X et en divisant par le volume total de la nouvelle solution.

En première approximation, ce volume total est très proche de la somme  $V_1 + V_2$  et la nouvelle concentration  $C_f$  vaut :

$$C_f = \frac{C_1V_1 + C_2V_2}{V_1 + V_2}$$

Essayez d'appliquer cette relation à la préparation de la solution ci-dessous :

### Exemple :

On mélange 500 ml d'une solution d'acide sulfurique à la concentration  $C = 1 \text{ mol.l}^{-1}$  et 350 ml d'une solution d'acide sulfurique à la concentration de 0,45 mol.l<sup>-1</sup>.

Quelle est la concentration de la solution obtenue ?

**Réponse** :  $C_f = \frac{1 \times 500 + 0,45 \times 350}{500 + 350}$       Donc :  $C_f = 0,77 \text{ mol.l}^{-1}$

## IV- Préparations des solutions (des exemples de calcul seront donnés en TD = travaux dirigés)

### 1) Préparation d'une solution par dissolution d'un composé solide.

#### a) Objectifs :

Préparer un volume  $V$  de solution de concentration  $C$  d'un composé X (solide).

#### b) Choix et calculs préliminaires :

Calculer la masse  $m$  du composé X à dissoudre dans le volume  $V$  de la fiole.

La masse  $m$  à dissoudre vaut :  $m = M_X \cdot C \cdot V$  où  $M_X$  est la masse molaire du composé X.

Unités spéciales :

**ppm** (US : *part per million*) :  $\frac{1}{10^6} \equiv \text{mg.kg}^{-1}$ .      **ppb** (US : *part per billion*) :  $\frac{1}{10^9} \equiv \mu\text{g.kg}^{-1}$ .

Solutions aqueuses :      1 ppm  $\approx 1 \text{ mg.L}^{-1}$  ;      1 ppb  $\approx 1 \mu\text{g.L}^{-1}$

### 2) Préparation d'une solution par dilution d'une solution de concentration connue.

#### a) Objectifs :

Préparer un volume  $V$  de solution d'un composé X à la concentration  $C$  par dilution d'une solution de X à la concentration  $C_0$  connue précisément et supérieure à  $C$ .

On appellera « *solution mère* » cette solution plus concentrée à partir de laquelle on va fabriquer la nouvelle solution « *solution diluée* ».

#### b) Choix et calculs préliminaires :

Calculons le volume  $V_0$  de la solution mère de concentration  $C_0$  à introduire dans la fiole.

On sait que :  $C_0 V_0 = C \cdot V$  (le nombre de mole est le même  $n_0 = n$ ) d'où  $V_0 = \frac{C \cdot V}{C_0}$

### 3) Préparation d'une solution par dilution d'une solution commerciale très concentrée

#### a) Objectifs :

Préparer un volume  $V$  de solution d'un composé X à la concentration  $C$  par dilution d'une solution commerciale de X. Les indications apparaissant sur l'étiquette du bidon contenant la solution commerciale sont la densité  $d$  de la solution, et le pourcentage en masse  $P$  du produit X.

b) **Choix et calculs préliminaires :**

$$V_0 = \frac{C.V.100.M_X}{P.d.\rho_{eau}}$$

Calcul du volume  $V_0$  de la solution commerciale à introduire dans la fiole :

Expression dans laquelle  $C$  est en mol.  $l^{-1}$ ,  $V$  et  $V_0$  en ml, la masse molaire de  $X$   $M_X$  en g.  $mol^{-1}$  et la masse volumique de l'eau pure  $\rho_{eau}$  en g.  $l^{-1}$ .

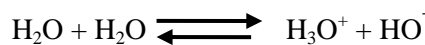
Soit à préparer, par exemple, 200,0 ml de solution d'acide chlorhydrique (HCl) à 0,50 mol.l par dilution d'une solution commerciale de densité  $d = 1,16$  et dont le pourcentage en masse  $P$  est 37%

(On appliquera la relation ci-dessus avec  $M_X = M_{HCl} = 36,5$  g. $mol^{-1}$ ,  $\rho_{eau} = 1000$  g.  $l^{-1}$ ,  $d = 1,16$ ,  $C = 0,50$  mol.  $l^{-1}$  et  $V = 200$  ml)

$V_0 = \frac{0,5 \times 200 \times 100 \times 36,5}{37 \times 1,16 \times 1000} = 8,50$  ml (c'est le volume de la solution commerciale concentrée à pipeter, compléter en ajoutant l'eau distillée (=diluer) jusqu'au trait de jauge d'une fiole de 200 ml, donc ajouter,  $200 - 8,5 = 191,5$  ml d'eau)

**V- Autoprotolyse de l'eau**

L'autoprotolyse de l'eau est la réaction entre deux molécules d'eau suivant le bilan :



Cette réaction est très peu avancée ( $[H_3O^+]$  est très faible). On remarquera que:  $[H_3O^+] = [HO^-]$  la solution étant électriquement neutre.

**1) Calcul des concentrations des ions  $H_3O^+$  et  $OH^-$** 

- Dans l'eau pure, les concentrations de  $H_3O^+$  et  $OH^-$  sont égales puisque les ions ne proviennent que de l'autoprotolyse.
- Le produit ionique de l'eau est la **constante d'équilibre** associée à l'équation d'autoprotolyse de l'eau. Cette constante est notée  $K_e$ .

$$K_e = [H_3O^+][OH^-]$$

- Donc,  $K_{eau} = [H_3O^+][OH^-]$  peut s'écrire  $K_{eau} = [H_3O^+]^2 = [OH^-]^2 = 10^{-14}$
- On déduit que  $[H_3O^+] = [OH^-] = 10^{-7}$  mol/L
- La dissolution d'un acide ou d'une base dans l'eau détruit l'égalité des concentrations des ions hydronium ( $[H_3O^+]$ ) et des ions hydroxyde ( $[OH^-]$ ).  
 $K_e$  s'exprime sans unité alors que les concentrations sont exprimées en mol.L<sup>-1</sup>.  **$K_e$  ne dépend que de la température.** à 25°C, on a:  $K_e = 1,0 \cdot 10^{-14}$ . ( $K_e$  croît lorsque la température augmente).

Toutefois, les nouvelles valeurs de concentration doivent toujours satisfaire le produit ionique de l'eau.

**2) Effet nivelant ou différentiel d'un solvant**

Le solvant utilisé c'est l'eau

L'eau exerce un "**effet nivelant**" = « amener au même niveau ». La réaction de dissociation d'un acide fort est totale ; c'est à dire que *cet acide n'existe plus dans la solution* ; il a été totalement remplacé par une quantité égale en moles de  $H_3O^+$ . On ne peut donc pas différencier dans l'eau les acides plus forts que  $H_3O^+$ . On dit qu'il se produit un « nivellement » de leurs forces à celle de  $H_3O^+$  L'ion hydronium  $H_3O^+$  est l'acide le plus fort qui puisse exister dans l'eau

On parle également de "**effet nivelant**" pour la base :

Il n'existe pas, dans ce solvant (l'eau), de base plus forte que  $OH^-$ , car il réagirait sur  $H_2O$  pour donner ce dernier ion. (S'il existe des bases plus fortes, leurs forces seront nivelées au niveau de celle de  $OH^-$ )

## CHAPITRE II : LES REACTIONS ACIDO-BASIQUES

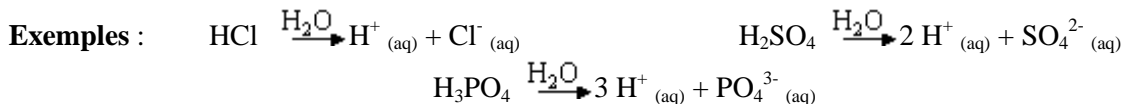
### I- Historique des notions d'acide et de base.

#### 1) Théorie d'ARRHENIUS. (1859-1927)

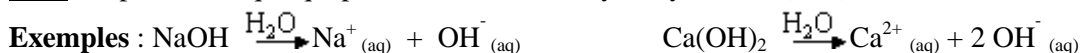
**Arrhenius** est le père de la théorie des ions

En 1886. Arrhenius (Suédois) donne les définitions suivantes pour un acide et une base :

**Acide** : Espèce chimique qui peut libérer des ions hydrogène,  $H^+$ .



**Base** : Espèce chimique qui peut libérer des ions hydroxyde,  $HO^-$  ( $OH^-$ )



L'hydroxyde de sodium, en solution aqueuse est aussi appelé "**soude**".

- ✓ Cette théorie ne prend en considération que les solutions aqueuses, alors que des réactions peuvent se faire en phase gazeuse ou **dans d'autres solvants** que  $H_2O$ .
- ✓ Pour Arrhenius, les bases sont toujours des hydroxydes, alors qu'il peut en exister d'autres. (exemple :  $NH_3$ )
- ✓ Pour Arrhenius, un sel doit être neutre, or il existe des sels acides, basiques et neutres !
- ✓ dans l'eau, un proton,  $H^+$ (aq), en réalité va s'associer avec une molécule d'eau pour former l'ion hydronium,  $H_3O^+$ (aq)

On va utiliser  $H^+$ (aq) et  $H_3O^+$ (aq) indifféremment :  
 \*  $H^+$ (aq) est plus commode  
 \*  $H_3O^+$ (aq) est plus réaliste

L'ionisation d'un acide peut donc être écrite de deux façons :

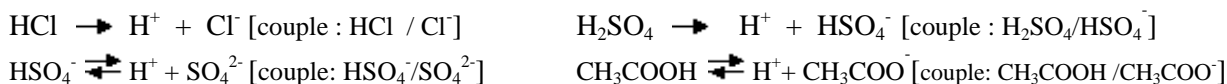


#### 2) Acides/bases de BRONSTED (1879–1947) et LOWRY (1874 –1936)

En 1923 BRONSTED (BROENSTEDT) (Suédois) et LOWRY (Anglais) ont énoncé chacun de son côté, une **théorie** très **importante** pour le **calcul** des **pH**. Elle est valable pour tous les solvants.

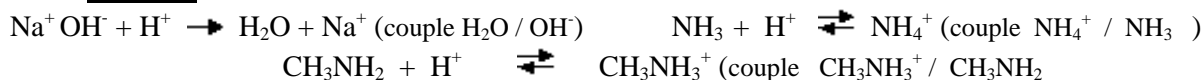
- \***Un acide** est une espèce (molécule ou ion) susceptible de céder un proton (c'est-à-dire un ion  $H^+$ )  
(un **acide** est un **donneur** de protons)

#### • **Exemple**



- \***Une base** est une espèce (molécule ou ion) susceptible de fixer un proton.  
(une **base** est **accepteur** de protons)

#### **Exemple:**



La définition de Bronsted-Lowry, bien que résolvant une partie des problèmes qui se posaient avec la théorie d'Arrhenius, ne permet pas encore de caractériser tous les acides et toutes les bases. En effet, dans le tableau périodique, certains éléments peuvent agir tantôt comme acide, tantôt comme base.

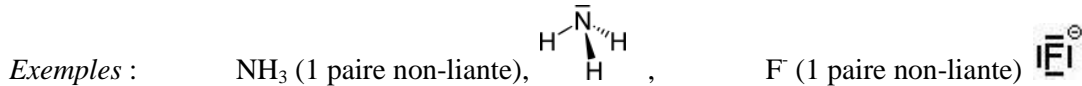
### 3) L'acidobasicité selon LEWIS (1875-1946)

Presque à la même époque (vers 1923) que les auteurs précédents (Bronsted et Lowry..), Lewis (Américain) proposa une définition des acides et bases beaucoup plus générale que la leur, il voulut débarrasser les concepts de ce qu'il appelait le « culte du proton ».

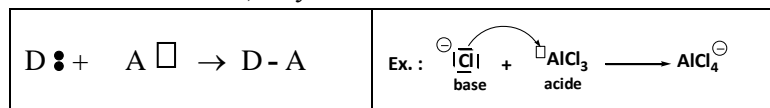
Un acide pour Lewis est un **accepteur d'électrons** (électrophile)



- Une base pour Lewis est toute substance qui est un **donneur d'électrons** (nucléophile)



**Autrement** : La réaction acide base est la mise en commun limitée d'un doublet d'électron entre un **donneur D** (la **base** de Lewis) (possédant doublet électronique libre  $\bullet$ ) et un **accepteur A** de doublet (l'**acide** de Lewis) (présentant une lacune  $\square$ ). il y a formation d'une liaison covalente !



#### Remarques

- Le proton n'a plus de rôle particulier.
  - Pour les bases, conception peu éloignée de celle de Bronsted car les espèces qui peuvent fixer un proton (base de Bronsted) possèdent précisément un doublet libre.
  - Par contre la définition des acides par Lewis est beaucoup plus générale, puisqu'elle englobe toute espèce comportant une case (ou orbitale) vide dans ces conditions  $\text{H}^+$  est lui-même un acide, L'acide de Lewis est souvent un cation métallique et la base est un anion ou une base de Bronsted.
- L'acido-basicité selon Lewis est aussi appelé « complexation en solution »

\*\*\* Les chapitres suivants se basent essentiellement sur la définition de BRONSTED

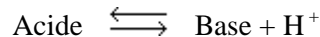
## II - Equilibres acido-basiques en milieu aqueux

### 1) Notion de couple Acide/Base

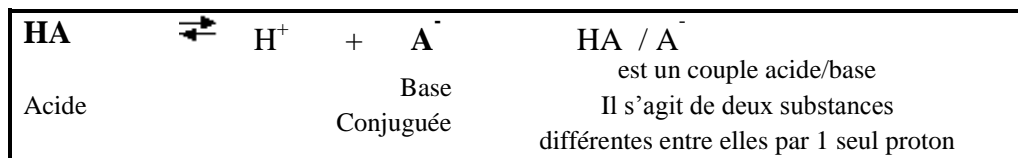
Un comportement acide ou un comportement basique **ne peut se manifester seul** : un ion  $\text{H}^+$  ne pourra exister en solution. Par contre un acide en présence d'une base pourra céder un ion  $\text{H}^+$  qui sera immédiatement capté par la base.

Cette théorie repose beaucoup sur la notion de **couple** acide / base

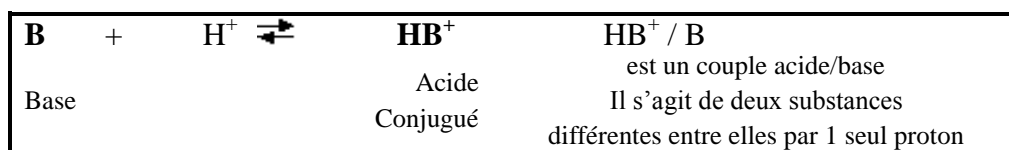
Un couple acide / base est constitué d'un acide et d'une base conjugués c'est-à-dire reliés par :



On considère donc un acide HA et sa base conjuguée  $\text{A}^-$  :



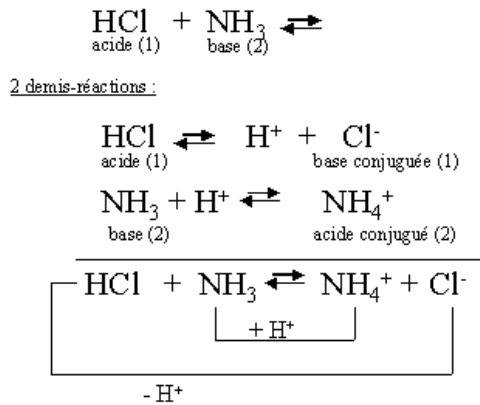
Ou bien une base B et son acide conjugué  $\text{HB}^+$



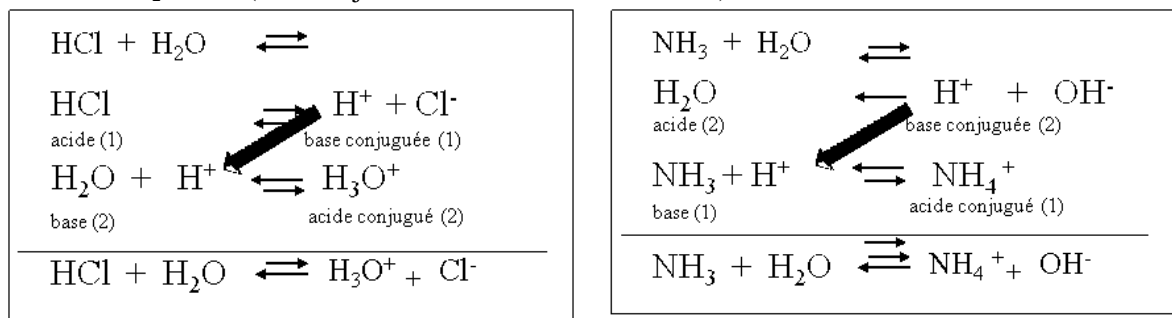


## 2) La réaction acide base

C'est un transfert de H<sup>+</sup> (proton) entre deux couples Acides-Bases. Les ions H<sup>+</sup> n'interviennent plus dans l'équation-bilan.

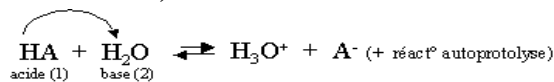


La théorie de Bronsted-Lowry permet d'expliquer également la formation des espèces H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> et OH<sup>-</sup> dans un milieu selon que l'on rajoute à de l'eau un acide ou une base. Elle permet donc d'expliquer ce qu'Arrhenius avait découvert. La théorie d'Arrhenius est un cas particulier qui implique les couples : H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>/H<sub>2</sub>O (où l'eau est alors une base conjuguée de l'acide) et H<sub>2</sub>O/OH<sup>-</sup> (où l'eau joue cette fois le rôle de l'acide).



## 3) Milieu acide, milieu basique

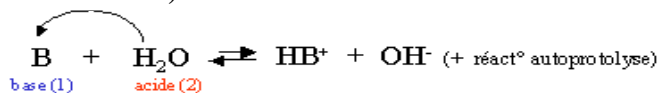
### a) Un acide dans l'eau :



=> Une solution est **acide** si : [H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>] > [OH<sup>-</sup>].

Exemple : [H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>] = 10<sup>-3</sup> mol.L<sup>-1</sup> => [OH<sup>-</sup>] =  $\frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{10^{-14}}{10^{-3}} = 10^{-11} \text{ mol.L}^{-1}$

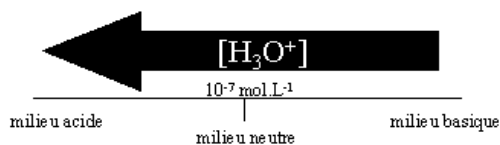
### b) Une base dans l'eau :



=> Une solution est **basique** si [H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>] < [OH<sup>-</sup>].

Exemple : [OH<sup>-</sup>] = 10<sup>-4</sup> mol.L<sup>-1</sup> => [H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>] =  $\frac{K_e}{[\text{OH}^-]} = \frac{10^{-14}}{10^{-4}} = 10^{-10} \text{ mol.L}^{-1}$

### Echelle d'acidité et pH



Cette échelle basée sur la concentration en ions H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> n'est pas très pratique, car les concentrations peuvent varier de 10<sup>-14</sup> à 1 ! Une autre échelle a été mise en place pour pouvoir comparer plus facilement l'acidité, il s'agit de l'échelle de pH.

#### 4) Mesure de l'acidité - Notion de pH – indice de Sørensen (1909)

Le pH d'une solution « **potentiel Hydrogène** ») est égal à la relation  $\boxed{\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+]}$  où log est la fonction logarithmique en base 10 et  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  est la concentration en ions  $\text{H}_3\text{O}^+$ .

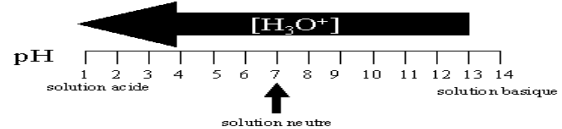
En fait  $\text{pH} = -\log a_{\text{H}^+} = -\log(\gamma_{\text{H}^+} \cdot [\text{H}^+])$  où  $a_{\text{H}^+}$  est l'activité,  $\gamma_{\text{H}^+}$  le coefficient d'activité et  $[\text{H}^+]$  la concentration.

Dans le cas des solutions peu concentrées, le coefficient d'activité de  $\text{H}^+$  est voisin de 1 ; on confond alors activité et concentration et on écrit alors que  $\text{pH} = -\log[\text{H}^+]$ .

Exemple : Si une solution acide a une concentration en  $\text{H}_3\text{O}^+$  égale à  $10^{-6}$  son  $\text{pH} = -\log 10^{-6} = 6$

Par conséquent, connaissant le pH, l'on peut retrouver la concentration en ions  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  par la relation suivante :  $\boxed{[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}}}$

Sur l'échelle des pH, l'acidité ne varie donc que de 0 à 14. ( $0 < \text{pH} < 14$ )



Notons que lorsque le pH augmente, la concentration en  $\text{H}_3\text{O}^+$  diminue.

Une solution est dite neutre si  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-7}$  son  $\text{pH} = 7$ .

Une solution est **acide** si  $[\text{H}_3\text{O}^+] > 10^{-7} \text{ mol.l}^{-1}$ , c'est à dire son  $\text{pH} < 7$

Une solution est **basique** si  $[\text{H}_3\text{O}^+] < 10^{-7} \text{ mol.l}^{-1}$ , c'est à dire son  $\text{pH} > 7$ .

#### 5) Force des acides et des bases

Lorsque la réaction est totale, les réactifs continuent de réagir tant qu'un des réactifs, le réactif limitant, n'a pas été totalement consommé.

##### a) Constante d'acidité

La définition de Bronsted laisse supposer qu'un acide fort cède facilement un proton  $\text{H}^+$  et qu'une base forte a une très grande affinité pour les protons. L'application de la loi d'action de masse aux équilibres acido-basiques apporte une définition quantitative de la force des acides et des bases.



$K_a$  est la **constante d'acidité** du couple acide base  $\text{AH}/\text{A}^-$ , on associe  $\text{p}K_a$  au couple acide/base  $\text{AH}/\text{A}^-$

$$K_a = \frac{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{AH}]} \quad \text{et} \quad \text{p}K_a = -\log(K_a) \quad \text{soit} \quad K_a = 10^{-\text{p}K_a}$$

Plus la constante d'acidité  $K_a$  d'un couple  $\text{AH}/\text{A}^-$  est **grande**, plus  $\text{p}K_a$  est petit, plus l'acide **AH est fort** et sa base conjuguée  $\text{A}^-$  faible (Voir  $\text{p}K_a$  de couples acide/base en annexe)

Plus la constante d'acidité d'un couple  $\text{AH}/\text{A}^-$  est petite, plus  $\text{p}K_a$  est grand, plus l'acide **AH est faible** et sa base conjuguée  $\text{A}^-$  fort.

Remarques : Le pH mesure l'acidité ou la basicité d'une solution et non la force de l'acide ou la base en solution.

Alors que le  $\text{p}K_a$  mesure la force propre de l'acide ou de sa base conjuguée indépendamment de sa concentration.

Un acide fort est un acide dont la réaction d'hydrolyse est totale : l'acide fort **AH** est entièrement dissocié dans l'eau.

