

Chimie des solutions

COURS DESTINÉ AUX ÉLÈVES DE CLASSES PRÉPARATOIRES EN SCIENCES ET TECHNIQUES



DR. SOFIANE MEKKI

CHARGÉ DE COURS DU MODULE DE CHIMIE À L'ÉCOLE SUPÉRIEURE
EN GÉNIE ÉLECTRIQUE ET ÉNERGÉTIQUE D'ORAN

ANNÉE UNIVERSITAIRE
2016-2017

Table des matières



I - Généralités sur les solutions	7
A. Définition d'une solution.....	8
B. Expressions de la proportion du soluté.....	8
1. Concentration Massique ou Titre pondéral (Tp).....	8
2. Concentration Molaire ou molarité (CM).....	8
3. La Molalité (Cm).....	9
4. Concentration normale ou normalité (CN).....	9
5. Fraction Molaire (Xi).....	10
6. Fraction Massique (Wi).....	10
C. Les électrolytes	11
D. Activité et coefficient d'activité.....	12
E. Cinétique chimique.....	15
F. QCM : généralités sur les solutions.....	17
G. QCM: Cinétique chimique.....	20
H. Exercices d'application.....	21
II - Acides et bases	23
A. Généralités sur les acides et les bases.....	23
1. Définitions des acides et des bases.....	24
2. Autodissociation de l'eau.....	25
3. Couple Acide/Base dans l'eau.....	25
4. Réactions acido-basiques.....	26
5. Role acido-basique de l'eau.....	26
B. Force des acide et des bases.....	26
1. Force d'un acide.....	26
2. Force d'une base.....	27
3. Relation entre K_a et K_b	27
4. Les pka des couples de l'eau	28
5. L'échelle de pK_a	28
6. 5d.....	28
7. Prévision des sens d'évolution d'une réaction acido-basique.....	29
8. La loi de dilution d'Ostwald.....	30
C. Notion de pH.....	31
1. Définition.....	31
2. Échelle de pH.....	32
3. Diagramme de prédominance pour un couple acide/base faibles.....	33
4. Diagramme de distribution pour un couple acide/base faibles.....	34

D. Prévision le pH d'une solution aqueuse.....	35
1. Procédure de calcul de pH.....	35
2. pH d'une solution d'acide fort.....	35
3. pH d'une solution d'une base forte.....	37
4. pH d'une solution d'acide faible.....	38
5. pH d'une solution d'une base faible.....	40
6. pH du mélange d'un acide fort et une base forte.....	42
7. pH du mélange de deux acides forts.....	42
8. pH du mélange de deux bases fortes.....	43
9. pH du mélange de deux acide faibles.....	45
10. pH du mélange de deux bases faibles.....	46
11. pH du mélange d'acide faible et sa base conjuguée.....	48
12. pH de polyacides et polybases.....	48
13. pH d'ampholytes.....	49
14. pH des solutions salines.....	50
E. Solutions tampons.....	52
1. Notion du tampon.....	52
2. Réalisation d'un tampon.....	53
3. Pouvoir tampon.....	54
F. QCM.....	56
G. Exercices d'application.....	60

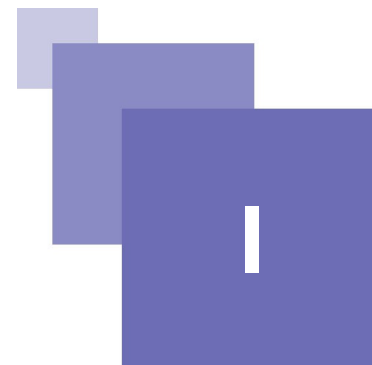
III - équilibres de précipitation **63**

A. Généralités sur la solubilité.....	64
1. La solubilité.....	64
2. Constante de solubilité K_s	64
3. Conditions de précipitation.....	66
4. Diagramme d'existence d'un précipité.....	68
B. Facteurs influençant sur la solubilité	69
1. Effet de température.....	69
2. Effet d'ion commun.....	70
3. Effet du pH.....	71
4. Effet de complexation.....	72
C. Solubilité compétitive.....	73
D. QCM.....	75
E. Exercices d'application.....	77

IV - équilibres de complexation **79**

A. Généralités sur les complexes.....	80
1. Les complexes.....	80
2. Formule d'un complexe.....	81
3. Nomenclature des complexes.....	81
4. Indice de coordination.....	83
5. Couple donneur/accepteur de ligand.....	84
B. Réactions de complexation et constantes d'équilibre.....	84
1. Constante de formation globale.....	84
2. Constante de dissociation globale.....	85
3. Constantes de formation successive.....	85
4. Constantes de dissociation successive.....	85
5. Lien entre les constantes usuelles.....	86
C. Domaine de prédominance du couple (ML/M).....	86
1. Diagramme de prédominance en fonction de pL ($pL = -\log [L]$).....	86
2. �tablir un diagramme de prédominance avec des complexes successifs.....	87