*Un acide fort appartient à un couple acide/base pour lequel  $\text{p}K_a < 0$ .*

La base conjuguée d'un acide fort est indifférente dans l'eau

**b) Constante de basicité**

En utilisant le caractère amphotère (ampholyte) de l'eau, on définit la constante de basicité comme la constante de la réaction suivante :

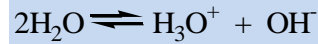


On la note  $K_b(T)$  :

$$K_b(T) = \frac{[BH^+][OH^-]}{[B]}$$

**c) Produit ionique de l'eau**

En considérant que l'eau est un composé amphotère, on définit le produit ionique de l'eau comme la constante de réaction de la réaction suivante :



Cette réaction est également appelée autoprotolyse de l'eau et la constante de réaction associée à celle-ci est notée  $K_e(T)$  : elle vaut  $K_e = 10^{-14}$  à 25°C.

$$K_e(T) = [H_3O^+][OH^-]$$

**d) Relations entre  $K_a$  et  $K_b$  ou  $pK_a$  et  $pK_b$** 

On a, entre ces constantes, la relation suivante :  $K_a = \frac{K_e}{K_b}$

Ou encore :  $K_a K_b = K_e = 10^{-14}$

Ou bien :  $pK_a + pK_b = pK_e = 14$

Cette relation est générale, elle s'applique à toute solution aqueuse, quelle que soit l'origine des ions  $H_3O^+$  et  $OH^-$  et quelles que soient les autres espèces présentes en solution. **Il n'est donc pas nécessaire, pour les bases d'établir une échelle de basicité.** Il suffit de connaître les  $K_a$  des acides conjugués. C'est pourquoi, on parlera dorénavant du  $K_a$  du couple.

**e) Effet nivelant ou différentiel d'un solvant (voir page 9)**

Rappelons que le solvant utilisé c'est l'eau

L'eau exerce un "effet nivelant" = « amener au même niveau »

La réaction de dissociation d'un acide fort est totale ; c'est à dire que *cet acide n'existe plus dans la solution* ; (= n'est pas observable dans l'eau) *il a été totalement remplacé par une quantité égale en moles de  $H_3O^+$* . On ne peut donc pas **différencier** dans l'eau les acides plus forts que  $H_3O^+$ . On dit que ces acides sont nivelés par l'eau ou qu'il se produit un « nivellement » de leurs forces à celle de  $H_3O^+$  L'ion hydronium  $H_3O^+$  est l'acide le plus fort qui puisse exister dans l'eau

On parle également de "effet nivelant" pour la base :

Il n'existe pas, dans ce solvant (l'eau), de base plus forte que  $OH^-$ . car il réagirait sur  $H_2O$  pour donner ce dernier ion. (S'il existe des bases plus fortes, leurs forces seront nivelées au niveau de celle de  $OH^-$ )

C'est pour cela que dans l'eau, on ne peut classer les acides (bases) forts entre eux

Si on veut les **classer**, on utilise un solvant autre que l'eau. (Voir Annexe I)

**f) Diagramme de prédominance**

Pour tracer un diagramme de prédominance, on isole  $[H_3O^+]$  de la constante d'acidité  $K_a$ .

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

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

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

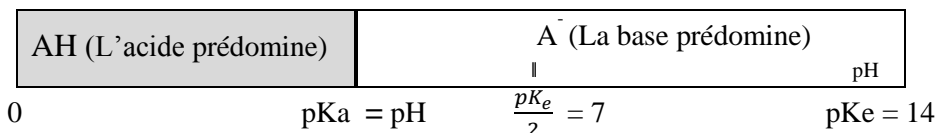
Puisque :  $pH = -\log[H_3O^+]$ . ET  $pK_a = -\log[K_a]$ .

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

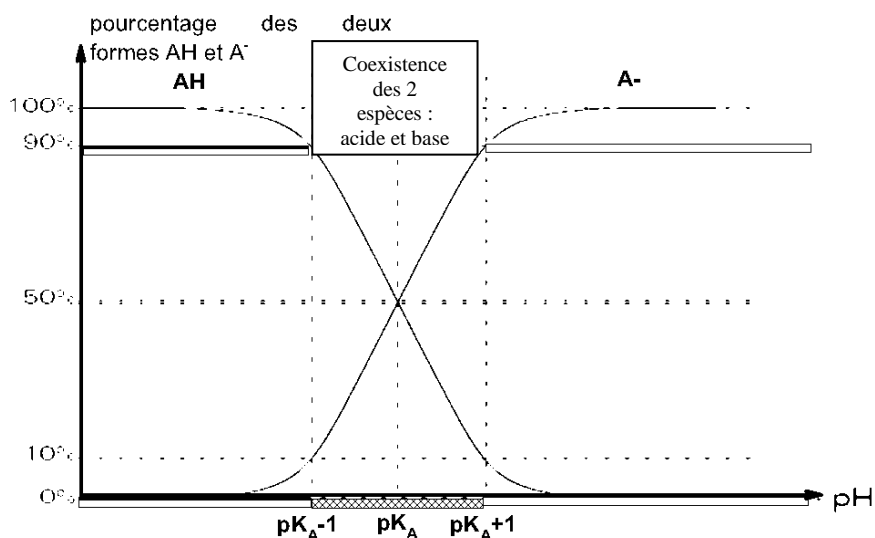
On a donc la frontière entre les deux domaines de prédominance :  $pH = pK_a$ .

- Si  $[A^-] > [HA]$ , alors  $pH > pK_a$ .
- Si  $[A^-] < [HA]$ , alors  $pH < pK_a$ .

D'où le diagramme de prédominance suivant :



**Diagramme de prédominance acide-base**



**III. Relations quantitatives**

**1) Calcul du pH des solutions aqueuses**

**Rappel : Utilisation des logarithmes décimaux :** rappel des propriétés des logarithmes

$\log(a \times b) = \log a + \log b$        $\log(a/b) = \log a - \log b$        $\log(1/a) = -\log a = \text{colog } a$

Pour calculer le pH, il faut : \*Ecrire les réactions des équilibres chimiques des espèces en présence

\*Ensuite utiliser les 4 relations suivantes :

- Conservation de la matière ; **C.M**
- Neutralité électrique ; **N.E**
- Produit ionique de l'eau  $K_e = [H_3O^+][OH^-]$
- Constante d'acidité ;  $K_a = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[AH]}$

Remarque concernant la neutralité électrique ! En général on a :  $\sum C_{i+} Z_{i+} = \sum C_{j-} |Z_{j-}|$

$C_i$  : concentration de l'espèce i ;  $Z_i$  : sa charge

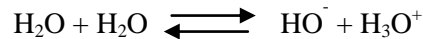
Le pH ne se mesure pas avec une précision supérieure à 0,01 unité. On pratique habituellement des approximations.

**2) Calcul du pH des solutions acides**

Soit la réaction acido-basique :  $\text{AH}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{A}^-(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$

Les deux couples acido-basiques mis en jeu sont  $\text{AH} / \text{A}^-$  et  $\text{H}_3\text{O}^+ / \text{H}_2\text{O}$ . Il s'agit en fait d'une réaction d'hydrolyse.

La réaction acido-basique se produisant en solution aqueuse coexiste à tout instant avec l'équilibre de dissociation de l'eau :



Un inventaire nous indique que 5 espèces sont présentes en solution :  $\text{AH}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{A}^-$ ,  $\text{OH}^-$  et  $\text{H}_3\text{O}^+$ . Les concentrations de ces espèces sont reliées entre elles par quatre relations (Soit  $C_a$ , la concentration initiale en acide):

• La conservation de la matière :  $C_a = [\text{A}^-] + [\text{AH}]$  (1).

• L'équation d'électroneutralité, appliquée à la solution :  $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{A}^-]$  (2)

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

• Le produit ionique de l'eau :  $K_e = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$  (4)

On cherche à **exprimer la concentration en ion hydronium,  $\text{H}_3\text{O}^+$  en fonction de paramètres connus** tels que  $K_a$ ,  $K_e$  et  $C_a$ .

D'après l'expression du produit ionique (4) :  $[\text{OH}^-] = \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$

En remplaçant  $[\text{OH}^-]$  dans l'expression d'électroneutralité (2), il vient :

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

En remplaçant  $[\text{A}^-]$  par son expression dans la relation de conservation de la matière (1), on a :

$$[\text{AH}] = C_a - \left( [\text{H}_3\text{O}^+] - \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \right) = C_a - [\text{H}_3\text{O}^+] + \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

On a ainsi obtenu une expression pour  $[\text{A}^-]$  et  $[\text{AH}]$  qu'on utilise dans l'expression de la loi d'action de masse (3):

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

$$K_a = \frac{\left( [\text{H}_3\text{O}^+] - \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \right) \times [\text{H}_3\text{O}^+]}{\left( C_a - [\text{H}_3\text{O}^+] + \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \right)}$$

$$K_a = \frac{([\text{H}_3\text{O}^+]^2 - K_e)}{C_a [\text{H}_3\text{O}^+] - [\text{H}_3\text{O}^+]^2 + K_e}$$

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^3 - K_e [\text{H}_3\text{O}^+]}{C_a [\text{H}_3\text{O}^+] - [\text{H}_3\text{O}^+]^2 + K_e} \Rightarrow K_a C_a [\text{H}_3\text{O}^+] - K_a [\text{H}_3\text{O}^+]^2 + K_a K_e = [\text{H}_3\text{O}^+]^3 - K_e [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^3 - K_e [\text{H}_3\text{O}^+] - K_a C_a [\text{H}_3\text{O}^+] + K_a [\text{H}_3\text{O}^+]^2 - K_a K_e = 0$$

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

Le calcul du pH, qui est =  $-\log [\text{H}_3\text{O}^+]$ , consiste donc à résoudre **une équation du 3<sup>ème</sup> degré**.

Nous pouvons obtenir des solutions approchées en faisant des **approximations**, conduisant à des simplifications qui **doivent être justifiées**.

**La 1ère approximation** dépend du **milieu** (acide ou base)

En milieu acide,  $[\text{H}_3\text{O}^+] \gg [\text{OH}^-]$

Négliger la quantité d'ions  $\text{OH}^-$  provenant de la dissociation de l'eau devant celle provenant de la dissociation de l'acide. Ce qui revient à négliger le terme  $[\text{OH}^-]$ .

En milieu basique,  $[\text{H}_3\text{O}^+] \ll [\text{OH}^-]$

Négliger la concentration des ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  provenant de la dissociation de l'eau devant celle provenant de l'hydrolyse de la base. Ce qui revient à négliger le terme  $[\text{H}_3\text{O}^+]$

Quand peut-on faire cette approximation ?

La 1ère approximation est largement justifiée dans la plus part des cas. Cependant si l'acide (ou la base) est extrêmement dilué les ions  $H_3O^+$  (ou  $OH^-$ ) provenant de la dissociation de l'eau ne peuvent plus être négligés devant ceux provenant de l'acide (ou la base).

**La 2ème approximation** dépend de la **force** de l'acide (ou la base) étudié(e) :

\* Si l'acide AH est fort sa réaction de dissociation est totale, il ne reste pratiquement plus de molécules AH et sa concentration [AH] peut être négligée devant  $[A^-]$ .

\* Si l'acide AH est faible et peu dissocié on peut négliger la forme dissociée  $[A^-]$  devant la forme non dissociée [AH].

Quand peut-on faire la 2ème approximation ?

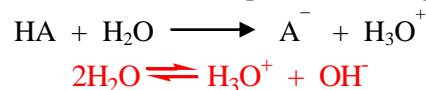
On admet en général, que  $[A^-]$  est **négligeable** devant [AH] si elle est **au moins dix fois plus petite** qu'elle.

\*Pour un acide faible cette condition se traduit par  $\frac{K_a}{C_0} \leq 0,01$ .

\*Pour une base faible la condition de validité de devient :  $\frac{K_b}{C_0} \leq 0,01$ .

### 3) Calcul de pH des acides forts

Soit un monoacide fort HA, on écrit les réactions des équilibres chimiques des espèces en présence :



On écrit les relations existant entre les concentrations des espèces ( $C_a$  est la concentration introduite d'acide) :

- Relation de conservation des espèces :  $[A^-] = C_a$  (1)
- Relation d'électroneutralité :  $[H_3O^+] = [A^-] + [OH^-]$  (2)
- Constantes d'équilibres : (pas d'équilibre car la dissociation de l'acide est totale).
- Produit ionique de l'eau :  $[H_3O^+] \cdot [OH^-] = 10^{-14} = K_e$

Des relations {1, 2} on tire :  $[H_3O^+] = C_a + [OH^-]$

#### Approximation :

➤ Le milieu étant très acide,  $[OH^-]$  est négligeable devant  $[H_3O^+]$ .

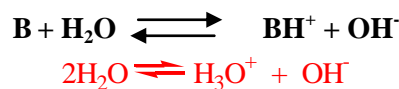
Il reste :  $[H_3O^+] = C_a$  et  $pH = -\log C_a$  POUR UN ACIDE FORT

Si le milieu est très dilué  $[OH^-]$  n'est plus négligeable.

Si le milieu est très concentré, le pH diminue car la dissociation n'est plus totale.

### 4) Calcul de pH des solutions de bases

Soit la réaction acido-basique suivante :



Les couples acido-basiques mis en jeu sont  $BH^+/B$  et  $H_2O / OH^-$ .

Un inventaire des espèces en solution nous donne les espèces suivantes : B,  $H_2O$ ,  $BH^+$  et  $OH^-$ .

Ecrivons tout d'abord les différentes équations, appliquées à une solution basique. En appliquant les lois d'action de masse (constante d'acidité) (1), de l'autoprotolyse de l'eau (2), de l'électroneutralité (3) et celle de la conservation de la matière (4), nous avons les équations suivantes :

$$K_a = \frac{[B][H_3O^+]}{[BH^+]} \quad (1)$$

$$K_e = [OH^-] [H_3O^+] \quad (2)$$

$$[OH^-] = [H_3O^+] + [BH^+] \quad (3)$$

$$C_b = [B] + [BH^+], \quad \text{avec } C_b \text{ concentration initiale en base} \quad (4)$$

Si d'après (3)  $[\text{OH}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{BH}^+]$  alors  $[\text{BH}^+] = [\text{OH}^-] - [\text{H}_3\text{O}^+]$

Et d'après (2)  $[\text{OH}^-] = \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$

Alors 
$$[\text{BH}^+] = \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]} - [\text{H}_3\text{O}^+] \quad (5)$$

De plus, si d'après (4)  $C_b = [\text{B}] + [\text{BH}^+]$  alors  $[\text{B}] = C_b - [\text{BH}^+]$

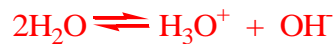
Et d'après (5) 
$$[\text{B}] = C_b - \left[ \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]} - [\text{H}_3\text{O}^+] \right] \quad (6)$$

Ainsi : En remplaçant  $[\text{B}]$  (6) et  $[\text{BH}^+]$  (5) dans (1)  $K_a = \frac{[\text{B}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{BH}^+]}$

On obtient:  $[\text{H}_3\text{O}^+]^3 + (K_a + C_b) [\text{H}_3\text{O}^+]^2 - K_e [\text{H}_3\text{O}^+] - K_e K_a = 0$

Nous avons une équation du 3<sup>ème</sup> degré. Les mêmes approximations que celles faites précédemment (dans le cas des acides, page 16) permettent de simplifier et d'obtenir une solution approchée.

### 5) Calcul de pH d'une solution de base forte



L'expression de la conservation de la matière devient  $C_0 = [\text{BH}^+]$

La relation de neutralité électrique  $[\text{BH}^+] = [\text{OH}^-]$  (1<sup>ère</sup> approx. ).

En définitive

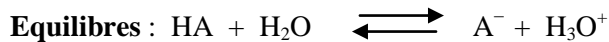
$$[\text{OH}^-] = C_b \text{ et } \text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] = C_b = -\log C_b$$

$$\text{comme } \text{pH} + \text{pOH} = \text{p}K_e = 14 \quad \text{pH} = 14 + \log C_b \quad (13)$$

$$\boxed{\text{pH} = 14 + \log C_b} \quad \text{pour une base forte}$$

### 6) Calcul de pH des acides faibles

Soit un monoacide faible HA



- Relation de conservation des espèces :  $[\text{A}^-] + [\text{HA}] = C_0 \quad (1)$

- Relation d'électroneutralité :  $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{A}^-] + [\text{OH}^-] \quad (2)$

- Constantes d'équilibres :  $K_a = \frac{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}]} \quad (3)$

- Produit ionique de l'eau :  $K_e = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 10^{-14} \quad (4)$

Dans la relation (3) on remplace les termes de concentration de HA et A<sup>-</sup> évalués respectivement dans (1) et (2).

$$K_a = \frac{([\text{H}_3\text{O}^+] - [\text{OH}^-])[\text{H}_3\text{O}^+]}{C_0 - ([\text{H}_3\text{O}^+] - [\text{OH}^-])} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2 - [\text{OH}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{C_0 - ([\text{H}_3\text{O}^+] - [\text{OH}^-])}$$

On obtient:  $[\text{H}_3\text{O}^+]^2 - K_e = K_a(C_0 - ([\text{H}_3\text{O}^+] - [\text{OH}^-]))$ .

On peut faire les approximations suivantes (à valider postérieurement) :

- 1<sup>ère</sup> Approximation : Le milieu est acide (si  $K_a$  n'est pas trop faible) : alors  $[\text{OH}^-] \ll [\text{H}_3\text{O}^+]$ ,  
il reste :  $[\text{H}_3\text{O}^+]^2 = K_a (C_0 - [\text{H}_3\text{O}^+])$

- 2<sup>ème</sup> Approximation : Le milieu est un milieu acide faible très peu dissocié :  $[\text{H}_3\text{O}^+] \ll C_0$ ,  
il reste :  $[\text{H}_3\text{O}^+]^2 = K_a \cdot C_0 \quad \text{pH} = 1/2 (\text{p}K_a - \log C_0)$

Pour un acide faible  $\boxed{\text{pH} = 1/2 \text{p}K_a - 1/2 \log C_a}$  Si  $\text{pH} \leq 6,5$  et  $\text{pH} \leq (\text{p}K_a - 1)$

Cas n°1 : La première approximation n'est pas vérifiée

On ne peut donc plus négliger les ions hydronium  $H_3O^+$  venant de la dissociation de l'eau. Cependant, l'acide peut toujours être considéré comme très peu dissocié. Nous avons ainsi les équations suivantes :

$C_a = [AH]$  avec  $C_a$ , concentration initiale en acide

$$[H_3O^+] = [A^-] + [OH^-]$$

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

$$K_e = [OH^-].[H_3O^+]$$

Nous avons ainsi :  $K_a = ([H_3O^+] - [OH^-]) [H_3O^+] / C_a$

$$K_a = ([H_3O^+]^2 - [OH^-][H_3O^+]) / C_a = ([H_3O^+]^2 - K_e) / C_a$$

On obtient donc l'équation suivante :  $[H_3O^+]^2 = C_a K_a + K_e$

**Cas n°2** : La deuxième approximation n'est pas vérifiée

La concentration en ions hydronium  $H_3O^+$  venant de la dissociation de l'eau est négligeable devant celle venant de la dissociation de l'acide. Par contre, l'acide est suffisamment dissocié, dans ce cas et sa base conjuguée doit être considérée dans la relation de conservation de la matière.

Nous avons ainsi les équations suivantes :

$C_a = [AH] + [A^-]$  avec  $C_a$  : concentration initiale en acide

L'électroneutralité :  $[H_3O^+] = [A^-]$

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

$$K_e = [OH^-].[H_3O^+]$$

En remplaçant  $[AH]$  et  $[A^-]$  dans l'expression de la constante d'acidité  $K_a$ , il vient

$$C_a - [A^-] = [AH] \text{ donc } [AH] = C_a - [H_3O^+]$$

$$\text{Nous avons ainsi } K_a = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[AH]} = \frac{[H_3O^+][H_3O^+]}{C_a - [H_3O^+]}$$

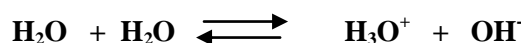
On obtient ainsi une équation du second degré :

$$[H_3O^+]^2 + K_a [H_3O^+] - K_a C_a = 0$$

$$\text{La solution acceptable est : } [H_3O^+] = \frac{-K_a + \sqrt{K_a^2 + 4K_a \cdot C_a}}{2}$$

## 7) Calcul de pH de bases faibles

Soit la réaction acido-basique suivante :  $B + H_2O \rightleftharpoons BH^+ + OH^-$



Le calcul du pH est facilement résolu si les deux approximations sont vérifiées :

*1<sup>ère</sup> approximation* : La solution est suffisamment basique. Alors, les ions hydronium  $H_3O^+$  peuvent être négligés devant les ions hydroxyde  $OH^-$ . Par définition, cette hypothèse est vérifiée si le  $pH \geq 7$ .

*2<sup>ème</sup> approximation* : La base est suffisamment faible. Alors, La concentration  $[BH^+]$  est négligeable devant celle de  $[B]$ . Cette 2<sup>ème</sup> approximation est vérifiée si  $[B] / [BH^+] \geq 10$ . En utilisant la loi d'action de masse :

$$K_a / [H_3O^+] \leq 10.$$

La 2<sup>ème</sup> loi est valable si  $pH \geq (pK_a + 1)$

Si les deux approximations sont vérifiées alors :

$$K_a = \frac{[B][H_3O^+]}{[BH^+]} \dots\dots\dots(1)$$

$$K_e = [OH^-] [H_3O^+] \dots\dots\dots (2)$$

$$[OH^-] = [H_3O^+] + [BH^+] \dots\dots\dots(3)$$

$$C_b = [B] + [BH^+] \quad \text{avec } C_b \text{ concentration initiale en base } \dots\dots (4)$$

l'équation d'électroneutralité  $[OH^-] = [H_3O^+] + [BH^+]$  (3) devient :  $[OH^-] = [BH^+]$



- L'équation de conservation de la matière (2)  $C_b = [B] + [BH^+]$ , devient  $C_b = [B]$
  - La loi d'action de masse  $K_a = \frac{[B][H_3O^+]}{[BH^+]}$  (1°) devient  $K_a = \frac{C_b[H_3O^+]}{[BH^+]}$
- $$K_a = \frac{C_b[H_3O^+]}{[OH^-]} = \frac{C_b[H_3O^+]^2}{K_e}$$

$$\text{Et donc : } [H_3O^+]^2 = \frac{K_a K_e}{C_b}$$

$$pH = -\log [H_3O^+], \text{ il vient } [H_3O^+] = \sqrt{\frac{K_a K_e}{C_b}}$$

$$pH = -\log \left[ \frac{K_a K_e}{C_b} \right]^{1/2} = -1/2 \log \left( \frac{K_a K_e}{C_b} \right) = -1/2 \log K_a - 1/2 \log K_e + 1/2 \log C_b$$

$$pH = 1/2 (pK_a + 14 + \log C_b) \quad \text{avec} \quad K_e = 10^{-14}$$

**Nous avons donc :**

**Pour une base faible :**  $\boxed{pH = 1/2 (14 + pK_a + \log C_b)}$  Si  $pH \geq 7$  et  $pH \geq (pK_a + 1)$

Cas de figure n°1 : La première approximation n'est plus vérifiée

La concentration des ions hydronium  $H_3O^+$  ne peut plus être négligée devant celle des ions hydroxyde  $OH^-$ . Cependant, on peut considérer la base comme suffisamment peu dissociée.