Généralités sur les solutions

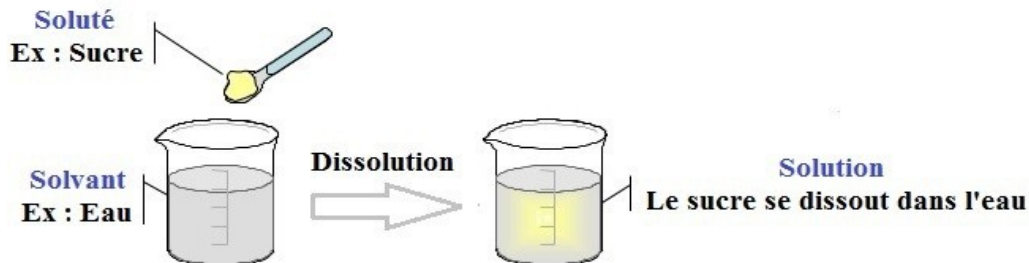


Définition d'une solution	8
Expressions de la proportion du soluté	8
Les électrolytes	11
Activité et coefficient d'activité	12
Cinétique chimique	15
QCM : généralités sur les solutions	17
QCM: Cinétique chimique	20
Exercices d'application	21

- Définir une solution.
- Comprendre les notions de titre pondéral, molarité, normalité, molalité et fractions molaires.
- Connaître les notions dilution, dissolution.
- Comprendre le concept d'activité chimique d'une espèce.
- Savoir déduire la vitesse d'une réaction chimique.

A. Définition d'une solution

Une solution est un **mélange homogène** (constitué d'une seule phase) résultant de la dissolution d'un ou plusieurs **soluté(s)** (espèce chimique dissoute, en quantité minoritaire) dans un **solvant** (en quantité majoritaire).



Exemple

- Un verre du vinaigre : Soluté = acide acétique (**liquide**) et Solvant = eau (**liquide**)
- Un verre de soda : Soluté = dioxyde de carbone CO₂ (**gaz**) et Solvant = eau (**liquide**)
- Un verre d'eau sucrée (ou salée) : Soluté = sucre ou sel en poudre (**solide**) et Solvant = eau (**liquide**)

B. Expressions de la proportion du soluté

1. Concentration Massique ou Titre pondéral (Tp)

Elle correspond à la quantité de matière (en gramme) de soluté dissous dans 1 Litre de solution.

$$T_p = m/V$$

T_p est en g/L

m (masse de soluté) est en g

V (volume de solution) est en L

2. Concentration Molaire ou molarité (C_M)

Elle correspond à la quantité de matière (en moles) de soluté dissous dans 1L de solution.

$$C_M = n/V$$

C_M est en mol/L

n (Nombre de mole de soluté) est en mol

V (volume de solution) est en L

3. La Molalité (C_m)

Elle correspond à la quantité de matière (en moles) de soluté pour 1 kg de solvant.

$$C_m = n/m$$

C_m est en mol/Kg

n (Nombre de moles de soluté) est en mol

m (Masse du solvant) est en Kg

4. Concentration normale ou normalité (C_N)

La normalité ou concentration équivalente d'une solution est le nombre d'équivalent gramme de soluté dissous dans 1 Litre de solution.

$$C_N = n'/V$$

C_N est en mol/Kg

n' (Nombre d'équivalent gramme de soluté) est en éq.g

V (volume de solution) est en L



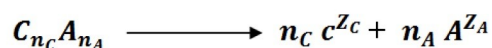
Remarque

L'équivalent-gramme est la quantité de substance n' comprenant une mole des particules considérées (protons H^+ , électrons e^- , ...,etc)



Exemple : Cas des réactions acido-basiques

Soit une solution contenant un soluté qui se dissocie, en donnant n_A anions porteurs de la charge Z_A et n_C cations porteurs de la charge Z_C



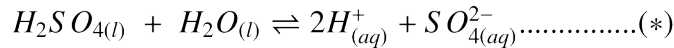
n : le nombre de mole de soluté

n' : le nombre d'équivalent gramme de soluté

$$n' = n_A \times |Z_A| \times n = n_C \times Z_C \times n$$

EXERCICE :

Quelle est la normalité d'une solution d'acide sulfurique à une mole par litre est 1M ?



On a : $n' = n_A \times |Z_A| \times n = n_C \times Z_C \times n$

D'après l'équation chimique (*) : $n_C = 2$; $n_A = 1$; $Z_A = -1$; $Z_C = +1$; $n = 1 \text{ mol}$

Donc : $n' = 1 \times |-2| \times 1 = 2 \times 1 \times 1 = 2 \text{ Eq.g}$

$C_N = n'/V = 2/1 = 2 \text{ Eq.g/L} = 2 \text{ N}$



Exemple : Cas des réactions d'oxydoréductions

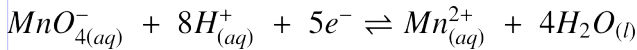
La normalité d'une solution oxydante ou réductrice est le nombre d'équivalent gramme d'oxydant ou de réducteur par litre.

$$C_N = x \times C_M$$

x : est le nombre de mole d'électron que capte (ou libère) une mole de la substance considérée (l'oxydant ou le réducteur).