Repartons des équations :

Equation d'électroneutralité (1)  $[OH^-] = [H_3O^+] + [BH^+]$

L'équation de conservation de la matière (2) devient  $C_b = [B]$

La loi d'action de masse (3)  $K_a = \frac{[B][H_3O^+]}{[BH^+]}$

L'autoprotolyse de l'eau (4)  $K_e = [OH^-] [H_3O^+] = 10^{-14}$

Nous obtenons alors :

$$K_a = \frac{[B][H_3O^+]}{[BH^+]}$$
 avec  $[B] = C_b$ , il vient :

$$K_a = \frac{C_b[H_3O^+]}{[BH^+]}$$
 avec  $[BH^+] = [OH^-] - [H_3O^+]$  de (1), on obtient

$$K_a = \frac{C_b[H_3O^+]}{[OH^-] - [H_3O^+]}$$
 avec  $[OH^-] = \frac{K_e}{[H_3O^+]}$  de (4), Alors

$$K_a = \frac{C_b[H_3O^+]}{\left(\frac{K_e}{[H_3O^+]} - [H_3O^+]\right)}$$

Nous avons donc l'expression suivante :

$$[H_3O^+]^2 = \frac{K_a \times K_e}{C_b + K_a}$$

Cette expression nous permettra de calculer la valeur du pH, puisque  $pH = -\log [H_3O^+]$

Cas de figure n°2 : La deuxième approximation n'est plus vérifiée

Même si la solution est suffisamment basique, on peut toujours négliger les ions hydronium  $H_3O^+$  devant les ions hydroxyde  $OH^-$ , mais la base est suffisamment dissociée dans ce cas et son acide conjugué doit être considéré dans l'expression de la conservation de la matière.

Nous avons ainsi les équations suivantes :

D'après (2)  $C_b = [B] + [BH^+]$

D'après (1)  $[BH^+] = [OH^-]$

D'après (3)  $K_a = \frac{[B][H_3O^+]}{[BH^+]}$

D'après (4)  $K_e = [OH^-] [H_3O^+]$

Nous obtenons ainsi : D'après (3)  $K_a = \frac{(C_b - [BH^+])[H_3O^+]}{[BH^+]}$  avec (1)  $[BH^+] = [OH^-]$ ,

il vient  $K_a = \frac{C_b - [OH^-] \times [H_3O^+]}{[OH^-]}$  avec (4)  $[OH^-] = \frac{K_e}{[H_3O^+]}$

$$K_a = \frac{(C_b - \frac{K_e}{[H_3O^+]}) \times [H_3O^+]}{\frac{K_e}{[H_3O^+]}}$$

Nous avons ainsi une équation du second degré :

$$C_b [H_3O^+]^2 - K_e [H_3O^+] - K_a K_e = 0$$

La résolution de cette équation du second degré permettra d'obtenir tout d'abord la valeur de  $[H_3O^+]$  et ensuite celle du pH puisque  $pH = -\log [H_3O^+]$

*Autre raisonnement pour le calcul du pH:*

La base faible est très peu dissociée dans l'eau et le nombre d'ions hydronium  $H_3O^+$  captés est faible.

Ainsi :  $[BH^+] = \varepsilon$  (négligeable), comme il existe des quantités équivalentes d'ion hydroxyde  $OH^-$  et d'acide conjugué : alors  $[BH^+] = [OH^-]$  (car la fraction hydrolysée de B est faible)

La conservation de la matière :  $[B] + [BH^+] = C_b$

$[B] = C_b$  car  $[BH^+] = \varepsilon$  ( $C_b$  est la concentration initiale de la solution de base)

Comme  **$pH = pK_a + \log [B] / [BH^+]$**

$pH = pK_a + \log C_b / [OH^-]$  et  $K_e = [H_3O^+].[OH^-] = 10^{-14}$ ,  $[OH^-] = 10^{-14} / [H_3O^+]$  soit  $\log [OH^-] = pH - 14$

$pH = pK_a + \log (C_b / [OH^-]) = pK_a + \log C_b - \log [OH^-] = pK_a + \log C_b - pH - 14$

Soit :  **$pH = \frac{1}{2} (14 + pK_a + \log C_b)$  pour une base faible**

$$\text{ou } \boxed{pH = 7 + \frac{1}{2} (pK_a + \log C_b)}$$

### 8) Calcul de pH d'une solution aqueuse d'un sel

Un sel est obtenu lors de la neutralisation d'un acide HA par une base B :  $HA + B \longrightarrow BH^+ + A^-$

Le pH de la solution de sel dépend des forces relatives de  $BH^+$  et de  $A^-$ .

#### a) Sel d'acide fort et de base forte

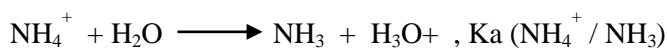
*Exemple :* NaCl obtenu à partir de HCl et NaOH

La solution est **neutre** ( $pH=7$ ) ; car elle contient  $Na^+$  acide de force nulle, et  $Cl^-$  base de force nulle.

#### b) Sel d'acide fort et de base faible

*Exemple :*  $NH_4Cl$ :

La solution est **acide** car elle contient  $Cl^-$  base de force nulle et  $NH_4^+$  acide faible peu solubilisé :

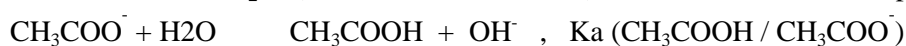


pH d'un acide faible  $pH = \frac{1}{2}(pK_a - \log [NH_4^+])$

#### c) Sel d'acide faible et de base forte

*Exemple :*  $CH_3COONa$

La solution est **basique** ( $Na^+$  acide de force nulle) et  $CH_3COO^-$  Base faible peu solubilisé selon :



pH de la base faible  $CH_3COO^-$   $pH = 7 + \frac{1}{2} (pK_a + \log [CH_3COO^-])$

#### d) Sel d'acide faible et de base faible (*ampholyte*)

La solution contient un mélange équimolaire de  $A^-$  base faible  $[pK_{a2} (HA/A^-)]$  et de  $BH^+$  acide faible  $[pK_{a1} (BH^+/B)]$ .

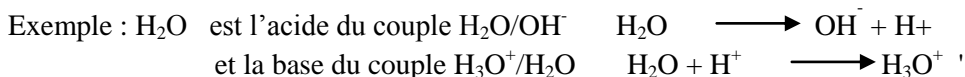
$$K_{a1} \times K_{a2} = [A^-] \times [B] [H_3O^+]^2 / [AH] \times [BH^+]$$

Si :  $4 < pH < 10$  Alors :  $[AH] = [B]$  et  $[BH^+] = [A^-]$

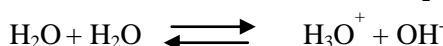
Il résulte !  **$pH = \frac{1}{2} (pK_{a1} + pK_{a2})$**

### 9) Calcul du pH des ampholytes

Certains composés possèdent à la fois un H libérable sous la forme  $H^+$  et un ou plusieurs doublets non liants. Ils peuvent ainsi participer à deux couples, en étant l'acide de l'un et la base de l'autre. Ils sont amphotères ou ampholytes. Donc, selon le partenaire auquel il est opposé, un composé amphotère se comporte comme un acide ou comme une base.



Un ampholyte se comporte à la fois comme un acide faible et comme une base faible. Leurs solutions sont dites amphotères.  $AH^-(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons A^{2-}(aq) + H_3O^+(aq)$   $K_{a2}$

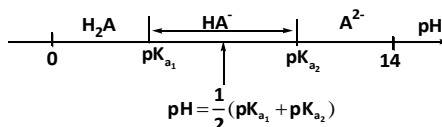


$K_{a2} = [A^{2-}] [H_3O^+] / [AH^-]$  et  $K_{a1} = [AH^-] [H_3O^+] / [AH_2]$

$K_{a1} \times K_{a2} = [A^{2-}] [H_3O^+]^2 / [AH_2]$

$[AH_2] \sim [A^{2-}]$

$pH = \frac{1}{2} (pK_{a1} + pK_{a2})$

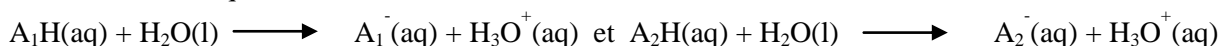


### 10) Calcul des pH de mélange de solutions

#### a) Mélange de deux acides forts $A_1H$ et $A_2H$

Soit un mélange de deux acides  $A_1H$  ( $C_1$ ) et  $A_2H$  ( $C_2$ ).

En solution aqueuse les acides forts sont totalement dissociés :



$[H_3O^+] = [A_1^-] + [A_2^-]$  (1ère approx.)

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

#### b) Polyacides, mélanges d'acides

Un polyacide (diacide, triacide, ..) participe successivement à plusieurs couples acido-basiques de pKa différents, en libérant ses protons. Il se comporte ainsi comme un mélange d'acides, pour lequel l'acide le plus fort impose la concentration en ion hydronium et donc le pH du milieu.

#### c) Mélange de deux bases

Le raisonnement adopté pour le calcul de pH des mélanges des acides sera le même dans le cas des mélanges des bases. (Voir ci-après)

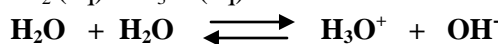
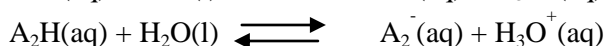
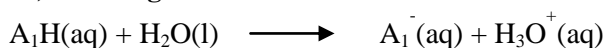
a) base forte + base forte :  $pH = 14 + \log(C_1 + C_2)$

b) base forte + base faible :  $pH = 14 + \log(C_1)$

c) base faible + base faible :  $pH = 7 - 1/2 \log(C_1 / K_{a1} + C_2 / K_{a2})$

Remarque : En présence d'un mélange de bases, c'est la base la plus forte qui impose la concentration en  $OH^-$  et donc son pH.

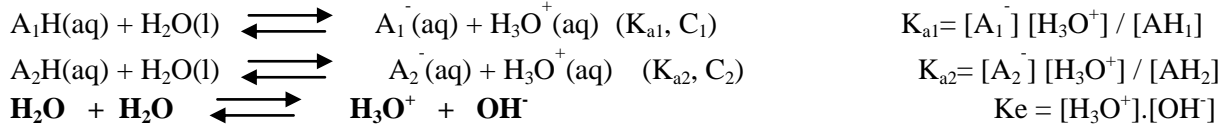
#### d) Mélange d'un acide fort $A_1H$ et d'un acide faible $A_2H$



La présence des ions  $H_3O^+$  provenant de la dissociation totale de l'acide fort fait diminuer l'équilibre de dissociation de l'acide faible ce qui rend encore plus négligeable.

La quantité de  $H_3O^+$  provenant de l'acide faible ( $A_2H \gg \gg A_2^-$ ). Le pH du mélange est alors imposé par l'acide fort d'où :  $[H_3O^+] = C_1$  et  $\boxed{pH = -\log C_1}$

**e) Mélange de deux acides faibles**



C.M. :  $C_1 = [HA_1] + [A_1^-]$  et  $C_2 = [HA_2] + [A_2^-]$

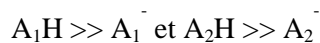
L'expression de la neutralité électrique de la solution s'écrit :  $[H_3O^+] = [A_1^-] + [A_2^-] + [OH^-]$

$[H_3O^+] = \{K_{a1} \times [AH_1] / [H_3O^+]\} + \{K_{a2} \times [AH_2] / [H_3O^+]\} + [OH^-]$

- Le milieu est acide :  $[OH^-] \ll [H_3O^+]$  donc :  $[H_3O^+] = [A_1^-] + [A_2^-]$
- Si les deux acides faibles sont de forces différentes ( $\Delta pK_a \geq 3$ ) et si le plus faible n'est pas en

excès trop important, c'est l'acide le moins faible qui impose le pH :  $\boxed{pH = \frac{1}{2}(pK_{a1} - \log c_1)}$

- Les deux acides faibles sont de force comparable, considérés comme peu dissociés :



d'où les relations de conservation de matière  $C_1 = [A_1H]$  et  $C_2 = [A_2H]$

$[H_3O^+] = \{K_{a1} \times C_1 / [H_3O^+]\} + \{K_{a2} \times C_2 / [H_3O^+]\}$  (1 approx.)

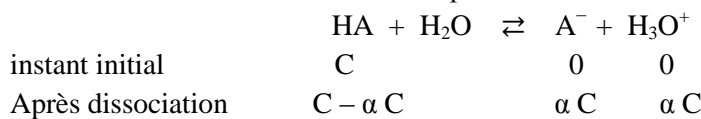
On obtient :  $[H_3O^+] = (K_{a1} \times C_1 + K_{a2} \times C_2)^{1/2}$

Donc  $pH = -1/2 \log (K_{a1} \times C_1 + K_{a2} \times C_2)$

**11) Coefficient de dissociation  $\alpha$  et sa dépendance avec la concentration**

Le coefficient de dissociation d'un acide :  $\alpha = \frac{\text{nombre de mole d'acide dissocié}}{\text{nombre de mole d'acide initial}}$

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



$$\alpha = \frac{[A^-]}{C} \qquad \alpha = \frac{[H_3O^+]}{C}$$

donc  $K_a = [A^-][H_3O^+] / [AH] = \frac{c^2 \alpha^2}{c(1-\alpha)}$

Dans le cadre des approximations valables pour les acides faibles peu dissociés aux concentrations usuelles on peut écrire  $\alpha \ll 1$  et  $K_a = C\alpha^2$

**Remarques :**

Les formules établies dans le cas des acides sont les mêmes que celles obtenues dans le cas des solutions basiques, il suffit de remplacer  $[H_3O^+]$  par  $[OH^-]$ ,  $K_a$  par  $K_b$ , pH par pOH et pKa par pKb.

Par extension de sens,  $\alpha$  est utilisée aussi pour les bases en solution, elle représente alors la proportion de molécules de base qui ont réagi avec l'eau

**12) pH des solutions « Tampon »**

Un tampon est un mélange d'un acide faible et de sa base conjuguée. Ce mélange résiste aux variations imposées à la solution. Chaque fois qu'un acide faible est titré par une base, il se forme une solution tampon. Les tampons sont utiles dans tous les types de réaction où l'on désire maintenir le pH à une valeur constante prédéterminée.

**Exemples :**

- \* Le sang et les autres fluides cellulaires sont tamponnés à pH = 7,4
- \* Les océans sont maintenus à pH=8,4

Le pH d'une solution tampon «acido-basique» est peu sensible à l'addition de petites quantités d'acide ou de base. Ce type de solution est obtenu en mélangeant un acide avec sa base conjuguée.

Le pH est donné par :

$$pH = pK_a + \log \frac{[base]}{[acide]} \quad (1)$$

Le pH d'une solution est déterminé par le pK<sub>a</sub> de l'acide présent ainsi que par le rapport des concentrations de l'acide et de sa base conjuguée. Il est indépendant de la dilution. Le rapport des concentrations est le seul à déterminer le pH.

D'après l'équation (1), il est très facile de suivre l'évolution du pH d'une solution tampon en fonction du rapport [Base] / [Acide].

Le pH varie peu avec les fluctuations du rapport [Base] / [Acide] comme le montre l'exemple du mélange tampon phosphate mono sodique - phosphate di sodique :



Si à un tel mélange équimolaire de pH =7,2, on ajoute de l'acide chlorhydrique jusqu'à la concentration de 0,1 M, le pH devient :

$$pH = 7,2 + \log [HPO_4^{2-}] / [H_2PO_4^-] = 7,2 + \log (1 - 0,1) / (1 + 0,1) = 7,1$$

Si on dissout 0,1 mole d'acide fort (acide HCl) dans un litre d'eau pure, alors le pH passe de 7 à 1. En réalisant la même opération non plus dans un litre d'eau, mais dans un litre de solution aqueuse d'acide acétique (CH<sub>3</sub>COOH) à 1 mole.L<sup>-1</sup> et d'acétate de sodium (CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> Na<sup>+</sup>) à 1 mole.L<sup>-1</sup>, le pH passe de 4,75 à 4,66. La dilution de cette solution d'acide faible et de sa base conjuguée dans un litre d'eau pure, n'entraîne pas de variation de pH.

Cette limitation des variations de pH s'appelle « l'effet Tampon ». La loi de Le Châtelier explique un tel phénomène. L'ajout d'un acide fort perturbe l'équilibre acido-basique de l'acide faible et de sa base conjuguée. Il y a donc évolution du système vers un nouvel état d'équilibre, s'opposant à la perturbation. Dans le cas présent, la base conjuguée de l'acide faible va consommer les ions hydronium H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>, qui ont été ajoutés. Ainsi, l'ajout d'ions hydronium est minimisé.

Pour réaliser une solution tampon de pH donné, il est conseillé de choisir un couple acido-basique de pK<sub>a</sub> voisin du pH recherché.

**Exemples** de solutions tampon typiques

Tampons acides	Tampons basiques
CH <sub>3</sub> COOH/CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup> pK <sub>a</sub> = 4,74	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> /NH <sub>3</sub> pK <sub>a</sub> = 9,25
HNO <sub>2</sub> /NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> pK <sub>a</sub> = 3,37	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> NH <sup>+</sup> / (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> N pK <sub>a</sub> = 9,81
HClO <sub>2</sub> /ClO <sub>2</sub> <sup>-</sup> pK <sub>a</sub> = 2,00	H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup> / HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> pK <sub>a</sub> = 7,21

Le mélange acide-base : acide acétique - acétate, convient par exemple dans le cas d'un milieu tamponné à pH = 5.

A pH = 9, on utilise plutôt le couple NH<sub>4</sub><sup>+</sup> / NH<sub>3</sub>.

**Exemple :** Préparation d'un tampon de pH = 9,4 à partir du mélange NH<sub>4</sub><sup>+</sup> et NH<sub>3</sub> (pK<sub>a</sub> = 9,25).

On a 9,4 = 9,25 + log C<sub>b</sub>/ C<sub>a</sub> Donc log C<sub>b</sub>/ C<sub>a</sub> = 9,4 - 9,25 = 0,15 ⇒ C<sub>b</sub>/ C<sub>a</sub> = 1,41

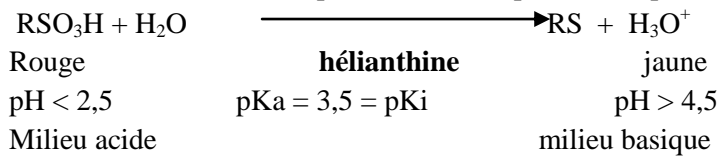
Donc pour 1 litre de solution on mélange 1 mole de NH<sub>4</sub><sup>+</sup> et 1,41mole de NH<sub>3</sub>.

**13) Les indicateurs colorés –Relation entre pH et pK<sub>a</sub>**

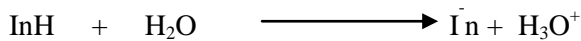
Un indicateur coloré est un corps, qui ajouté en faible quantité à une solution, lui donne une couleur qui dépend du pH. Ces indicateurs sont des acides ou des bases faibles dont les deux formes conjuguées possèdent des couleurs différentes.

**Exemple** : l'hélianthine est un acide de formule :  $RSO_3H$

Le couple  $RSO_3H / RS$  possède un  $pK_a = 3,5$



Il existe une série d'indicateurs colorés de formule  $InH$ , qui en solution dans l'eau :



d'où la règle suivante :

Généralement, on admet pour avoir une couleur pure à l'œil de :

1- La base, il faut :  $\frac{[I^-]}{[IH]} = \frac{K_i}{[H^+]} \geq 1$   $pH \geq pK_a + 1$

2- L'acide, il faut :  $\frac{[In^-]}{[InH]} = \frac{K_i}{[H_3O^+]} \leq 1$   $pH \leq pK_a - 1$

#### IV. Dosages acido-basiques – Courbes de neutralisation

Ces dosages sont très courants en chimie. Deux techniques sont utilisées :

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

##### 1) Dosage (Titrage) d'un acide fort par une base forte ;

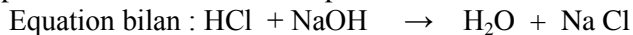
**Exemple** du dosage de HCl par NaOH

Dans l'eau les acides forts sont nivelés et intégralement remplacés par  $H_3O^+$ . Les bases fortes sont remplacées par  $OH^-$ . Les deux systèmes réagissent l'un sur l'autre suivant la réaction :



Un équivalent de n'importe quel acide fort neutralise un équivalent de n'importe quelle base forte avec un dégagement de chaleur.

Exemple : Neutralisation de HCl par NaOH :



Au point d'équivalence on a :

$$NaVa = NbVe \quad (Vb = Ve)$$

Pour HCl  $Na = Ca$  ; de même pour NaOH  $Nb = Cb$ .

d'où  $CaVa = CbVe$

avec  $Vb = Ve$  : Volume équivalent

Les indices a et b désignant respectivement :

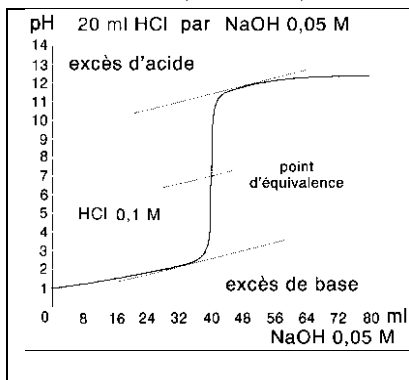
**a** : acide

**b** : base

**La courbe de dosage obtenue est la suivante :**

Les volumes choisis  $V_a = 20 \text{ ml}$   $C_a = 0.1 \text{ M}$  (ou mole/l)

$C_b = 0.05 \text{ M}$  (ou mole/l) et le volume équivalent obtenue grace au dosage effectué est ;  $V_e = V_b = 40 \text{ ml}$



Le **point d'équivalence se situe à  $pH = 7$** , car le sel ( $NaCl$ ) présent au point d'équivalence est neutre du point de vue pH.

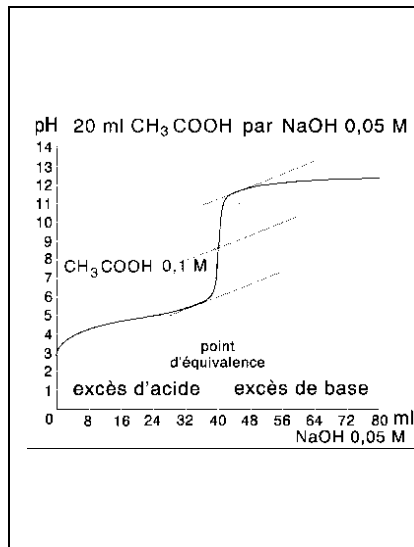
Le domaine à excès d'acide correspond à la neutralisation progressive de l'acide fort présent dans la prise par la base forte ajoutée

Le domaine à excès de base correspond à l'augmentation de la concentration du mélange en base forte ajoutée à partir de la burette

Le pH du mélange tend asymptotiquement vers le pH de la solution de base forte utilisée pour faire la titration

## 2) Titration d'un acide faible par une base forte

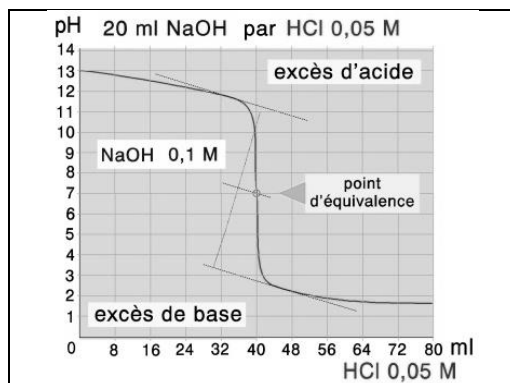
Exemple du dosage de  $\text{CH}_3\text{COOH}$  par  $\text{NaOH}$



- le **point d'équivalence se situe à  $\text{pH} > 7$** , car le sel présent au point d'équivalence renferme un anion base faible ( $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ) et un cation ( $\text{Na}^+$ ) neutre du point de vue pH
- le domaine à excès d'acide correspond à la neutralisation progressive de l'acide faible présent dans la prise par la base forte ajoutée ; cette neutralisation partielle conduit à la **formation d'un tampon**: on remarquera la résistance maximale à la variation du pH (pente faible de la courbe) au milieu de ce domaine!
- le domaine à excès de base correspond à l'augmentation de la concentration du mélange en base forte ajoutée à partir de la burette: le pH du mélange tend asymptotiquement vers le pH de la solution de base forte utilisée pour faire la titration.

## 3) Titration d'une base forte par un acide fort

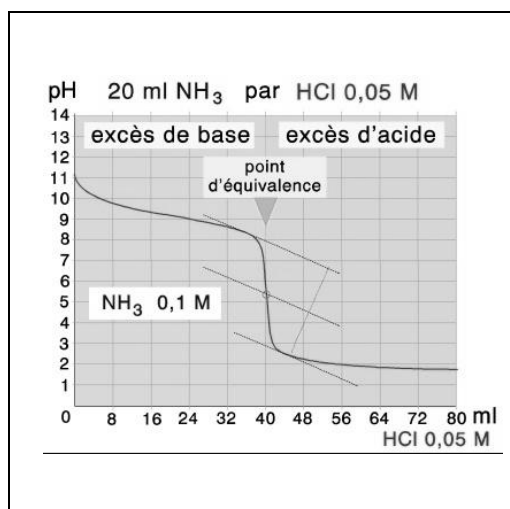
Exemple du dosage de  $\text{NaOH}$  par  $\text{HCl}$



- le **point d'équivalence se situe à  $\text{pH} = 7$** , car le sel présent au point d'équivalence est neutre du point de vue pH
- le domaine à excès de base correspond à la neutralisation progressive de la base forte présent dans la prise par l'acide fort ajouté
- le domaine à excès d'acide correspond à l'augmentation de la concentration du mélange en acide fort ajouté à partir de la burette: le pH du mélange tend asymptotiquement vers le pH de la solution d'acide fort utilisée pour faire la titration

## d) Titration d'une base faible par un acide fort

Exemple du dosage de  $\text{NH}_3$  par  $\text{HCl}$



- Le **point d'équivalence se situe à  $\text{pH} < 7$** , car le sel présent au point d'équivalence renferme un cation ( $\text{NH}_4^+$ ) acide faible et un anion ( $\text{Cl}^-$ ) neutre du point de vue pH
- Le domaine à excès d'acide correspond à la neutralisation progressive de la base faible présente dans la prise par l'acide fort ajouté; cette neutralisation partielle conduit à la **formation d'un tampon**: on remarquera la résistance maximale à la variation du pH (pente faible de la courbe) au milieu de ce domaine! Le domaine à excès d'acide correspond à l'augmentation de la concentration du mélange en acide fort ajouté à partir de la burette: le pH du mélange tend asymptotiquement vers le pH de la solution d'acide fort utilisée pour faire la titration.

**V- Recapitulatif des calculs du pH (Très important ! A RETENIR !!)**
**1) Pour les acides et les bases**

Espèce chimique prédominante	Expression du pH obtenue en faisant des approximations	Conditions pour appliquer ces expressions
Acide fort	$\text{pH} = -\log C_a$	$\text{pH} < 6,5$
Acide faible	$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{pK}_a - \frac{1}{2} \log C_a$	$\text{pH} \leq 6,5$ et $\text{pH} \leq (\text{pK}_a - 1)$ ou $K_a/C_a < 10^{-4}$
Base forte	$\text{pH} = 14 + \log C_b$	$\text{pH} > 7,5$
Base faible	$\text{pH} = \frac{1}{2} (14 + \text{pK}_a + \log C_b)$	$\text{pH} \geq 7$ et $\text{pH} \geq (\text{pK}_a + 1)$
Solution tampon	$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{base}]}{[\text{acide}]} = \text{pK}_a + \log \frac{C_b}{C_a}$	En <b>mélangeant un acide</b> avec sa base conjuguée

*Les expressions du pH en fonction de l'espèce chimique*

Avec  $C_a$  : concentration en acide et  $C_b$  : concentration en base

**2) Pour différents mélange de solutions acides et bases**

Mélange	pH	Conditions pour appliquer ces expressions
2 acides forts ( $\text{HA}_1, C_1$ ) et ( $\text{HA}_2, C_2$ )	$\text{pH} = -\log (C_1+C_2)$	$\text{pH} < 6,5$
Acide fort ( $\text{HA}_1, C_1$ ) + Acide faible $\text{HA}_2, (\text{pK}_a, C_2)$	pH de l'acide fort $\text{pH} = -\log C_1$	$\text{pK}_a \geq 3$ de l'acide le plus faible et si $C_1 \gg C_2$
2 acides faibles $\text{HA}_1 (C_1, \text{pK}_{a1})$ et $\text{HA}_2 (C_2, \text{pK}_{a2})$	pH de l'acide le moins faible	-Si $\Delta \text{pK}_a \geq 3$
	$[\text{H}_3\text{O}^+] = (K_{a1} C_1 + K_{a2} C_2)^{1/2}$ $\text{pH} = -1/2 \log (K_{a1} C_1 + K_{a2} C_2)$	Si $\Delta \text{pK}_a < 3$ Forces comparables
2 bases fortes , ( $\text{B}_1, C_1$ ) et ( $\text{B}_2, C_2$ )	$\text{pH} = 14 + \log (C_1+C_2)$	$\text{pH} > 7,5$
Base forte ( $\text{B}_1, C_1$ ) + base faible $\text{B}_2 (C_2, \text{pK}_{a2})$	pH de la base forte $\text{pH} = 14 + \log C_1$	
2 bases faibles $\text{B}_1 (C_1, \text{pK}_{a1})$ et $\text{B}_2 (C_2, \text{pK}_{a2})$	pH de la base la moins faible	si $\Delta \text{pK}_a \geq 3$ et si $C_1 \gg C_2$
	$[\text{H}_3\text{O}^+] = [K_e / (C_1 / K_{a1} + C_2 / K_{a2})]^{1/2}$ $\text{pH} = 7 + 1/2 \log (c_1 / K_{a1} + c_2 / K_{a2})$	forces comparables



### Chapitre III : LES REACTIONS DE COMPLEXATION

#### I- Généralités et définitions :- Complexe- Constante de Stabilité ou de formation- Constante de dissociation

##### I - Généralités et définitions

Les premières études fondamentales sur les complexes sont dues à A. WERNER. C'est en 1893 que Werner eut l'inspiration que le nombre de groupement fixés sur l'ion métallique n'est pas forcément égal à son nombre d'oxydation

On appelle « complexe » tout édifice chimique formé par l'association de deux ou plusieurs entités chimiques indépendantes, ions ou molécules.

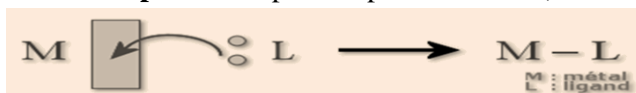
$FeSO_4^+$  est un complexe du fer ferrique  $Fe^{3+}$  et de l'anion sulfate  $SO_4^{2-}$ . On remarquera que  $SO_4^{2-}$  est lui-même un complexe de trioxyde de soufre  $SO_3$  et de l'ion oxyde  $O^{2-}$

Mais les complexes les plus importants dans la pratique sont constitués d'un **ion ou atome métallique central** sur lequel viennent se **fixer** un certain nombre de molécules neutres ou d'ions, appelés **ligands**. Ce nombre est supérieur à celui fixé par la valence normale du cation

Les ligands appelés aussi **coordinats** peuvent être des molécules organiques ou inorganiques ou des anions, ou assez rarement des cations comme l'ion nitrosyle  $NO^+$ .

L'atome métallique, acide de **LEWIS**, est un atome accepteur. Les ligands jouent le rôle de bases de **LEWIS**.

#### II - Structure du complexe : couple accepteur/donneur (M / $ML_n$ ) et nombre de coordination, NC

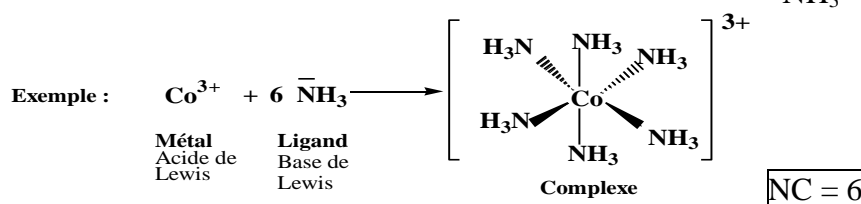
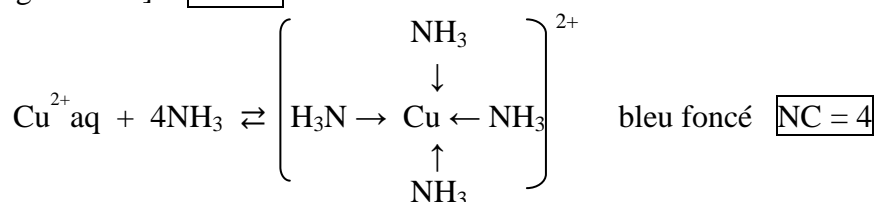
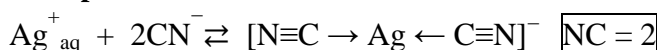


	COMPLEXE (ou composé de coordination) $ML_n$	
ATOME (ou cation) CENTRAL <b>M</b> d'un métal de transition (doit pouvoir accepter des électrons)		Molécules neutres ou anions $L_n$ appelés LIGAND (doit pouvoir donner des électrons)
	LIAISON COVALENTE dite de coordination car c'est le ligand qui apporte les électrons de la liaison	

On écrit la réaction de formation d'un complexe de la façon suivante :



##### Exemples



- ◆ le **cation** est l'atome central, ( $Ag^+$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Co^{3+}$  **accepteur** de doublet)
- ◆ les molécules ou ions sont les coordinats (ou **ligands**), ( $|C\equiv N$ ,  $|NH_3$ , **donneur** de doublet)
- ◆ le nombre de liaisons formées par l'atome central est le **nombre de coordination, NC**
- ◆ l'ion complexe est en général coloré (les complexes se forment facilement pour les éléments de transition 3d (surtout de  $_{24}Cr$  à  $_{30}Zn$ ) et existent aussi pour les éléments post-transition comme Al, Ga, In - Sn, Pb - Bi..)

**Nombre de coordination NC** : C'est le nombre de ligands liés à l'entité centrale ; il dépend de l'entité centrale et du ligand.

NC	Cation constituant l'atome central du complexe
2	$Ag^+$ ; $Cu^+$ ; $Au^+$ ; $Hg^{2+}$ ;
4	$Ni^{2+}$ ; $Cu^{2+}$ ; $Zn^{2+}$ ; $Pb^{2+}$ ; $Al^{3+}$ ;
6	$Cr^{3+}$ ; $Zn^{2+}$ ; $Fe^{2+}$ ; $Fe^{3+}$ ; $Co^{2+}$ ;

## II-Règle de Nomenclature

### 1) Ligand

Un ligand est dit **monodentate** s'il se lie une fois avec l'atome central, **bidentate** s'il se lie deux fois ....

**Table 23.7 Some Common Ligands in Coordination Compounds**

Ligand Type	Examples
Monodentate	$H_2\ddot{O}$ : water $:NH_3$ : ammonia $:\ddot{F}:$ : fluoride ion $:\ddot{Cl}:$ : chloride ion $[:C\equiv N:]^-$ : cyanide ion $[:S=C=N:]^-$ : thiocyanate ion $[:\ddot{O}-H]^-$ : hydroxide ion $[:\ddot{O}-N=O:]^-$ : nitrite ion
Bidentate	$\begin{array}{c} H_2C-CH_2 \\   \quad   \\ H_2N \quad NH_2 \end{array}$ : ethylenediamine (en) $\left[ \begin{array}{c} :\ddot{O}: \\ // \\ C \\ // \\ :\ddot{O}: \\   \quad   \\ :\ddot{O}: \quad :\ddot{O}: \end{array} \right]^{2-}$ : oxalate ion
Polydentate	$\begin{array}{c} H_2C-CH_2-CH_2-CH_2 \\   \quad   \quad   \quad   \\ H_2N \quad NH \quad NH_2 \end{array}$ : diethylenetriamine $\left[ \begin{array}{c} :\ddot{O}: \\ // \\ O-P-O \\   \quad   \quad   \\ :\ddot{O}: \quad :\ddot{O}: \quad :\ddot{O}: \end{array} \right]^{3-}$ : triphosphate ion $\left[ \begin{array}{c} :\ddot{O}: \\ // \\ O-C-CH_2 \\   \quad   \\ :\ddot{O}: \quad N \\   \quad   \\ CH_2-CH_2-N \\   \quad   \\ CH_2-C-\ddot{O}: \\ // \\ :\ddot{O}: \end{array} \right]^{4-}$ : ethylenediaminetetraacetate ion (EDTA <sup>4-</sup> )

Dr.Robert Lancashire

L'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) préconise les règles ci-dessous. Nous donnons juste des notions générales sur la nomenclature

Le nom donné à l'ion complexe  $[ML_n]$  dépend bien sur du cation métallique **M**, du nom **L** et du nombre **n** de ligands, du degré d'oxydation du cation métallique et de la nature de l'ion complexe formé (anion ou cation).

On doit tout d'abord connaître les noms donnés aux ligands.

Ligand	$Cl^-$	$Br^-$	$F^-$	$I^-$	$CN^-$	$OH^-$	$NH_2^-$	$NO_2^-$	$SO_4^{2-}$	$S_2O_3^{2-}$	$S^{2-}$	$H^-$
Nom	chloro	bromo	fluoro	iodo	cyano	hydroxo	amido	nitro	sulfato	thiosulfato	thio	Hydruro

Ligand	$O^{2-}$	$O_2^{2-}$	$C_2O_4^{2-}$	$HS^-$	$HSO_3^-$	$SCN^-$	$NH_3$	$CO$	$NO$	$H_2O$
Nom	oxo	peroxo	oxalato	Mercapto	hydrogénosulfito	thiocyanato	<b>ammino</b>	<b>carbonyl</b>	<b>nitrosyl</b>	<b>aqua</b>

**Remarque** : Le nom d'un ligand négatif se termine souvent par "o". Les ions neutres (**en gras**) ont des noms spéciaux

**Ligands identiques** : Le nombre de ligands est indiqué par les préfixes numérateurs qui sont :

Nombre de ligands	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Préfixe	di (ou bi)	tri	tétra	penta	hexa	hepta	octa	ennea	déca

## 2) Nomenclature : les règles

Dans le nom du complexe, l'anion est nommé en premier puis le cation

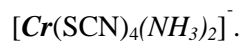
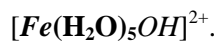
Le(s) nom(s) du(des)des ligand(s) précède(nt) celui de l'atome métallique central (c'est l'inverse dans l'écriture de la formule)

### Notation générale

#### Ecriture de la formule

Le complexe est représenté entre crochets. Le métal est placé en première position. Il est suivi par les ligands anioniques classés par ordre alphabétique puis par les ligands neutres classés par ordre alphabétique

(par exemple, CH<sub>3</sub>CN, MeCN et NCCH<sub>3</sub> seront classés respectivement soit par C, M, ou N ; CN sera avant Cl car le symbole d'un atome vient avant un atome avec un symbole à deux lettres.) NH<sub>3</sub> (ammine) doit être considéré comme un ligand commençant par 'a' et vient avant Cl<sup>-</sup> (chloro)



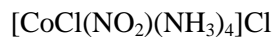
ion **pentaqua**hydroxofer (III)

ion tétrathiocyanatodiamminechrome(III)

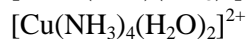
## 3) Nom du complexe anionique-cationique et neutre

Le nom est écrit en un seul mot. Les ligands sont placés en première position et classés par ordre alphabétique quelle que soit leur charge. Le métal figure en dernière position. Il est suivi de son nombre d'oxydation écrit entre parenthèses en chiffres romains (Fe(II) ou FeII).

#### Exemples de complexes et leur géométrie :



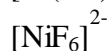
chlorure de tétraamminechloronitrocobalt(III)



ion tétraamminediaquaucivre(II)

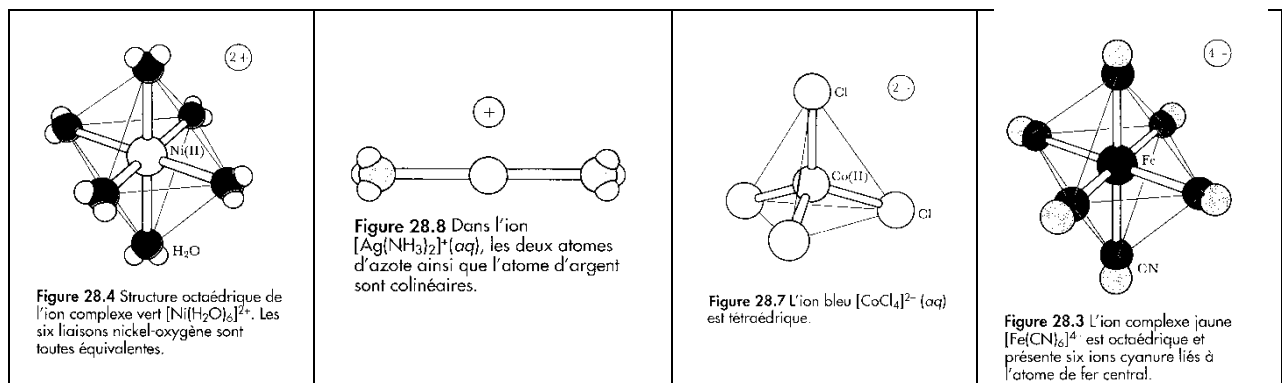


pentacarbonylfer(0)



ion hexafluoronickelate IV

Suivant le nombre de ligand liés à l'atome central, le complexe peut avoir une géométrie linéaire, plan carré, tétraédrique, octaédrique etc



R.Duperray

## Complexe anionique

**Anion** : [nom des ligands] [nom du métal] + **suffixe "ate"** nombre d'oxydation

$[CrCl_6]^{3-}$  ion hexachlorochromate(III)  $K_3[Fe(CN)_6]$  hexacyanoferrate (III) de potassium

$[Fe(CN)_6]^{4-}$  ion hexacyanoferrate (II)  $K_2[NiF_6]$  hexafluoronickelate (IV) de potassium

$[PtCl_6]^{4-}$  : ion hexachloroplatinate (II)

**Cation** ou **neutre** [nom des ligands] [nom du métal] nombre d'oxydation

$[PtCl(NH_3)_5]^{3+}$  ion chloropentaamminoplatine (IV)

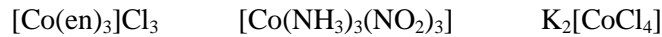
$[CrCl_2(H_2O)_4]Cl$  chlorure de dichlorotetraquaachrome (III)

**Remarques:** \*Le nom du complexe anionique se termine par le suffixe –ate. Toutefois, comme dans toutes les règles, il y a des exceptions ! En l'occurrence, les noms des métaux se terminant par "ium ". Le suffixe " ium" disparaît au profit de "ate ". De même certains noms changent

**Fe** Ferrate                      **Au** Aurate                      **Ag** Argentate                      **B** Borate  
**Pb** Plombate    **Sn** Stannate    **Cu** Cuprate

\*Les crochets '[' et ']' sont utilisés pour encadrer un ion complexe ou une espèce neutre coordonnée :

Exemples:



Noter qu'il n'est pas nécessaire d'inclure les halogènes dans les crochets

\*Si le complexe est une molécule neutre on n'utilise pas le mot « ion »

\*Les ligands neutres (et les cations également) conservent leurs noms.

Exemples :  $\text{N}(\text{CH}_3)_3$  triméthylamine  $\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  triéthylphosphine  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$  pyridine

#### 4) Calcul du nombre d'oxydation de l'ion métallique et de la charge du complexe

$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^{2+}$  N.O (Fe). + 5(0) + 1(-1) = +2 d'où N.O. = +3 ion **pentaaqua**hydroxofer (III)

$[\text{Cr}(\text{SCN})_4(\text{NH}_3)_2]^-$  N.O (Cr). + 4(-1) + 3(0) = -1 d'où N.O = +3  
 ion tétrathiocyanatodiamminechromate(III)

$[\text{Pt}(\text{Cl})_6]^x$  : Pt est de charge + 2, la charge du complexe est obtenue en écrivant qu'elle est la somme des charge des atomes constituant ce complexe.

$1(+2) + 6(-1) = x = -4$  ion hexachloroplatinate (II), il s'agit de  $[\text{Pt}(\text{Cl})_6]^{4-}$

$[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^x$  x : charge du complexe , sachant que Cr est de charge + 3 trouvons celle du complexe  
 $1(+3) + 2(-1) + 4(0) = x = +1$  ion dichlorotétraaquachrome (III), c'est  $[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{+1}$

### III - Stabilité des complexes- Constante de Stabilité ou de formation- Constante de dissociation

#### 1) Constante de dissociation

- Un complexe est défini comme **un accepteur de particule**.

Complexe  $\longrightarrow$  accepteur + particule                      ou Complexe  $\xrightleftharpoons[2]{1}$  cation + ligand

**Sens 1** : dissociation

**Sens 2** : formation

$K_D = [\text{cation}] \cdot [\text{ligand}] / [\text{Complexe}] = \text{Cste de dissociation};$

On a un couple accepteur / donneur (M/MLn) et l'équilibre associé  $\text{M} + \text{nL} \xrightleftharpoons{\beta n} \text{MLn}$ .

La constante de cet équilibre est appelée constante globale de formation du complexe ou constante de stabilité et notée  $K_{fg}$  (fg = formation globale) Cette constante est parfois notée  $\beta n$

$$K_{\text{formation}} = \frac{1}{K_D} = \beta n = \frac{[\text{MLn}]}{[\text{M}][\text{Ln}]^n}$$

$$pK_D = -\log K_D = \log K_{\text{formation}}$$

Cette constante est parfois notée  $\beta n$ , constante qui ne dépend que de la température.

- Plus  $pK_D$  est grand plus le complexe est stable.**  
 De même, **plus un complexe est stable plus  $K_f$  est grand**

**Exemple :**  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} \xrightleftharpoons{\beta n} \text{Fe}^{3+} + 6\text{CN}^-$

$K_D = \frac{[\text{Fe}^{3+}][\text{CN}^-]^6}{[\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}]} = 10^{-31}$  Constante de dissociation globale

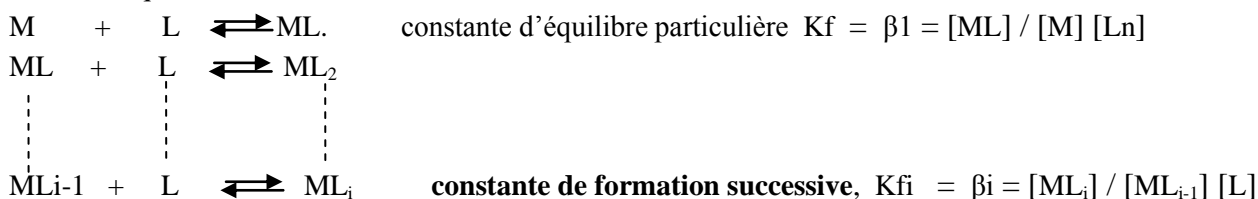
$pK_D = \log(10^{-31}) = 31$  donc  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  est stable.

**2) Complexes Successifs : - Constantes de dissociation partielles et globales- Constantes de formation conditionnelles ou apparente**

L'addition d'un agent complexant sur un cation provoque la formation d'une série de complexes caractérisés par leurs constantes successives :

Si à un cation M, on ajoute progressivement le ligand L, il se forme successivement les complexes ML, ML<sub>2</sub>, ML<sub>3</sub>, ..., ML<sub>n</sub>

Selon les équations-suivantes :



Plus **K<sub>fi</sub>** est grand, plus la réaction de formation du complexe ML<sub>i</sub> est **quantitative** et plus le complexe est **stable**.

L'inverse de cette constante est la **constante de dissociation successive**, et telle que à l'équilibre :

$$\begin{aligned}
 K_{\text{formation}} &= 1/K_{Dg} = \beta_n = [ML_n] / [M] [L]^n \\
 K_{di} &= 1 / K_{fi} \\
 pK_{Di} &= -\log K_{Di} = \log K_{fi}
 \end{aligned}$$

$\beta_n$  et  $K_{fi}$ , d'une part,  $K_{dg}$  et  $K_{di}$ , d'autre part sont liées :

$$\beta_n = [ML_n] / [M] [L]^n = 1/K_{Dg} = K_{f1} \times K_{f2} \times \dots \times K_{fn} \quad ( \beta_n = \prod_{i=1}^n K_{fi} )$$

$$-\log \beta_n = p \beta_n = pK_{f1} + pK_{f2} + \dots + pK_{fn} \quad ( p \beta_n = \sum_{i=1}^n pK_{fi} )$$

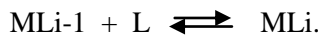
$$pK_{Dg} = pK_{d1} + pK_{d2} + \dots + pK_{dn} \quad ( pK_{Dg} = \sum_{i=1}^n pK_{di} )$$

**Exemple :**



**3) Domaine de prédominance**

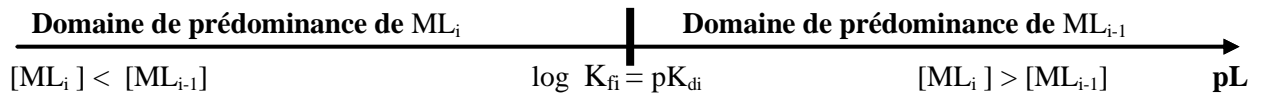
Si on ajoute progressivement un ligand L à une solution contenant l'ion ou l'atome central M et supposons qu'il se forme successivement les complexes ML, ML<sub>2</sub>, ML<sub>3</sub>, ..., ML<sub>n</sub>, l'équation bilan de la formation du complexe ML<sub>i</sub> s'écrit :



$$\begin{aligned}
 K_{fi} &= 1/K_{Dg} = \beta_n = [ML_{i-1}] / [ML_i] [L] \\
 -\log K_{fi} &= pK_{di} = -\log [L] + \log [ML_i] / [ML_{i-1}] \\
 -\log [L] &= \log K_{fi} - \log [ML_i] / [ML_{i-1}] \\
 p [L] &= \log K_{fi} - \log [ML_{i-1}] / [ML_i] \\
 p [L] &= pK_{di} + \log [ML_{i-1}] / [ML_i]
 \end{aligned}$$

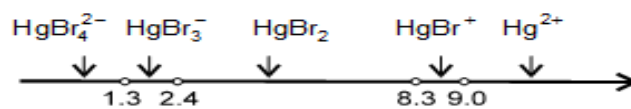
- Si  $pL = pK_{di}$ ,  $[ML_i] = [ML_{i-1}]$
- Si  $pL > pK_{di}$ ,  $[ML_i] < [ML_{i-1}]$ ,  $[ML_{i-1}]$  est l'espèce prédominante.
- Si  $pL < pK_{di}$ ,  $[ML_i] > [ML_{i-1}]$ ,  $[ML_i]$  est l'espèce prédominante.

On peut alors tracer un diagramme de prédominance quantitatif pour les couples **donneur/ accepteur** de ligand en fonction de  $pL = -\log [L]$

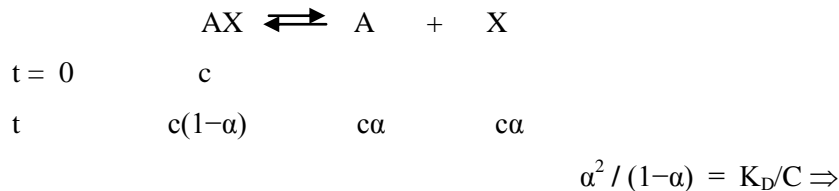


Ainsi pour les complexes de l'ion mercure (II) avec le Brome de l'exemple ci-dessus, où  $\log K_{f4} = 1,3$ ;  $\log K_{f3} = 2,4$ ;  $\log K_{f2} = 8,3$  et  $\log K_{f1} = 9,0$ . Le diagramme de prédominance est le suivant :

**Domaine de prépondérance :**  $HgBr_4^{2-}$   $HgBr_3^-$   $HgBr_2$   $HgBr^+$   $Hg^{2+}$



- Dans un diagramme de prédominance, plus  $pL$  augmente, plus  $[L]$  diminue et moins l'ion métallique est complexé. Le domaine de prédominance du cation métallique correspond aux valeurs les plus élevées de  $pL$
- Plus la concentration en agent complexant libre est grande, plus la concentration du cation est faible.
- Les complexes se détruisent par dilution en suivant la loi de dilution d'Ostwald :



Pour les complexes précédents, on peut calculer pour :

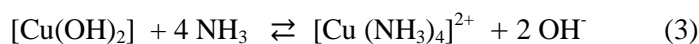
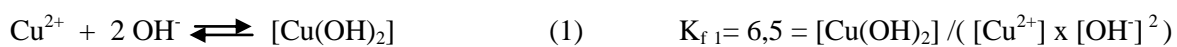
$$C = 10^{-1}M, \text{ on a } 50 . \qquad C = 10^{-3}M, \text{ on a } 2$$

**4) Complexations compétitives ou prévision qualitative des réactions - Cas d'un seul atome central M (1 cation) et deux ligands- L et L' Cas d'un ligand L et de deux cations M et M'**

**a) Compétition entre deux ligands OH<sup>-</sup> et NH<sub>3</sub> : Cation, Cu<sup>2+</sup>**

On ajoute de l'hydroxyde OH<sup>-</sup> à une solution contenant des ions Cu<sup>2+</sup>, il y a formation d'un complexe rouge [Cu(OH)<sub>2</sub>] solide, Si on ajoute de l'ammoniac (NH<sub>3</sub>) solide, cette coloration rouge disparaît avec la formation d'un nouveau complexe incolore [Cu (NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup>.

Les réactions de formation des complexes [Cu(OH)<sub>2</sub>] et de [Cu (NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup> sont données par:



On remarque qu'il y a substitution du ligand  $\text{OH}^-$  par  $\text{NH}_3$ , dans (3)  

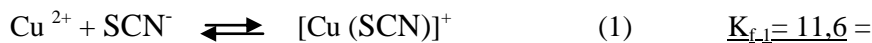
$$K_{f3} = K_{f2} / K_{f1} = [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} \times ([\text{Cu}^{2+}] \times [\text{OH}^-]^2) / [\text{Cu}(\text{OH})_2] \times ([\text{Cu}^{2+}] \times [\text{OH}^-]^2) = 4 \cdot 10^{12} / 6,5$$

$$K_{f3} = 6,15 \cdot 10^{12} > 1$$

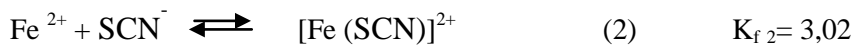
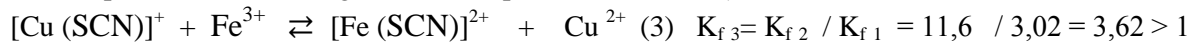
La réaction (3) est déplacée dans le sens 1 : sens de formation  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$

**b) Compétition entre deux ions centraux : Cations,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  et ligand  $\text{SCN}^-$**

A une solution bleu de sulfate de cuivre(II)  $\text{Cu}(\text{SO}_4)$ , on ajoute quelques gouttes d'une solution de thiocyanate de potassium ( $\text{KSCN}$ ) de même concentration ; On obtient une teinte verte de  $[\text{Cu}(\text{SCN})]^+$ , formé selon la réaction :



Ensuite on ajoute goutte à goutte une solution de chlorure de fer(III) (même concentration), la solution passe du vert au rouge, car le complexe  $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{3+}$  s'est formé selon :



L'ion  $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{3+}$  a remplacé  $[\text{Cu}(\text{SCN})]^+$ . Il est donc un complexe plus stable

**5) Conclusion :**

Comme pour les autres constantes d'équilibre, les constantes  $K_d$  et  $K_f$ , constante de dissociation et de formation d'un complexe, ne dépendent bien sûr que de la température.

On travaille souvent en échelle log. On aura alors  $\text{pKd} = -\log K_d = \log K_f$ .

La constante de formation est parfois notée  $\beta_n$

Plus la constante  **$K_f$  est grande** et plus le **complexe est stable** ; c'est-à-dire que le ligand a beaucoup d'affinité pour l'ion métallique.

Lorsqu'on ajoute un ligand L à une solution contenant l'atome ou l'ion central, il peut se former progressivement des complexes successifs.

Si le cation (le coordiné) est en présence de 2 ligands ( ou de 2 cations), il aura plus d'affinité pour un des deux ligands (des 2 cations) qui formera donc un complexe plus stable avec le cation (le ligand).

Autrement, le complexe de  $\text{pK}_D$  le plus élevé déplace les autres complexes

**Chapitre IV : LES RÉACTIONS DE PRÉCIPITATIONS- NOTION DE SOLUBILITE****I - Introduction**

En chimie un composé peut être soluble, très soluble ou insoluble. On parle de la solubilité d'un composé définie comme la faculté d'une substance à passer en **solution**. C'est-à-dire une quantité maximale (g ou mole) de soluté dissous dans 1 litre de solution saturée selon des conditions précises de température, de nature du solvant et du soluté. Tous les composés ioniques ne se dissolvent pas dans l'eau. Par exemple, si l'on ajoute du chlorure d'argent AgCl dans un bécher d'eau, il reste solide et apparaît sous forme de poudre blanche au fond du bécher, il ne se décompose pas en ses ions  $\text{Ag}^+$  et  $\text{Cl}^-$ . Le solvant eau **ne peut pas dissoudre une quantité illimitée** d'un composé même très soluble. Si la quantité de composé que l'on verse dans l'eau devient trop importante, l'eau ne peut plus le dissoudre et la quantité de composé supplémentaire introduite dans l'eau reste sous forme solide. On aura donc un équilibre entre le composé sous forme solide et ses ions en solution, la solution est dite **saturée**. Il nous faut maintenant définir une grandeur qui puisse mesurer de façon quantitative la solubilité d'un composé.

**II - Définition- de s et de Ks et Exemples de calcul**

- 1) **La solubilité, s** est la quantité de matière maximale, n, de soluté que l'on peut dissoudre dans un volume, V, de solvant.

$$s = \frac{n}{V}$$

Avec n (nombre de mole) en Mol, V (volume) en L et s en Mol.  $\text{l}^{-1}$   
s varie avec la température (en général elle augmente)

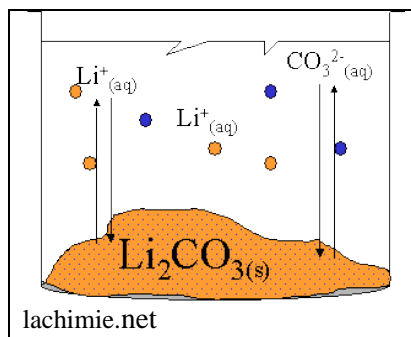
Une solution est dite **saturée** si elle contient une quantité de soluté égale (ou supérieure) à la solubilité. Par convention, un composé est dit soluble si sa solubilité est supérieure à 0,1 mole par litre de solution. Il sera dit "peu soluble" si sa solubilité est inférieure à 0,1 mole par litre de solution. Le terme "insoluble" sera utilisé pour des composés très peu solubles.

*La solubilité du carbonate de potassium  $\text{K}_2\text{CO}_3$  dans l'eau à 25 °C vaut  $8,1 \text{ mol. l}^{-1}$ , alors que celle du carbonate de calcium  $\text{CaCO}_3$  vaut  $6,2 \cdot 10^{-5} \text{ mol. l}^{-1}$ . La substitution de l'ion  $\text{K}^+$  (Z = 19) par  $\text{Ca}^{2+}$  (Z = 20), réduit la solubilité du carbonate d'un facteur supérieur à  $10^5$ .*

**2) Réaction de précipitation**

C'est une réaction durant laquelle un produit très peu soluble est formé. Ce produit peu soluble se nomme précipité et se dépose généralement au fond du récipient, il précipite.

**Exemple : Soit le sel  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (s)**



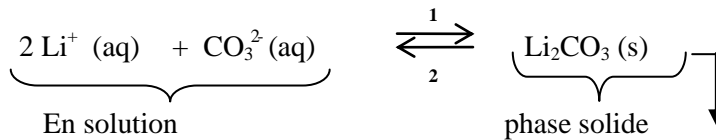
La solution représentée ci-dessus est saturée avec un excès de solide. Elle constitue un système à l'état d'équilibre.

Comme dans tout système, deux réactions inverses se produisent simultanément : la réaction de précipitation (ou cristallisation) (sens 1) et celle de dissolution (sens 2)

Il y a apparition d'un équilibre entre le sel précipité solide et les ions dans la solution.



Il s'agit d'un système à l'état d'équilibre dynamique, dont l'équation s'écrira :



### 3) Produit de solubilité $K_s$

Chaque équilibre est caractérisé par sa constante.

Dans le sens (1)  $K_1 = \frac{[\text{Li}_2\text{CO}_3]}{[\text{Li}^+]^2 [\text{CO}_3^{2-}]}$

Dans le sens (2)  $K_2 = \frac{[\text{Li}^+]^2 [\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{Li}_2\text{CO}_3]_s}$

Mais par convention, on écrit :

$$K_s = [\text{Li}^+]^2 \times [\text{CO}_3^{2-}] \text{ car } [\text{Li}_2\text{CO}_3]_{\text{solide}} = 1$$

- ◆ Il s'agit d'une constante d'équilibre. Cette constante se nomme **produit de solubilité** de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  Ceci est valable pour toutes les solutions électrolytes saturées avec excès.
- Rappel** : l'activité d'un solide est égale à 1. Dans l'exemple  $a_{\text{Li}_2\text{CO}_3} = 1$ .
- ◆ On définit le pKs : **pKs = - Log (Ks)**.
- ◆ Plus le Ks est élevé et plus un composé est soluble.
- ◆ Plus le pKs est faible et plus un composé est soluble.
- ◆ Dans le cas des réactions de dissolutions endothermiques, Ks augmente avec la température, dans le cas plus rare des réactions de dissolutions exothermiques Ks diminue lorsque la température augmente.

Dans ces conditions pour avoir une précipitation, il faut que :

$$[\text{Li}^+]^2 [\text{CO}_3^{2-}] \geq K_s = 8.15 \times 10^{-4} \Rightarrow \text{Il y aura précipitation}$$

$$[\text{Li}^+]^2 [\text{CO}_3^{2-}] \pi K_s = 8.15 \times 10^{-4} \Rightarrow \text{Il n'y a pas de précipitation}$$

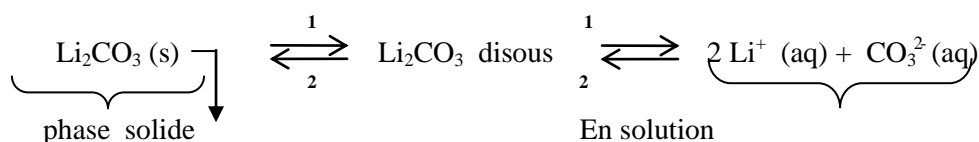
$$[\text{Li}^+]^2 [\text{CO}_3^{2-}] = K_s \text{ avec } K_s = 8.15 \times 10^{-4} \text{ pour } \text{Li}_2\text{CO}_3, \text{ on est à la limite de précipitation}$$

### 4) Relation entre la solubilité, s, et Ks :

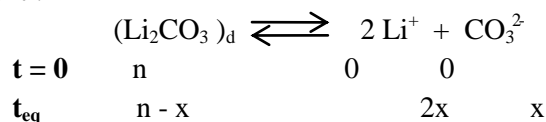
La table des produits de solubilité est une liste des constantes obtenues pour différents composés à une température donnée. (Voir table des Ks ). Le produit de solubilité permet de retrouver la solubilité d'un composé

#### Solubilité dans l'eau

Il s'agit de l'équilibre inverse de précipitation



Pour calculer la solubilité d'un précipité dans l'eau, on considère que **la totalité du sel dissous est dissociés en ions**, par conséquent :



$$K_s = 8.15 \times 10^{-4}; \quad K_s = [Li^+]^2 CO_3^{2-} = (2x)^2 \cdot x = 4x^3$$

Donc  $[CO_3^{2-}] = x = \sqrt[3]{K_s/4} = \sqrt[3]{(8.15 \times 10^{-4})/4} = 0,059 \text{ mol.l}^{-1}$

$$([Li^+] = 2x = 2 \cdot 0,059) = 0,118 \text{ mol.l}^{-1}$$

D'où la solubilité de  $Li_2CO_3$  dans l'eau s'écrit :  $s = 5,9 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$

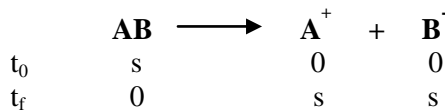
On peut également calculer **S en g l<sup>-1</sup>** :

Données : Masses molaires en g/mol  $M(Li) = 7$  ;  $M(C) = 12$  ;  $M(O) = 16$

$M(Li_2CO_3) = 74 \text{ g/mol}$ , soit  $74 \times 5,9 \cdot 10^{-2}$  d'où :  $s = 4,35 \text{ g.l}^{-1}$

### 5) Expressions et calcul de s en fonction de Ks pour différentes formules de précipité

Les sels les plus simples ont pour formule générale AB. Prenons l'exemple des sels dont les ions sont monovalents, l'équation de dissolution est de la forme :



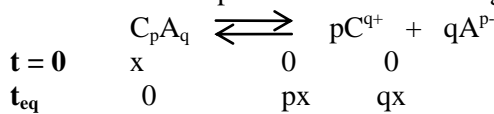
Le produit de solubilité est donné par :

$$K_s = [A^+][B^-] = s^2$$

Un certain nombre de résultats similaires sont rassemblés dans le tableau ci-dessous :

Formule du précipité	Expression de Ks En terme de concentration	Expression de Ks En terme de solubilité	Exemple de précipité	Valeurs de Ks	Valeurs de s mol l <sup>-1</sup>
AB	$[A^+][B^-]$	$s^2$	AgCl	$1.77 \times 10^{-10}$	$s = \sqrt{K_s} = 1.33 \times 10^{-5}$
	$[A^{2+}][B^{2-}]$	$s^2$	ZnS	$3 \times 10^{-23}$	$s = \sqrt{K_s} = 5.45 \times 10^{-12}$
	$[A^{3+}][B^{3-}]$	$s^2$	AlPO <sub>4</sub>	$9.84 \times 10^{-21}$	$s = \sqrt{K_s} = 9.92 \times 10^{-11}$
A <sub>2</sub> B	$[A^+]^2[B^{2-}]$	$4s^3$	Cu <sub>2</sub> O	$2 \times 10^{-15}$	$s = \sqrt[3]{K_s/4} = \sqrt[3]{(2 \times 10^{-15})/4} = 1.7 \times 10^{-2}$
AB <sub>2</sub>	$[A^{2+}][B^-]^2$	$4s^3$	CaF <sub>2</sub>	$3.45 \times 10^{-11}$	$s = \sqrt[3]{K_s/4} = \sqrt[3]{(3.45 \times 10^{-11})/4} = 2.05 \times 10^{-4}$
A <sub>3</sub> B	$[A^+]^3[B^{3-}]$	$27s^4$	Li <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	$2.37 \times 10^{-4}$	$s = \sqrt[4]{K_s/27} = \sqrt[4]{(2.37 \times 10^{-4})/27} = 1.24 \times 10^{-1}$
AB <sub>3</sub>	$[A^{3+}][B^-]^3$	$27s^4$	ScF <sub>3</sub>	$5.81 \times 10^{-24}$	$s = \sqrt[4]{K_s/27} = \sqrt[4]{(5.81 \times 10^{-24})/27} = 8.45 \times 10^{-8}$
A <sub>2</sub> B <sub>3</sub>	$[A^{3+}]^2[B^{2-}]^3$	$108s^5$	Y <sub>2</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	$1.03 \times 10^{-31}$	$s = \sqrt[5]{K_s/108} = \sqrt[5]{(1.03 \times 10^{-31})/108} = 6.25 \times 10^{-1}$
A <sub>3</sub> B <sub>2</sub>	$[A^{2+}]^3[B^{3-}]^2$	$108s^5$	Mg <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	$1.04 \times 10^{-24}$	$s = \sqrt[5]{K_s/108} = \sqrt[5]{(1.04 \times 10^{-24})/108} = 6.26 \times 10^{-6}$
ABC	$[A^{2+}][B^+][C^{3-}]$	$s^3$	MgNH <sub>4</sub> PO <sub>4</sub>	$3 \times 10^{-13}$	$s = \sqrt[3]{K_s} = \sqrt[3]{3 \times 10^{-13}} = 6.65 \times 10^{-5}$
A <sub>x</sub> B <sub>y</sub>	$[A^{y+}]^x[B^{x-}]^y$	$x^x y^y s^{x+y}$			

**Généralisation** : pour un sel de formule générale : C<sub>p</sub>A<sub>q</sub>



$$K_s = [C^{q+}]^p [A^{p-}]^q$$

$$K_s = [px]^p [qx]^q = x^{p+q} \cdot p^p \cdot q^q$$

$$x = s = \frac{K_s}{p^p \cdot q^q} \cdot \frac{1}{p+q}$$

$$x = s = \frac{[C^q]}{p} = \frac{[C^p]}{q} \quad \text{ou} \quad x = s = \sqrt[p+q]{\frac{K_s}{p^p q^q}}$$

Avec :  $x = s$  : solubilité pour la série des sels : Cp Aq (C : cation et A : anion)

- ◆ Le **produit de solubilité,  $K_s$** , est la constante d'équilibre d'un **équilibre de précipitation**.
- ◆ Pour écrire un **équilibre de précipitation**, on écrit le solide dans les réactifs et les ions séparés dans les produits.
- ◆ Il s'agit de réactions limitées.

**Ex :**  $PbS \rightleftharpoons Pb^{2+} + S^{2-}$ .  $K_s = \frac{a_{Pb^{2+}} \cdot (a_{S^{2-}})}{a_{PbS}}$  soit en confondant activité et concentration :

$$K_s = [Pb^{2+}]_{EF} \cdot [S^{2-}]_{EF} \quad (EF : \text{Etat final})$$

- ◆ Suivant les composés on arrive à trois types de relations entre  $s$  et  $K_s$ , illustrées par les trois exemples suivants :
- ◆ Les trois équilibres de précipitation sont écrits à saturation **dans de l'eau pure**. On se place dans un volume de 1L de solvant donc «  $s$  » en mol dans le tableau correspond à la solubilité «  $s$  » en mol.l<sup>-1</sup> utilisée dans les expressions.

<table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td></td> <td style="text-align: center;"><b>AgCl</b></td> <td style="text-align: center;"><math>\rightleftharpoons Ag^+ +</math></td> <td style="text-align: center;"><b>Cl</b></td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;"><i>EI</i></td> <td style="text-align: center;"><math>n_0</math></td> <td style="text-align: center;"><math>0</math></td> <td style="text-align: center;"><math>0</math></td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;"><i>EF</i></td> <td style="text-align: center;"><math>n_0 - s</math></td> <td style="text-align: center;"><math>s</math></td> <td style="text-align: center;"><math>s</math></td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;"><i>Saturation</i></td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> </table> <p><math>K_s = [Ag^+]_{EF} \cdot [Cl]_{EF} = 1,6 \cdot 10^{-10}</math>  <math>= s \times s = s^2</math>                  Donc <math>s = \sqrt{K_s} = 1,26 \cdot 10^{-5}</math></p>		<b>AgCl</b>	$\rightleftharpoons Ag^+ +$	<b>Cl</b>	<i>EI</i>	$n_0$	$0$	$0$	<i>EF</i>	$n_0 - s$	$s$	$s$	<i>Saturation</i>				<table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td></td> <td style="text-align: center;"><b>Zn(OH)<sub>2</sub></b></td> <td style="text-align: center;"><math>\rightleftharpoons Zn^{2+} +</math></td> <td style="text-align: center;"><b>2 OH</b></td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;"><i>EI</i></td> <td style="text-align: center;"><math>n_0</math></td> <td style="text-align: center;"><math>0</math></td> <td style="text-align: center;"><math>0</math></td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;"><i>EF</i></td> <td style="text-align: center;"><math>n_0 - s</math></td> <td style="text-align: center;"><math>s</math></td> <td style="text-align: center;"><math>2s</math></td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;"><i>Saturation</i></td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> </table> <p><math>K_s = [Zn^{2+}]_{EF} \cdot [OH]_{EF}^2 = 11 \cdot 10^{-17} =</math>  <math>= s \cdot (2s)^2 = 4s^3</math>                  Donc <math>s = \sqrt[3]{\frac{K_s}{4}} = 7,54 \cdot 10^{-7}</math></p>		<b>Zn(OH)<sub>2</sub></b>	$\rightleftharpoons Zn^{2+} +$	<b>2 OH</b>	<i>EI</i>	$n_0$	$0$	$0$	<i>EF</i>	$n_0 - s$	$s$	$2s$	<i>Saturation</i>				<table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td></td> <td style="text-align: center;"><b>Al(OH)<sub>3</sub></b></td> <td style="text-align: center;"><math>\rightleftharpoons Al^{3+} +</math></td> <td style="text-align: center;"><b>3 OH</b></td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;"><i>EI</i></td> <td style="text-align: center;"><math>n_0</math></td> <td style="text-align: center;"><math>0</math></td> <td style="text-align: center;"><math>0</math></td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;"><i>EF</i></td> <td style="text-align: center;"><math>n_0 - s</math></td> <td style="text-align: center;"><math>s</math></td> <td style="text-align: center;"><math>3s</math></td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;"><i>Saturation</i></td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> </table> <p><math>K_s = [Al^{3+}]_{EF} \cdot [OH]_{EF}^3 =</math>  <math>= s \cdot (3s)^3 = 27s^4</math>                  Donc <math>s = \sqrt[4]{\frac{K_s}{27}}</math></p>		<b>Al(OH)<sub>3</sub></b>	$\rightleftharpoons Al^{3+} +$	<b>3 OH</b>	<i>EI</i>	$n_0$	$0$	$0$	<i>EF</i>	$n_0 - s$	$s$	$3s$	<i>Saturation</i>			
	<b>AgCl</b>	$\rightleftharpoons Ag^+ +$	<b>Cl</b>																																															
<i>EI</i>	$n_0$	$0$	$0$																																															
<i>EF</i>	$n_0 - s$	$s$	$s$																																															
<i>Saturation</i>																																																		
	<b>Zn(OH)<sub>2</sub></b>	$\rightleftharpoons Zn^{2+} +$	<b>2 OH</b>																																															
<i>EI</i>	$n_0$	$0$	$0$																																															
<i>EF</i>	$n_0 - s$	$s$	$2s$																																															
<i>Saturation</i>																																																		
	<b>Al(OH)<sub>3</sub></b>	$\rightleftharpoons Al^{3+} +$	<b>3 OH</b>																																															
<i>EI</i>	$n_0$	$0$	$0$																																															
<i>EF</i>	$n_0 - s$	$s$	$3s$																																															
<i>Saturation</i>																																																		

### III. Précipitation - Conditions thermodynamiques de précipitation - Composition d'une solution après précipitation

#### 1) Conditions thermodynamiques de précipitations.

On peut prévoir si dans des conditions données un composé ionique va former un précipité ou non. Tant que la solution n'est pas saturée, il n'y a pas formation de précipité.

#### Exemple :

On considère une solution de nitrate d'argent  $AgNO_3(aq)$  à  $0,1 \text{ mol. l}^{-1}$ . On lui ajoute une solution d'iodure de potassium  $KI(aq)$  (on néglige le changement de volume). Quelle doit être la concentration de la solution d'iodure de potassium pour que le solide  $AgI(s)$  précipite ?

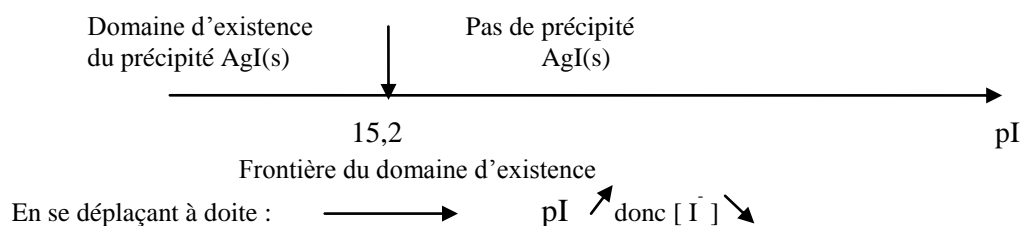
S'il y a précipitation, on a l'équilibre suivant :  $AgI(s) \rightleftharpoons Ag^+(aq) + I^-(aq)$  avec  $pK_s = 16,2$ .  $pK_s = -\log K_s$  (soit  $K_s = 10^{-pK_s}$ ).

A l'équilibre,  $K_s = [Ag^+] \times [I^-]$  soit  $[I^-]_{eq} = K_s / [Ag^+]$  donc  $pI_{eq} = pK_s - pAg$ , la concentration des ions  $Ag^+$  étant fixée :  $[Ag^+] = 0,1 \text{ mol.l}^{-1}$  ( $pAg = -\log(0,1) = 1$ )

Il y a précipitation si  $Q_i = [Ag^+] \times [I^-] > K_s = [Ag^+] \times [I^-]_{eq}$  soit  $[I^-] > [I^-]_{eq}$

$$pI < pI_{eq} = pK_s - pAg = 16,2 - 1 = 15,2.$$

On peut résumer les résultats obtenus par le schéma suivant qui représente le **diagramme d'existence** du précipité  $AgI(s)$  en fonction de  $pI = -\log [I^-]$



Pour que  $\text{AgI(s)}$  précipite, il faut une certaine quantité d'ions  $\text{I}^-$ . Quand on se déplace vers la gauche  $\text{pI}$  diminue donc  $[\text{I}^-]$  augmente, on se déplace ainsi vers le domaine d'existence de  $\text{AgI(s)}$

## 2) Méthode de détermination de la composition d'une solution après précipitation :

- On lit le  $K_s$  dans un tableau (ou il est donné dans l'énoncé de l'exercice).
- On détermine le produit ionique de la solution **Pi (ou le quotient Qi)**. Pi a la même expression littérale que  $K_s$ , mais les concentrations utilisées pour le calculer sont celles observées au moment du mélange (Etat initial) avant toute réaction. (Le produit ionique pour le sel AB par exemple,  $\text{Pi} = [\text{A}^-][\text{B}^+]$ , est une expression identique au  $K_s$  mais pour laquelle on prend les concentrations des éléments dans la solutions.)
- Si  $\text{Pi} < \text{Ks}$ , il n'y a **pas précipitation**, la solution n'est pas saturée (elle est insaturée).
- Si  $\text{Pi} > \text{Ks}$  il y a **précipitation** la solution est saturée et les concentrations après précipitation sont régies par le  $K_s$ .

- ♦ **Remarque** : Pour déterminer les concentrations en état initial (EI) il faut souvent tenir compte d'un effet de dilution dû au mélange des solutions.

## IV. Facteurs influençant la solubilité

### 1) Considérations qualitatives.

Il y a quatre facteurs principaux qui influencent la solubilité d'un composé ionique en solution aqueuse:

- ✓ La présence d'un ion commun (on parle d'effet d'ion commun).
- ✓ Le pH de la solution.
- ✓ La réaction compétitive dite de complexation.
- ✓ La température.

### 2) Influence d'un ion commun

Comment la solubilité d'un composé ionique est-elle affectée quand ce composé est dissout dans une solution qui contient déjà un de ses ions ?

**Par exemple**, considérons la solubilité de  $\text{CaF}_2$  dans une solution de  $\text{NaF}$  à  $0,100 \text{ mol. l}^{-1}$ . La présence des ions  $\text{F}^-$  en solution va déplacer l'équilibre vers la gauche (par rapport au cas de la dissolution dans l'eau pure) ce qui réduit la solubilité de  $\text{CaF}_2$  :



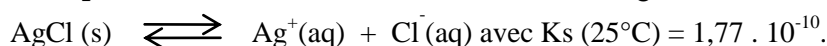
Conformément au **principe de Le Chatelier** qui dit que lorsqu'un système chimique à l'équilibre est perturbé, il évolue dans une direction qui minimise cette perturbation, l'équilibre se déplace dans le sens de précipitation de  $\text{CaF}_2$ .

En général, la solubilité d'un composé ionique est plus faible dans une solution contenant un ion commun que dans l'eau pure. On dit que la **solubilité diminue par effet d'ion commun** : car l'apport d'un produit déplace l'équilibre dans le sens 2 (précipitation).

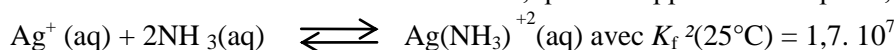
### 3) Influence de la formation d'un complexe

La formation d'un complexe entraînant la disparition d'un des ions produits par la dissolution du précipité **favorise cette dissolution**. La disparition d'un des produits déplace l'équilibre dans le sens 1 (dissolution).

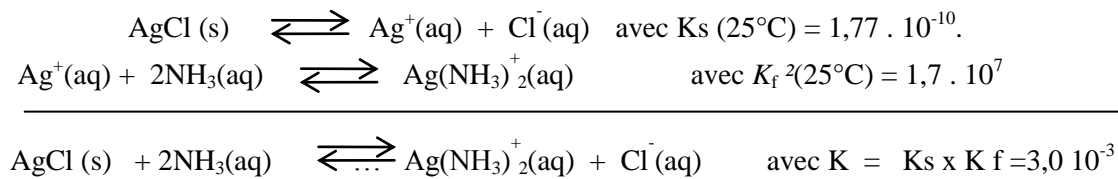
**Exemple** : On considère une solution de chlorure d'argent saturé, on a l'équilibre



On ajoute de l'ammoniac dans la solution précédente. On observe la dissolution du chlorure d'argent. L'ammoniac forme une molécule covalente, que l'on appelle un complexe, avec le cation  $\text{Ag}^{+}(\text{aq})$  selon :



La grande valeur de  $K_f$  diminue de façon importante la concentration des ions  $Ag^+(aq)$  en solution et par conséquent conduit à la dissolution de  $AgCl(s)$ . Les deux équations de réaction précédentes peuvent s'ajouter pour donner :



On a  $\frac{K}{K_s} = 17 \cdot 10^6$ . L'ajout d'ammoniac augmente la solubilité du chlorure d'argent de 17 millions, ainsi ce dernier qui est quasi-insoluble devient relativement soluble.

On dit qu'il y a augmentation de la solubilité d'un solide ionique par la formation d'un ion complexe hydrosoluble

#### 4) Influence du pH

Une diminution du pH (donc augmentation de la concentration en ion  $H_3O^+$ ) **favorise la dissolution des hydroxydes ou des composés libérant une base faible en solution**. En effet les ions  $H_3O^+$  réagissent avec les ions hydroxydes ou les bases faibles et font donc disparaître un des produits de l'équilibre de précipitation : cet équilibre est donc déplacé dans le sens 1 (dissolution).

Le pH d'une solution peut affecter la solubilité d'un composé ionique en solution.

Par exemple, considérons la dissociation de  $Mg(OH)_2$ :



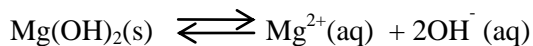
La solubilité de ce composé est fortement dépendante du pH de la solution dans laquelle il est dissout.

Si le pH de la solution est élevé,  $[OH^-]$  sera importante. En accord avec l'effet d'ion commun, l'équilibre va être déplacé vers la gauche, diminuant la solubilité du composé:



déplacement de l'équilibre si  $[OH^-] \nearrow$  donc si  $pH \downarrow$

Si le pH est faible,  $[H_3O^+]$  sera importante. Ainsi quand  $Mg(OH)_2$  va se dissoudre, les nouveaux  $OH^-$  vont être neutralisés par  $H_3O^+$ , déplaçant l'équilibre vers la droite :



déplacement de l'équilibre si  $[OH^-] \downarrow$  donc si  $pH \uparrow$

En conséquence, **la solubilité de  $Mg(OH)_2$  en solution acide est plus importante qu'en solution basique ou neutre**

#### 5) Influence de la température

En général, **l'augmentation de la température favorise la dissolution d'un composé ionique en solution**.

La solubilité d'un composé dépend de la valeur du produit de solubilité  $K_s$  du composé et la valeur de  $K_s$  dépend de la température  $T$  selon **la loi de Van t'Hoff**.

$$\frac{d \ln K_s}{dT} = \frac{\Delta H_{diss}^0}{RT^2}$$

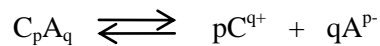
Elle permet de calculer  $K_T$  à partir de  $K_{298}$ . L'intégration de cette dernière relation entre  $298 \text{ K} = T_1$  et une température quelconque  $T = T_2$ , conduit en effet à :

$$d \ln K_s = \frac{\Delta H_{dissol}^0}{R} \cdot \frac{dT}{T^2} \Rightarrow \int_{K_{s_1}}^{K_{s_2}} d \ln K_s = \frac{\Delta H_{dissol}^0}{R} \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T^2} \Rightarrow \ln \frac{K_{s_2}}{K_{s_1}} = \frac{\Delta H_{dissol}^0}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$$\Rightarrow \ln K_{s_2} = \ln K_{s_1} + \frac{\Delta H_{dissol}^0}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

Avec  $\Delta H_{\text{diss}}^0$  : enthalpie standard de dissolution du sel

Pour la réaction de dissolution suivante :



$$\Delta H_{\text{diss}}^0 = p \Delta H_f^0(C^{q+}) + q \Delta H_f^0(A^{p-}) - \Delta H_f^0(C_p A_q)$$

C'est le signe de cette enthalpie qui détermine le sens de l'évolution de la solubilité  $s$  avec la température  $T$ .

Si  $\Delta H > 0$  La dissociation sera favorisée quand on augmente  $T$

Si  $\Delta H < 0$  La dissociation sera favorisée quand on  $T$  est plus faible

Le plus souvent la solubilité d'un composé ionique augmente avec la température, car les réactions de dissolutions sont souvent endothermiques et sont donc favorisées par l'augmentation de  $T$ . Il y a cependant des exceptions notables.

#### V - Etude quantitative

- ◆ Afin de résoudre quantitativement l'influence d'un autre équilibre (acidité, complexation...) sur un équilibre de précipitation il faut d'abord écrire **la réaction prépondérante** qui est une combinaison linéaire des deux équilibres ainsi que **son tableau d'avancement**.
- ◆ On détermine ensuite la constante d'équilibre de la réaction prépondérante  $K_{RP}$  en fonction des constantes d'équilibres des autres équilibres.
- ◆ L'écriture de  $K_{RP}$  en fonction des données du tableau d'avancement permet ensuite d'établir **une équation** qui peut être résolue à l'aide **d'approximations**.

## Chapitre V : LES REACTIONS D'OXYDO-REDUCTION

### I. Généralités – Définitions

#### Oxydation :

Une oxydation est une perte d'électrons.

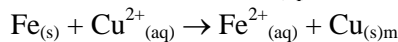
#### Réduction :

Une réduction est un gain d'électrons.

#### Réaction d'oxydo-réduction :

C'est une réaction caractérisée par un **transfert d'électrons** entre un oxydant et un réducteur.

Ex : réaction entre Fe et  $\text{Cu}^{2+}_{(aq)}$



#### Oxydant :

Un oxydant est une espèce chimique (molécule ou ion) capable de capter un ou plusieurs électrons lors d'une réaction chimique.

#### Définition d'un réducteur :

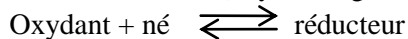
Un réducteur est une espèce chimique (molécule ou ion) capable de céder un ou plusieurs électrons lors d'une réaction chimique.

Pour mémoriser correctement ces définitions. On propose un moyen mnémotechnique :

- Le **R**éducteur **R**end des électrons. L'**O**xydant en **O**btient.

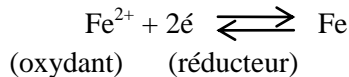
### Couple oxydant-réducteur

Une espèce chimique oxydante et une espèce réductrice forment un couple oxydant / réducteur (ou couple rédox) si l'on peut passer de l'un à l'autre par gain ou perte d'un ou plusieurs électrons. Le couple est alors noté Ox / Réd (oxydant à gauche) et les espèces sont dites conjuguées.

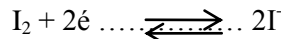


#### Exemples :

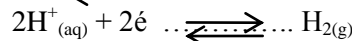
- couple  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}$



- couple  $\text{I}_2/\text{I}^-$

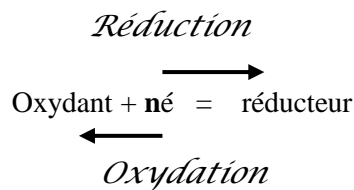


-couple  $\text{H}^+_{(aq)}/\text{H}_{2(g)}$



### II. Réactions électrochimiques

A tout couple oxydant /réducteur, on associe la demi-équation électrochimique d'oxydoréduction suivante :



Avec **n** le nombre d'électrons mis en jeu

Le signe égal traduit la possibilité de passer d'une forme à l'autre suivant les conditions expérimentales

Selon les conditions expérimentales, on peut observer la transformation :

Dans le sens  $\text{Ox} + n\text{e}^- \longrightarrow \text{Red}$  : l'oxydant se réduit

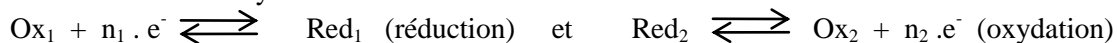
Dans le sens  $\text{Red} \longrightarrow \text{Ox} + n\text{e}^-$  : le réducteur s'oxyde

**Remarque** : les électrons  $\text{e}^-$  sont toujours du côté de l'oxydant

On appelle une réaction d'oxydo-réduction une réaction où deux couples rédox sont mis en jeu

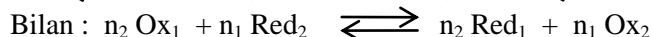
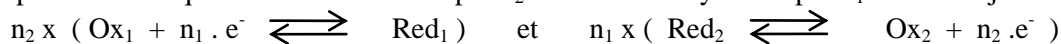
### 1) Equation globale de la réaction

Si un oxydant Ox<sub>1</sub> réagit de façon spontanée sur un réducteur Red<sub>2</sub>, on écrit les demi-équations de la réduction de Ox<sub>1</sub> et de l'oxydation de Red<sub>1</sub> :



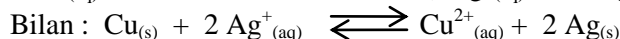
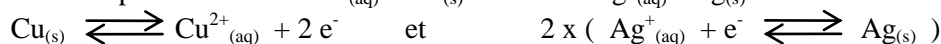
Les électrons sont cédés par Red<sub>2</sub> et captés par Ox<sub>1</sub>. Il faut donc que le nombre d'électrons mis en jeu par l'oxydation soit identique à celui de la réduction.

On multiplie la demi-équation de la réduction par n<sub>2</sub> et celle de l'oxydation par n<sub>1</sub> et on les ajoute.



Dans le bilan de la réaction, les électrons ne doivent pas apparaître

Exemple : soit les couples Ox/Red : Cu<sup>2+</sup><sub>(aq)</sub> / Cu<sub>(s)</sub> et Ag<sup>+</sup><sub>(aq)</sub> / Ag<sub>(s)</sub>



### 2) Nombre d'oxydation

Pour qu'il y ait échange d'électrons, il faut qu'au moins un élément constitutif de l'espèce change de nombre d'oxydation

Le nombre d'oxydation (ou degré d'oxydation) d'un atome correspond à la différence d'électrons de valence entre l'atome isolé et l'atome lorsque l'édifice est formé, toutes les liaisons étant considérées comme purement ioniques.

D'une façon générale, on affecte à chaque atome d'une molécule ou d'un complexe, une charge formelle (positive ou négative) provenant de l'attribution du (ou des) doublet(s) de liaison à l'atome le plus électronégatif. Cette charge est appelée **nombre d'oxydation (n.o)**.

#### Règles générales :

- Les atomes d'un corps simple (O<sub>2</sub>, F<sub>2</sub>) ont un nombre d'oxydation **n.o** nul
- Le n.o d'un ion simple = charge de l'ion
- $\sum$  des n.o des atomes d'une molécule est nulle.
- $\sum$  des n.o des atomes d'un ion polyatomique est égale à la charge portée par cet ion.

#### **Remarque :**

1/ La charge des électrons de liaisons est affectée à l'atome le plus électronégatif.

2/ Pour un élément simple (C, P, S,...) : **n.o** = 0

3/ Oxydation : **n.o** (augmentation du **n.o**) et réduction : **n.o** (diminution du **n.o**)

Lorsque le **no** d'un élément **augmente**, il subit une oxydation

(il perd donc des électrons).

Lorsque le **no** d'un élément **diminue**, il subit une réduction

(il gagne donc des électrons).

La valeur absolue de la variation du **no** est égale au nombre d'électrons transférés

La somme des nombres d'oxydation ( $\sum$  n.o) est égale à la charge de l'espèce

Exemples :

NH <sub>3</sub> (molécule)	ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> (compose chargé)	H <sub>2</sub> CO (molecule)
⇒ $\sum$ n.o = 0	⇒ $\sum$ n.o = -1))	⇒ $\sum$ n.o = 0)
no (H) = + I	no (O) = - II	no (O) = - II
no (N) = - III	no (Cl) = + VII	no (H) = + I
		no (C) = 0



## Généralisation

Dans la grande majorité des composés, no(H) = +I et no(O) = -II.

On en déduit le no des autres atomes en utilisant le fait que la somme des nombres d'oxydation est égale à la charge de l'espèce.

Exemple : ion hydrogénosulfate  $\text{HSO}_4^-$

$$\text{n.o (S)} + \text{n.o (H)} + 4 \times \text{n.o (O)} = -1 \text{ soit } \text{n.o (S)} + 1 - 8 = -1 \text{ d'où } \text{n.o (S)} = + \text{VI.}$$

## Exception (pour H et O):

Li—H                      n.o (Li) = + I

n.o (H) = - I    dans les hydrures métalliques no de l'hydrogène vaut (-I)

H—O—O—H                      n.o (H) = + I

n.o (O) = - I    Dans les peroxydes, le n.o de l'oxygène est (-I)

Suivant le composé dans lequel il est considéré, un élément peut prendre de très nombreuses valeurs de **n.o** comme l'azote N dans les composés suivants :

Sens d'augmentation du **n.o** pour l'azote(N)

Nombre d'oxydation <b>n.o</b>	-III	-II	-I	0	+I	+II	+III	+IV	+ V
Composé	$\text{NH}_3, \text{NH}_4^+$	$\text{H}_2\text{N-NH}_2$	$\text{H}_2\text{NOH}$	$\text{N}_2$	$\text{N}_2\text{O}$	$\text{NO}$	$\text{HNO}_2, \text{NO}_2^-$	$\text{NO}_2$	$\text{HNO}_3, \text{NO}_3^-$

n.o de l'azote dans  $\text{H}_2\text{N-NH}_2$ ?

$$2 \times \text{no(N)} + 4 \times \text{no(H)} = 0$$

$$2 \times \text{no(N)} = -4$$

$$\text{n.o (N)} = -\text{II}$$

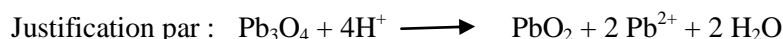
\*Plus le **n.o** de l'élément considéré dans une entité donnée est élevé est plus l'élément est oxydé (= l'entité est oxydante).

\*Plus le **n.o** de l'élément considéré dans une entité donnée est faible est plus l'élément est réduit (= l'entité est réductrice).

## **n.o fractionnaire**

Parfois, le **n.o** calculé peut être fractionnaire. C'est que l'espèce chimique est composée d'un élément sous plusieurs degrés d'oxydation.

Exemple de  $\text{Pb}_3\text{O}_4$ , pour lequel le no est de 8/3. Cet oxyde de plomb est en fait constitué d'un Pb (IV) et de deux Pb (II).



## III- Réactions d'oxydoréduction

### 1) Obtention des demi-équations redox (=équilibrer les demi-équations redox)

On utilise deux méthodes, l'une basée sur le calcul du nombre d'oxydation avant d'équilibrer O et H. L'autre passe directement par équilibrer O et H.

- 1) Equilibrer l'élément chimique oxydé ou réduit
- 2) Placer les électrons  $e^-$  en fonction des n.o
- 3) Equilibrer les charges avec des ions  $H^+$  (aq) (ou des  $H_3O^+$ ) (ou avec des ions  $OH^-$  si le milieu est basique, cas moins fréquent)
- 4) Equilibrer les « H » et les « O » avec des molécules d'eau

OU

- 1) Equilibrer l'élément chimique oxydé ou réduit
- 2) Equilibrer l'élément oxygène O avec des molécules d'eau
- 3) Equilibrer l'élément hydrogène H avec des ions  $H^+$ (aq) (ou des  $H_3O^+$ )
- 4) Equilibrer la charge (électronneutralité de demi-réaction) avec des électrons  $e^-$

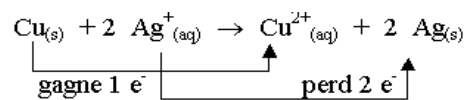
## 2) Obtention des réactions redox

Une réaction rédox est caractérisée par un transfert d'électrons entre deux espèces chimiques, l'une étant appelée l'oxydant et l'autre le réducteur.

### Exemple :

On plonge du métal cuivre **Cu** dans une solution de nitrate d'argent  $AgNO_3$ .

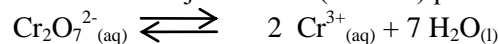
Le métal argent **Ag** se dépose sur le métal cuivre **Cu** et la solution devient bleue indiquant la présence d'ions cuivre  $Cu^{2+}$



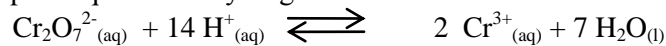
Autres application

\* Couple :  $Cr_2O_7^{2-}_{(aq)} / Cr^{3+}_{(aq)}$  : (ion dichromate orange / ion chrome III vert) :

$Cr_2O_7^{2-}_{(aq)}$  est un oxydant en milieu acide On ajoute l'eau (à droite) pour équilibrer  $O_2$



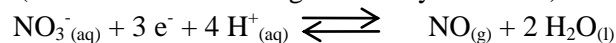
On ajoute  $H^+$  (à gauche) pour équilibrer l'hydrogène



On ajoute des électrons pour équilibrer des charges

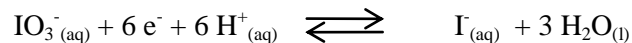


\*Couple :  $NO_3^-_{(aq)} / NO_{(g)}$  (ion nitrate incolore / gaz monoxyde d'azote)



\*Couple :  $IO_3^-_{(aq)} / I^-_{(aq)}$  (ion iodate / ion iodure incolore) en milieu basique

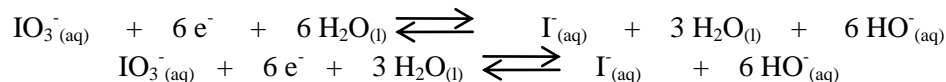
On écrit d'abord l'équation en milieu acide :



On ajoute ensuite des 2 côtés autant d'ions  $HO^-$  que d'ions  $H^+$  déjà présents.

$H^+_{(aq)} + HO^-_{(aq)} = H_2O_{(l)}$ . On remplace directement dans l'équation.

Ici, on ajoute 6  $HO^-$



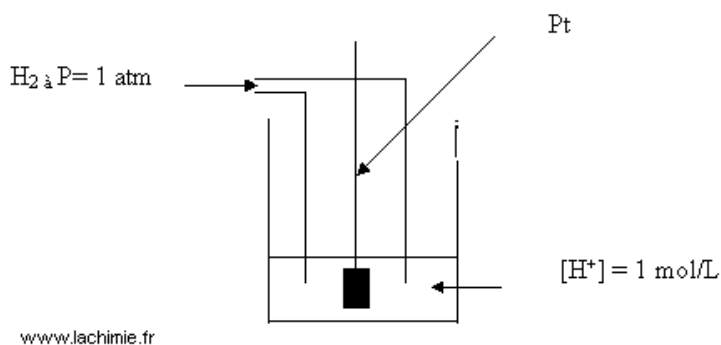
## IV. Conditions standard- Potentiel zéro ( $E_{H^+/H_2}$ )

### Potentiel rédox

Classement des potentiels rédox

Les couples rédox sont classés suivant leur potentiel standard d'oxydoréduction  $E^\circ(\text{ox/red})$  qui est égal à la différence de potentiel dans les conditions standard entre

- une demi pile constituée par le couple oxydo- réducteur
- une demi-pile à hydrogène

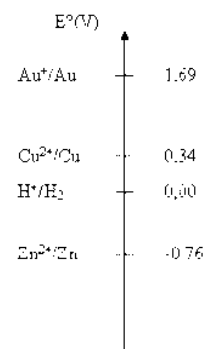


Demi-pile standard à hydrogène.  $E^\circ \text{H}^+/\text{H}_2 = 0.0\text{V}$  par définition à 25°C Par convention c'est le couple de référence.

Plus le potentiel rédox est élevé, plus le pouvoir de l'oxydant est fort et celui du réducteur faible.

Plus le potentiel rédox est faible, plus le pouvoir réducteur est fort et celui de l'oxydant fort.

La détermination du potentiel rédox permet d'établir une échelle permettant de classer les couples suivant leur **force oxydante croissante**.

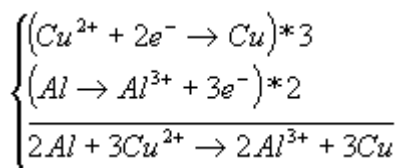


## V. Prévision des Réactions d'Oxydoréduction-

### 1) Prévision qualitative "règle du gamma"

On a vu que la réaction redox est une réaction de transfert d'électrons qui fait intervenir deux couples rédox. L'oxydant de l'un va capter les électrons que cède le réducteur de l'autre. Il y a donc à la fois oxydation et réduction d'où le nom de la réaction.

**Exemple :** couple  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$  et  $\text{Al}^{3+}/\text{Al}$



On constate ici qu'il y a bien une égalité du nombre total de charges de part et d'autres de l'équation – bilan de la réaction.

L'observation de la réalité permet de constater que les couples rédox ne réagissent pas n'importe quoi.

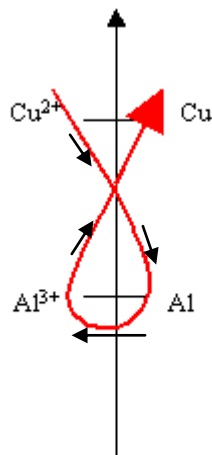
$\text{Cu}^{2+}$  est plus facilement oxydant que ne l'est  $\text{Al}^{3+}$ . De même l'aluminium sous sa forme métallique semble être un réducteur plus efficace.

La réaction effective n'existe que dans un seul sens

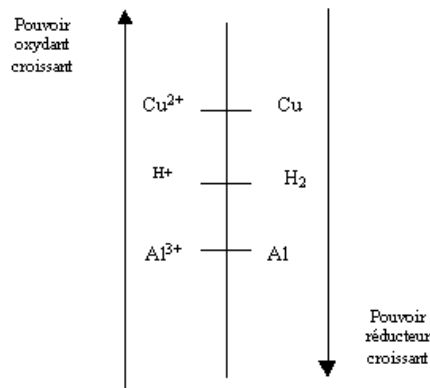
En prenant référence est le couple  $\text{H}^+/\text{H}_2$  qui constituera donc le zéro de l'échelle des couples, on peut prévoir les réactions qui auront naturellement lieu et celle qui sont impossibles dans un contexte normal.

Pour ce, on utilise la règle appelée règle du **gamma** ( $\chi$  ou  $\gamma$ ) qui consiste à observer que la réaction naturelle est celle qui place les réactifs sur la diagonale du haut vers la droite. On appelle cette règle "règle du gamma" parce que les réactifs et les produits se placent sur deux branches de la lettre grecque

gamma et qu'en traçant la lettre de façon imaginaire sur l'échelle des couples, on peut voir apparaître la réaction qui sera possible :



Les présentations de ces échelles varient souvent mais on a toujours les oxydants placés sur la gauche et le pouvoir oxydant est croissant sur le schéma, les couples ayant les plus forts potentiels oxydants étant placés en haut de l'échelle.



Cette échelle permet de voir que la réaction de l'aluminium métallique est notamment possible avec l'ion H<sup>+</sup>, typique du milieu acide et qui est extrêmement répandu.

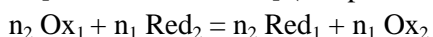
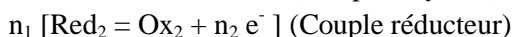
## 2) Prédiction des Réactions d'Oxydoréduction-Relation de Nernst

### a) Prédiction de la réaction spontanée entre deux couples

La réaction spontanée se produisant dans les conditions standards entre deux couples d'oxydoréduction est celle qui se produit entre le meilleur oxydant (de E<sup>0</sup> le plus élevé) et le meilleur réducteur (de E<sup>0</sup> le plus faible).

Réaction spontanée : C'est la réaction thermodynamiquement favorisée et donc de K le plus élevé. "La réaction inverse se produit beaucoup moins mais existe tout de même".

Calcul des constantes d'équilibre des réactions d'oxydoréduction :



$$K = \frac{[\text{Red}_1]^{n_2} [\text{Ox}_2]^{n_1}}{[\text{Ox}_1]^{n_2} [\text{Red}_2]^{n_1}}$$

A l'équilibre les deux couples sont simultanément présents, le potentiel de Nernst de la solution est calculable indifféremment soit avec un couple soit avec l'autre.

$$E = E_1^0 + (0,06 / n_1) \log \frac{[\text{Ox}_1]}{[\text{Red}_1]} = E_2^0 + (0,06 / n_2) \log \frac{[\text{Ox}_2]}{[\text{Red}_2]}$$

$$E_1^0 - E_2^0 = (0,06 / n_1 n_2) \log \frac{[\text{Ox}_2]^{n_1}}{[\text{Red}_2]^{n_1}} - (0,06 / n_1 n_2) \log \frac{[\text{Ox}_1]^{n_2}}{[\text{Red}_1]^{n_2}}$$

$$E^0_1 - E^0_2 = 0,06/n_1n_2 \log \frac{[\text{Ox2}]n_1}{[\text{Red2}]n_1} + 0,06 \log \frac{[\text{Red1}] n_2}{[\text{Ox1}] n_2}$$

$$E^0_1 - E^0_2 = 0,06 /n_1n_2 \log \frac{[\text{Ox2}] n_1 [\text{Red1}] n_2}{[\text{Ox1}] n_2 [\text{Red2}] n_1}$$

$$\frac{n_1 n_2 (E^0_1 - E^0_2)}{0,06} = \log K$$

$$\log K = \frac{n_1 n_2 \Delta E}{0,06}$$

avec  $\Delta E^0 = E^0$  couple oxydant -  $E^0$  couple réducteur

Remarque : si  $n_1 = n_2 = n \Rightarrow \log K = \frac{n \Delta E}{0,06}$

Règle pratique : si  $K > 10^5 \Rightarrow$  Réaction totale

$$\text{Si } n_1=n_2=1 : \log K = 5 = \frac{\Delta E}{0,06} \Rightarrow \Delta E^0 = 0,06 \times 5 = 0,3 \text{ V}$$

Si  $\Delta E^0 > 0,3 \text{ V}$  la **réaction** peut être considérée comme **totale**.

### b) L'équation de Nernst

La relation de Nernst est une relation issue de l'application de considérations thermodynamiques à la réaction redox. Elle permet de pouvoir calculer le potentiel E d'un couple redox en fonction des concentrations, des pressions des gaz et de la température.

Dans les conditions standard (25°C, P=1atm), l'enthalpie libre d'un système (état initial - état final) s'écrit :

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$$

avec  $\Delta G^0$  Enthalpie (ou énergie) libre,  $\Delta H^0$  Enthalpie,  $\Delta S^0$  Entropie et T la température.

D'autre part :  $\Delta G^0 = -RT \log K = -nFE^0$ .

Pour une réaction électrochimique, on écrit :

✓ Pour une réaction redox :  $\text{ox}_1 + \text{red}_2 \rightleftharpoons \text{red}_1 + \text{ox}_2$  avec  $Q = \frac{[\text{red1}] \cdot [\text{ox2}]}{[\text{ox1}] \cdot [\text{red2}]}$

$E = E_{\text{Ox/Red}}$  se calcule à partir du potentiel standard du couple  $E^0_{\text{Ox/Red}}$  fournit dans les **tables** (voir fin de ce chapitre) auquel on apporte un terme correctif dépendant de

**R**, la constante des gaz parfaits,  $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ , T,

la température **T** exprimée en kelvin,

**F**, le Faraday, F, sachant que  $1F = N_A \cdot e = 96480 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$

Si E est la f.e.m (Force électromotrice) de la pile  $\Delta G = -n \cdot F \cdot E = \Delta G^0 + RT \cdot \text{Log } Q$

$$= -n \cdot F \cdot E^0 + RT \cdot \text{Log} \frac{[\text{red1}] \cdot [\text{ox2}]}{[\text{ox1}] \cdot [\text{red2}]}$$

On obtient  $E = E^0 + (RT/nF) \cdot \text{Log} \frac{[\text{ox1}] \cdot [\text{red2}]}{[\text{red1}] \cdot [\text{ox2}]}$

Le pouvoir oxydant ou réducteur d'une espèce dépend non seulement de  $E^0$  mais aussi des concentrations en solution.

✓ Pour une demi réaction:  $\text{ox}_1 + ne^- \rightleftharpoons \text{red}_1$   $E = E^0 + (RT/nF) \cdot \text{Log} \frac{[\text{ox1}]}{[\text{red1}]}$

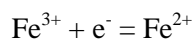
$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \cdot \log \frac{[\text{ox1}]}{[\text{red1}]} \quad \text{Equation de NERNST}$$

**n**, le nombre d'électrons échangés dans cette demi-équation

Selon les situations, l'expression de cette équation peut prendre différents aspects.

Voici quelques exemples :

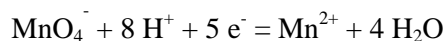
a) Couple  $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$



La situation la plus simple :

$$E = E^0 + 0,059 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

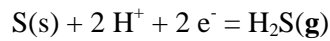
b) Couple  $\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$



Ne pas oublier les 8 protons ( $H^+$ ) du côté de l'oxydant  $MnO_4^-$  et l'eau, le solvant, du côté du réducteur exprimé dans l'équation de Nernst par une activité de 1 :

$$E = E^\circ + \frac{0,059}{5} \log \frac{[MnO_4^-] \cdot [H^+]^8}{[Mn^{2+}]}$$

c) Couple  $S(s) / H_2S(g)$



Ici l'oxydant, le soufre, est un solide exprimé dans l'équation de Nernst par une activité de 1 et le réducteur un gaz, le sulfure d'hydrogène dont l'activité est sa **pression partielle**  $P(H_2S)$  :

$$E = E^\circ + \frac{0,059}{2} \log \frac{[H^+]^2}{P(H_2S)}$$

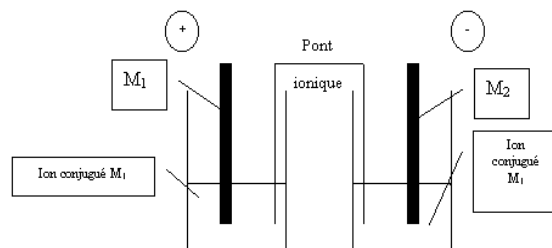
## VI. Les piles électrochimiques : *Pile Daniell- Polarité des électrodes- Loi de Faraday – Electrolyse*

### 1) La pile électrochimique, *Polarité des électrodes*

Une pile électrochimique est constituée par 2 demi-piles (2 couples redox) reliées par un pont ionique ou une membrane (permettant la circulation des ions).

On construit une pile entre deux couples  $M_1 / M_1^{m+}$  et  $M_2 / M_2^{n+}$ . Lorsque le couple est celui qui a le potentiel le plus fort, on note la pile en le plaçant en premier, suivi de l'autre couple, séparé par une double ligne (en général, en pointillés).

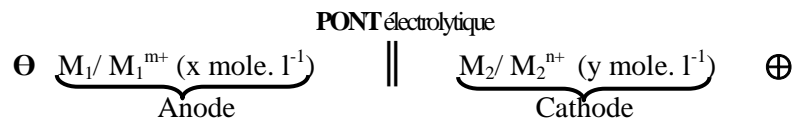
#### Schéma



On observe qu'une tension se crée entre les deux électrodes, on l'appelle aussi f. e. m. pour force électromotrice, notée  $e$ . On établit la relation  $e = VM_2 - VM_1$ . Dans ce cas, on a  $e$  positive. (**La f.e.m. est une grandeur toujours positive**)

On mesure une force électromotrice ( $fem = E_1 - E_2$ ) aux bornes de la pile. On représente la chaîne d'électrolytes constituant la pile en disposant à gauche le pôle - et à droite le pôle +.

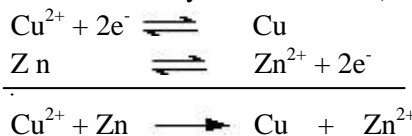
Une pile décrite par la séquence :



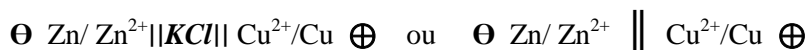
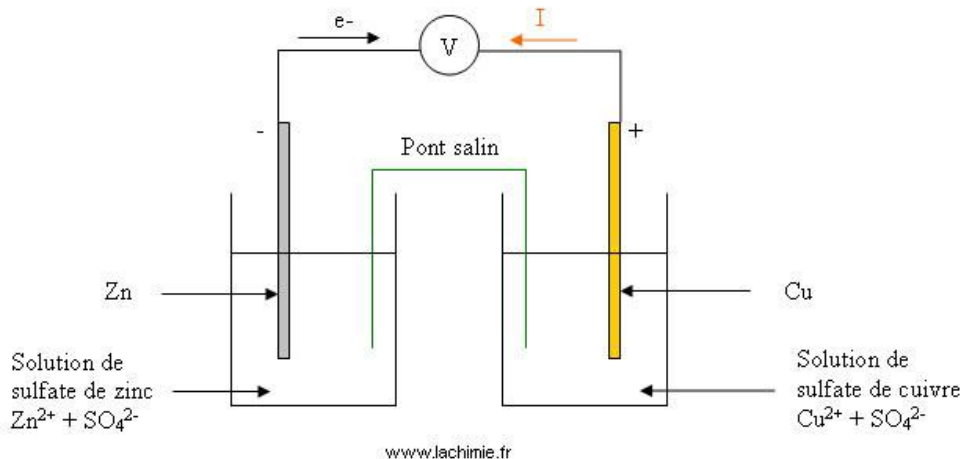
#### Exemple : La pile DANIELL

Elle est formée par les couples  $Cu / Cu^{2+}$  et  $Zn / Zn^{2+}$  (l'électrode du métal plonge dans une solution d'un de ses sels).

On va avoir oxydation du zinc (dissolution du zinc métallique) et dépôt de cuivre.



D'après les potentiels standards ( $E^\circ_{Cu^{2+}/Cu} = 0.34 \text{ V} > E^\circ_{Zn^{2+}/Zn} = -0.76 \text{ V}$ ), le zinc dont le potentiel est le plus faible, va s'oxyder : la plaque de Zn sera donc l'anode. Le Cuivre va se réduire (dépôt de cuivre), la plaque de cuivre sera la cathode.



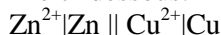
Correspond à la demi-pile  $\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}$  associée à la demi-pile  $\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}$  par l'intermédiaire d'un pont ionique de KCl.

Les potentiels dans chacune des demi-piles s'écrivent (équation de Nernst)

$$\text{Pole } - \text{Zn} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + 2e^- \quad E = E^0_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} + \frac{0,059}{2} \log \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{1} \quad \text{Anode}$$

$$\text{Pole } + \text{Cu}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Cu} \quad E = E^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} + \frac{0,059}{2} \log \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{1} \quad \text{Cathode}$$

Par convention, une pile est représenté comme ci-dessous:



Le **pôle +** ( $\oplus$ ) est toujours placé **à droite** et le pôle - ( $\ominus$ ) à gauche

*Application numérique :*

$$[\text{Cu}^{2+}] = 0.1 \text{ mol/l}$$

$$[\text{Zn}^{2+}] = 0.1 \text{ mol/l}$$

$$E^{\circ} \text{Cu}^{2+}/\text{Cu} = 0.34 \text{ V}$$

$$E^{\circ} \text{Zn}^{2+}/\text{Zn} = -0.76 \text{ V}$$

$$\text{On obtient : } E = 1.1 \text{ V}$$

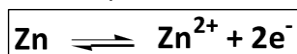
**Remarques :**

- Le pont salin permet le **passage des ions** pour conserver l'électroneutralité.
- La pile débite jusqu'à disparition de l'électrode de zinc, mais son potentiel varie car la concentration des ions évolue.
- Dans une pile, il y a conversion d'énergie chimique en énergie électrique

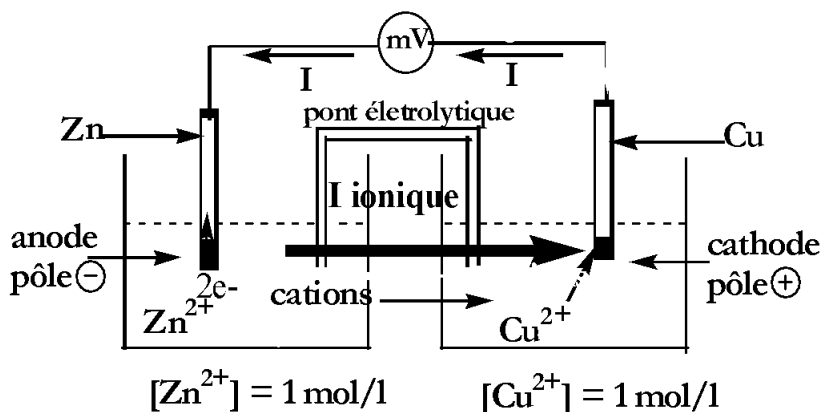
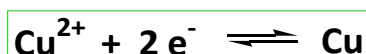
**Autre schéma de la pile Daniell**

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

Oxydation à l'anode



Réduction à la cathode



2) **Electrolyse -Lois de FARADAY**

a) **L'électrolyse, une transformation forcée (= non spontanée)**

Le circuit extérieur comporte un générateur de courant qui va donc imposer le sens de circulation des électrons.

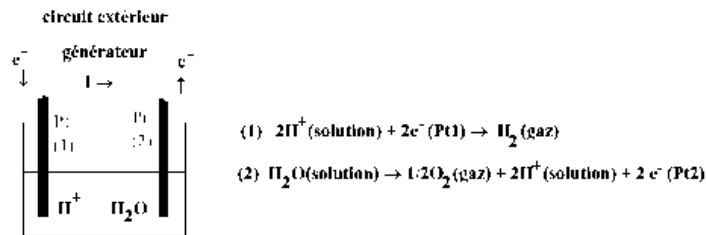
La figure ci-dessous présente l'exemple de l'électrolyse de l'eau :

L'électrode, négative, qui reçoit des électrons est le siège d'une réduction.

L'autre électrode, positive, est le siège d'une oxydation.

Le bilan global de la réaction est : 
$$\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2 + 1/2 \text{O}_2$$
 qui n'est pas le sens spontané de l'évolution de la réaction chimique correspondante.

Une telle cellule est une "cellule d'électrolyse". Elle joue le rôle de récepteur.



- ✓ Lors d'une électrolyse, Le générateur impose un transfert indirect d'électrons entre un réducteur et un oxydant. Il s'agit d'une transformation forcée.
- ✓ Au cours d'une électrolyse, Le système chimique s'éloigne de l'état d'équilibre ; la valeur du quotient de réaction Qr s'éloigne de celle de la constante d'équilibre K.
- ✓ Au cours d'une électrolyse, il y a conversion d'énergie électrique en énergie chimique.

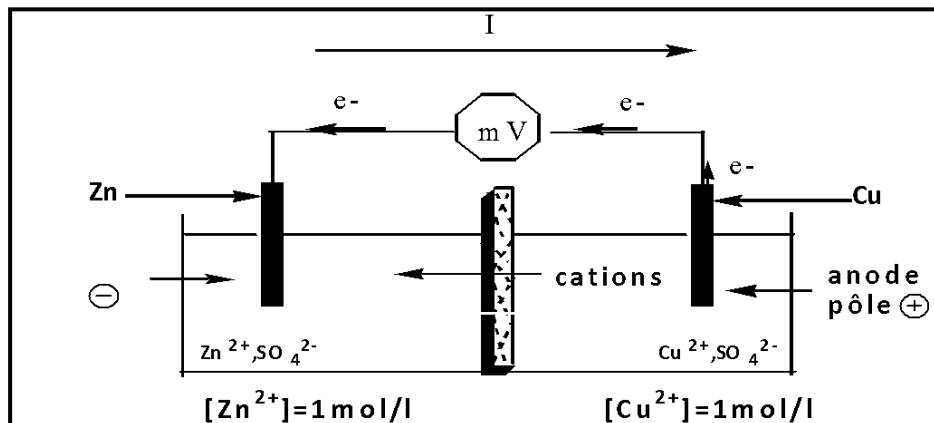
b) **Processus chimiques en jeu dans une électrolyse**

- ❖ Dans une cellule d'électrolyse, Le pôle + (relié au pôle + du générateur électrique) est l'anode : il s'y produit une oxydation.
- ❖ Le pôle — (relié au pôle — du générateur électrique) est La cathode : il s'y produit une réduction.
- ❖ Pour une espèce chimique participant à la réaction d'électrolyse, La quantité de matière d'une espèce transformée par unité de temps est fonction de la réaction d'électrode et de L'intensité du courant électrique circulant dans la cellule.

**Remarque** : un élément de batterie automobile est une cellule galvanique, cependant quand la batterie est déchargée une électrolyse permet de la recharger.

**Schéma de la cellule d'électrolyse** (à comparer avec le schéma de la pile de la page précédente p 47)

$\Delta E > 0,34 - (- 0,76) = 1,1\text{V}$  C'est la tension (ddp) minimale à appliquer pour réaliser l'électrolyse.





**c) Loi de FARADAY**

Si on applique une différence de potentiel suffisante entre deux électrodes plongeant dans une solution électrolytique (électrolyseur), on observe le passage d'un courant électrique et simultanément une série de réactions chimiques à la surface de contact électrode.

-électrolyte, dégagement gazeux, dépôt de substances, dissolution des électrodes, apparition de nouvelles substances.

Par exemple, le passage d'un courant d'intensité suffisante entraîne un dégagement de chlore à l'anode (+) et d'hydrogène à la cathode (-), cette décomposition de l'acide chlorhydrique se traduit globalement par l'équation :



En solution, on sait que HCl est dissocié en deux ions.

Le fait que l'hydrogène apparaît à l'électrode négative oblige à admettre que l'ion hydrogène est chargé positivement (loi de Coulomb), l'ion chlorure est chargé négativement.

Aux électrodes, on assiste à une neutralisation des charges électriques des ions et à une libération des gaz sous forme moléculaire.

Faraday a énoncé les deux lois suivantes qui permettent de déterminer la grandeur de la charge électrique portée par les deux ions.

Première loi de Faraday:

La quantité d'un corps produit à l'électrode est proportionnelle à la quantité d'électricité qui traverse le circuit.

Q : quantité du corps

$$Q = K \cdot I \cdot t$$

I : intensité du courant

t : temps

Deuxième loi de Faraday:

Les poids de divers corps séparés aux électrodes par la même quantité d'électricité sont entre eux comme leurs équivalents chimiques.

Il y a équivalence entre H<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup>, Ag<sup>+</sup>, 1/2 Cu<sup>++</sup>, 1/2 Fe<sup>++</sup>, 1/3 Fe<sup>+++</sup>

L'équivalent d'argent vaut : 107,88/1,g

1 Faraday = quantité d'électricité nécessaire pour produire 1 équivalent gramme

**d) Calcul du poids théorique déposé**

On sait qu'il faut 96.500 C pour déposer un équivalent gramme (M/n) d'un élément quelconque, donc par la règle de trois, on obtient :

$$m = \frac{I t M}{n F}$$

m : masse théorique déposée

M, masse molaire

I : intensité du courant

t : temps

F le Faraday ( ≈ 96500 C ) (= 6.023 . 10<sup>23</sup> x 1.66 10<sup>-19</sup>)

n : nombre d'électron échangés

**3) Prévision quantitative : Relation entre la force électromotrice et la constante d'équilibre**

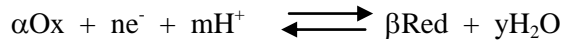
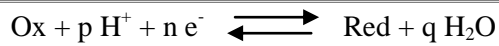
On rappelle les relations entre les grandeurs thermodynamiques caractérisant la réaction chimique bilan associé au fonctionnement d'une pile et les potentiels d'électrode.

$$\Delta G^\circ = - n F E^\circ$$

$$\Delta_r G^\circ = -nFE^\circ \quad \Rightarrow \quad RT \ln K = nFE^\circ$$

Ici E<sup>0</sup> n'est pas le potentiel d'électrode, mais la **f.e.m.** (force électromotrice) de la pile à laquelle est associée la réaction chimique, dans l'état standard :  $E^\circ = E^\circ(\text{couple cathodique}) - E^\circ(\text{couple anodique})$





Dans ce cas, la relation de Nernst donnant le potentiel associé au couple étudié prend une toute autre forme. On a ainsi, si l'eau est le solvant ( $a_{\text{H}_2\text{O}}=1$ ) :

$$E(\text{Ox/Red}) = E^\circ(\text{Ox/Red}) + \frac{0,06}{n} \log \frac{[\text{a}_{\text{Ox}}]^\alpha [\text{a}_{\text{H}^+}]^m}{[\text{a}_{\text{Red}}]^\beta}$$

Nous remarquons que le potentiel redox du couple dépend de la concentration en ions hydrogène présents au sein de la solution, et donc de la valeur du pH du mélange étudié.

Il est donc possible de faire apparaître la grandeur pH dans la relation de Nernst précédente :

$$E(\text{Ox/Red}) = E^\circ(\text{Ox/Red}) + \frac{0,06}{n} \log \frac{[\text{a}_{\text{Ox}}]^\alpha [\text{a}_{\text{H}^+}]^m}{[\text{a}_{\text{Red}}]^\beta}$$

$$E(\text{Ox/Red}) = E^\circ(\text{Ox/Red}) + \frac{0,06}{n} \log((10^{-\text{pH}})^m) + \frac{0,06}{n} \log \frac{[\text{a}_{\text{Ox}}]^\alpha}{[\text{a}_{\text{Red}}]^\beta}$$

$$E(\text{Ox/Red}) = E^\circ(\text{Ox/Red}) \underbrace{\frac{m}{n} \times 0,06 \text{pH}}_{E^\circ(\text{Ox/Red})_{\text{apparent}}} + \frac{0,06}{n} \log \frac{[\text{a}_{\text{Ox}}]^\alpha}{[\text{a}_{\text{Red}}]^\beta}$$

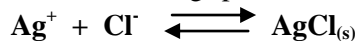
Le potentiel standard du couple se voit donc corrigé d'un terme dépendant du pH.

Donc le potentiel diminue avec l'augmentation du pH.

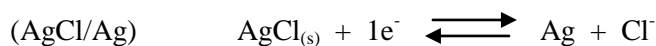
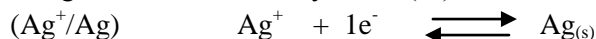
#### 6) Potentiel d'oxydoréduction et réactions de précipitation (Facultatif puisque les réactions de précipitation ne seront pas traitées en classe cette année)

Soit sur une électrode formée d'un fil d'argent plongeant dans une solution de nitrate d'argent. Nous ajoutons quelques gouttes de chlorure de potassium (KCl) à la solution de nitrate d'argent.

Une partie des ions  $\text{Ag}^+$  présents en solution va alors précipiter selon la réaction suivante :

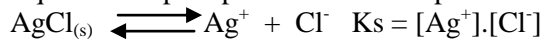


L'argent, au nombre d'oxydation (+I), intervient donc dans les deux couples redox :



Il faut savoir dans quelle mesure le pouvoir oxydant (ou réducteur) du couple redox ( $\text{Ag}^+/\text{Ag}$ ) va être modifié lorsque l'une des deux formes de ce couple intervient dans un équilibre de précipitation.

Un équilibre de précipitation est défini par sa constante de solubilité  $K_s$  :



La relation de Nernst peut alors prendre deux formes, toutes les deux relatives à l'argent (+I).

$$(\text{Ag}^+/\text{Ag}) \quad E(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) + 0,06 \log [\text{Ag}^+]$$

$$(\text{AgCl}/\text{Ag}) \quad E(\text{AgCl}/\text{Ag}) = E^\circ(\text{AgCl}/\text{Ag}) + 0,06 \log \frac{1}{[\text{Cl}^-]}$$

Faisons intervenir l'expression du produit de solubilité dans la première équation :

$$E(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) + 0,06 \log [\text{Ag}^+]$$

$$E(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) + 0,06 \log \frac{K_s}{[\text{Cl}^-]}$$

$$E(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) + 0,06 \log K_s - 0,06 \log [\text{Cl}^-]$$

Les deux couples redox de l'argent faisant intervenir l'espèce « argent » au même état d'oxydation (+I et 0), leurs potentiels d'équilibre peuvent être égalisés. Ce qui nous permet de relier les potentiels standards des couples (Ag<sup>+</sup>/Ag) et (AgCl/Ag).

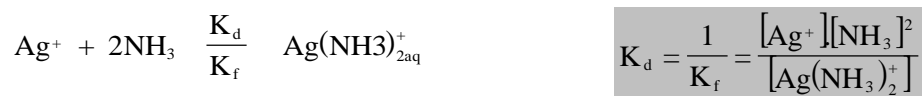
$$E(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = E(\text{AgCl}/\text{Ag}) \Rightarrow$$

$$E^\circ(\text{AgCl}/\text{Ag}) = E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) + 0,06 \log K_s$$

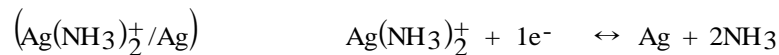
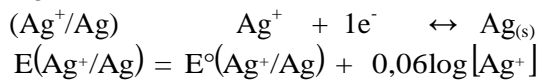
Sachant que  $K_s(\text{AgCl}) = 10^{-9,8}$ , il apparait très clairement que la précipitation diminue le potentiel du couple (AgCl/Ag).

### 7) Potentiel d'oxydoréduction et réactions de complexation (Facultatif puisque les réactions de complexation ne seront pas traités en classe cette année)

Raisonnons toujours avec le couple (Ag<sup>+</sup>/Ag) et mettons les ions Ag<sup>+</sup> en présence d'ammoniac. Un complexe va immédiatement se former selon l'équilibre mentionné ci-dessous et caractérisé par une constante de dissociation  $K_d$  et une constante de formation  $K_f$ .



Une nouvelle fois, deux couples redox peuvent être associés à l'état d'oxydation (+I) et 0 de l'élément argent.



$$E(\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+/\text{Ag}) = E^\circ(\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+/\text{Ag}) + 0,06 \log \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{NH}_3]^2}$$

La participation des ions argent (I) à un équilibre de complexation nous permet de faire apparaître au sein de la relation de Nernst relative au couple (Ag<sup>+</sup>/Ag) l'expression de la constante de dissociation du complexe  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ .

$$E(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) + 0,06 \log [\text{Ag}^+]$$

$$E(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) + 0,06 \log \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] K_d}{[\text{NH}_3]^2}$$

$$E(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) + 0,06 \log K_d + 0,06 \log \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{NH}_3]^2}$$

En identifiant l'expression obtenue précédemment à la relation de Nernst relative au couple (Ag(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>+</sup>/Ag), nous obtenons facilement une relation entre les deux potentiels standards :

$$E(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) + 0,06 \log K_d + 0,06 \log \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{NH}_3]^2}$$

$$\text{Et} \quad E(\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+/\text{Ag}) = E^\circ(\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+/\text{Ag}) + 0,06 \log \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{NH}_3]^2}$$

$$\Rightarrow E^\circ(\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+/\text{Ag}) = E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) + 0,06 \log K_d$$

$K_d$  est de l'ordre de  $10^{-7}$ , nous voyons que la complexation des ions Ag<sup>+</sup> engendre une diminution du potentiel standard du couple (Ag<sup>+</sup>/Ag).

Pour les valeurs des potentiels standards voir tableau en **Annexe II**

**Annexe I****pKa** des couples acide/base usuels, en solution aqueuse, à 25°C (Ka :Constante d'acidité)

<b>Acide</b>	<b>Base conjuguée</b>	<b>pKa</b>	
HI	I <sup>-</sup>	- 9,5*	<i>Acides très forts et Bases extrêmement faibles</i>
HBr	Br <sup>-</sup>	- 9 *	
HClO <sub>4</sub>	ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	-7*	
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	-3*	
HCl	Cl <sup>-</sup>	-3*	
HNO <sub>3</sub>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-1 *	
H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	H <sub>2</sub> O	0	
H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	HC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>-</sup>	1,2	<i>Acides faibles Et Bases faibles</i>
HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	2	
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	2,1	
HF	F <sup>-</sup>	3,2	
HNO <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	3,2	
HCOOH	HCOO <sup>-</sup>	3,8	
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COOH	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COO <sup>-</sup>	4,7	
CH <sub>3</sub> COOH	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	4,7	
Al <sup>3+</sup>	Al(OH) <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	4,9	
C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> NH <sup>+</sup>	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N	5,2	
H <sub>2</sub> S	HS <sup>-</sup>	7	
H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	7,2	<i>Acides faibles Et Bases faibles</i>
HClO	ClO <sup>-</sup>	7,5	
HBrO	BrO <sup>-</sup>	8,6	
HCN	CN <sup>-</sup>	9,2	
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	NH <sub>3</sub>	9,2	
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sup>-</sup>	9,9	
CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>	10,6	
HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	12,4	
HS <sup>-</sup>	S <sup>=</sup>	12,9	
H <sub>2</sub> O	OH <sup>-</sup>	14	
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O <sup>-</sup>		<i>Acides extrêmement faibles et Bases très forte</i>
Na <sup>+</sup>	NaOH		
NH <sub>3</sub>	NH <sub>2</sub> <sup>-</sup>	23*	
OH <sup>-</sup>	O <sup>2-</sup>	24*	

\*Le classement a été effectué dans un solvant autre que l'eau

**Annexe II**

**Tableau** rassemblant les valeurs des potentiels standards (l'ENH Electrode Normale Hydrogène);  
Le signe du potentiel est celui pris par l'électrode dans la pile réalisée avec l'électrode à hydrogène.

<b>Couple rédox Ox/ Red</b>	<b>Equation rédox</b>	<b>Potentiel standard en V</b>
Ag <sup>+</sup> /Ag	Ag <sup>+</sup> + e <sup>-</sup> ⇌ Ag	0,7996
Au <sup>+</sup> /Au	Au <sup>+</sup> + e <sup>-</sup> ⇌ Au	1,692
Br <sub>2</sub> /Br <sup>-</sup>	Br <sub>2</sub> + 2e <sup>-</sup> ⇌ 2Br <sup>-</sup>	1,087
BrO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /Br <sub>2</sub>	BrO <sub>3</sub> <sup>-</sup> + 6H <sup>+</sup> + 5e <sup>-</sup> ⇌ 1/2Br <sub>2</sub> + 3 H <sub>2</sub> O	1,482
BrO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /Br <sup>-</sup>	BrO <sub>3</sub> <sup>-</sup> + 6H <sup>+</sup> + 6e <sup>-</sup> ⇌ Br <sup>-</sup> + 3 H <sub>2</sub> O	1,423
Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>2-</sup> /Cr <sup>3+</sup>	Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>2-</sup> + 14H <sup>+</sup> + 6e <sup>-</sup> ⇌ 2Cr <sup>3+</sup> + 7 H <sub>2</sub> O	1,23
ClO <sup>-</sup> /Cl <sup>-</sup>	ClO <sup>-</sup> + H <sub>2</sub> O + 2e <sup>-</sup> ⇌ Cl <sup>-</sup> + 2 OH <sup>-</sup>	0,81
Cu <sup>2+</sup> /Cu	Cu <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> ⇌ Cu	0,342
Fe <sup>2+</sup> /Fe	Fe <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> ⇌ Fe	-0,447
Fe <sup>3+</sup> /Fe	Fe <sup>3+</sup> + 3e <sup>-</sup> ⇌ Fe	-0,037
Fe <sup>3+</sup> /Fe <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup> + e <sup>-</sup> ⇌ Fe <sup>2+</sup>	0,771
H <sup>+</sup> /H <sub>2</sub>	H <sup>+</sup> + e <sup>-</sup> ⇌ H <sub>2</sub>	-0,00
H <sub>2</sub> O/H <sub>2</sub>	2H <sub>2</sub> O + 2e <sup>-</sup> ⇌ H <sub>2</sub> + 2OH <sup>-</sup>	-0,828
Hg <sup>2+</sup> /Hg <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	2Hg <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> ⇌ Hg <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	0,92
I <sub>2</sub> /I <sup>-</sup>	I <sub>2</sub> + 2e <sup>-</sup> ⇌ 2I <sup>-</sup>	0,536
Mg <sup>2+</sup> /Mg	Mg <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> ⇌ Mg	-2,37
Mn <sup>3+</sup> /Mn <sup>2+</sup>	Mn <sup>3+</sup> + e <sup>-</sup> ⇌ Mn <sup>2+</sup>	1,542
MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> /Mn <sup>2+</sup>	MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> + 8H <sup>+</sup> + 5e <sup>-</sup> ⇌ Mn <sup>2+</sup> + 4 H <sub>2</sub> O	1,507
Na <sup>+</sup> /Na	Na <sup>+</sup> + e <sup>-</sup> ⇌ Na	-2,71
Ni <sup>2+</sup> /Ni	Ni <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> ⇌ Ni	-0,257
O <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O	O <sub>2</sub> + 4H <sup>+</sup> + 4e <sup>-</sup> ⇌ 2H <sub>2</sub> O	1,229
Pb <sup>2+</sup> /Pb	Pb <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> ⇌ Pb	-0,126
PbO <sub>2</sub> /Pb <sup>2+</sup>	PbO <sub>2</sub> + 4H <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup> ⇌ Pb <sup>2+</sup> + 2H <sub>2</sub> O	1,455
Pt <sup>2+</sup> /Pt	Pt <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> ⇌ Pt	1,18
S <sub>4</sub> O <sub>6</sub> <sup>2-</sup> /S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	S <sub>4</sub> O <sub>6</sub> <sup>2-</sup> + 2e <sup>-</sup> ⇌ 2S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	0,08
Sn <sup>2+</sup> /Sn	Sn <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> ⇌ Sn	-0,1375
Sn <sup>4+</sup> /Sn <sup>2+</sup>	Sn <sup>4+</sup> + 2e <sup>-</sup> ⇌ Sn <sup>2+</sup>	0,151
Ti <sup>2+</sup> /Ti	Ti <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> ⇌ Ti	-1,63
Zn <sup>2+</sup> /Zn	Zn <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> ⇌ Zn	-0,76
	lachimie.fr	

### Références bibliographiques

- [1] Szabadvary, F. « Indicators: A historical perspective », J. Chem. Educ. 1964, **41**, 285.
- [2] B. Fosset, C. Lefrou, A. Masson, C. Mingotaud, « Chimie physique expérimentale », 2000, Hermann.
- [3] D. Cachau-Herreillat, « Des expériences de la famille acide-base », 2ème éd. 2005, De Boeck.
- [4] Cours de Chimie physique P. Arnaud Dunod Paris, 1998
- [5] Chimie générale P. Atkins InterEditions Paris, 1992
- [6] Chimie générale Mc Quarrie et Rock De Boeck-Westmael Bruxelles, 1992
- [7] Chimie Générale R.Ouahes B. Devallez Publisud, 1988

### Séquences filmées sur le site CultureSciences-Chimie

<http://culturesciences.chimie.ens.fr/content/les-indicateurs-de-ph-924>