Exemples :

a) Soit la réaction de réduction de **MnO₄⁻** :

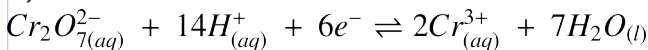


D'après la réaction chimique : $Ne^- = 5 \implies C_N = 5 C_M$

pour MnO₄⁻ : $x = 5 \implies C_N = 5 C_M$

pour Mn²⁺ : $x = 5 \implies C_N = 5 C_M$

b) Soit la réaction de réduction de **Cr₂O₇²⁻** :



pour Cr₂O₇²⁻ : $x = 6 \implies C_N = 6 C_M$

pour Cr³⁺ : $x = 3 \implies C_N = 3 C_M$

5. Fraction Molaire (X_i)

On suppose un mélange qui contient **i** constituants. la quantité de matière **n_i** du composé **i** et sa fraction molaire **X_i**, cette dernière se calculera à partir de la relation ci-dessous.

$$X_i = \frac{n_i}{\sum n_i} \quad \text{avec : } \sum x_i = 1$$

- **n_i**: nombre de mole de constituant **i** (en mole).
- **X_i**: Fraction molaire du constituant **i** (sans dimension).

6. Fraction Massique (W_i)

On suppose un mélange qui contient **i** constituants. la masse **m_i** du composé **i** et sa fraction massique **W_i**, cette dernière est exprimée par la relation :

$$W_i = \frac{m_i}{\sum m_i} \quad \text{avec : } \sum W_i = 1$$

- **m_i**: masse du constituant **i** (en gramme).
- **W_i**: Fraction massique du constituant **i** (sans dimension).





Remarque

En multipliant la fraction massique par 100, on obtient le pourcentage massique, noté P(%)

$$P(\%) = \frac{m_i}{\sum m_i} \times 100 = W_i \times 100$$



Exemple

Sur l'étiquette d'une bouteille commerciale d'acide chlorhydrique commercial on lit HCl 35% en masse **P(%) = 35%**. Cette valeur correspond à la masse de HCl pur présente dans 100g de la solution.

- 100 g de solution HCl 35% en masse contient **35g** de HCl pur et **65 g** d'eau.

C. Les électrolytes

Définition :

Un électrolyte est un soluté qui par dissolution dans l'eau donne des ions : **Anions + Cations**

Il existe (02) deux types d'électrolytes :

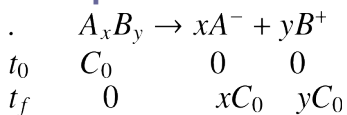
- Les électrolytes forts.
- Les électrolytes faibles.

Les électrolytes forts :

Les électrolytes forts sont des solutés totalement dissociés par le solvant eau .

Ex : NaOH, HCl, KOH.....

Exemple : Soit la réaction de dissociation de l'électrolyte fort A_xB_y dans l'eau :



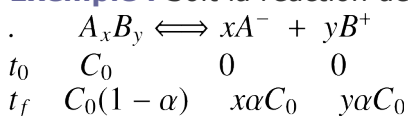
Dans la solution, on ne trouve que des ions "apportés par la dissociation du soluté A_xB_y et les molécules de solvant.

Les électrolytes faible :

Les électrolytes faibles sont des solutés partiellement dissociés par le solvant eau .

Ex : CH₃COOH, HCOOH, NH₃.....

Exemple : Soit la réaction de dissociation de l'électrolyte faible A_xB_y dans l'eau :



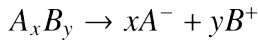
La solution contient des ions du soluté (B^+ , A^-), des molécules du soluté A_xB_y , et celles du solvant.

L'électroneutralité des solutions :

Une solution est électriquement neutre, si la somme des concentrations des espèces chargées positivement est égale à la somme des concentrations des espèces chargées négativement.

$$\sum Z_{\text{Cations}} [Cations] = \sum |Z_{\text{Anions}}| [Anions]$$

Soit la réaction de dissociation de l'électrolyte fort A_xB_y dans l'eau :



Cette solution est **électriquement neutre** si : $|Z_{A^-}| [A^-] = Z_{B^+} [B^+]$



Exemple : Electroneutralité des solutions

Vérifier l'électroneutralité d'une solution contenant de Na_3PO_4 à concentration égale 0.1M et de NaCl à concentration 0.5M .

Solution :

Les ions présents en solution sont : Na^+ , PO_4^{3-} , Cl^-

La loi d'électroneutralité : $|Z_{Cl^-}| [Cl^-] + |Z_{PO_4^{3-}}| [PO_4^{3-}] = Z_{Na^+} [Na^+]$

avec :

$$[Na^+] = (3 * 0.1) + 0.5 = 0.8M$$

$$[PO_4^{3-}] = 0.1M$$

$$[Cl^-] = 0.5M$$

Application numérique : $|Z_{Cl^-}| [Cl^-] + |Z_{PO_4^{3-}}| [PO_4^{3-}] = Z_{Na^+} [Na^+]$

$$|-1| * [0.5] + |-3| * [0.1] = (1) * [0.8] = 0.8 \text{ (vérifiée)}$$

⇒ La solution est électriquement neutre

D. Activité et coefficient d'activité

Activité chimique d'une espèce en solution (ai)

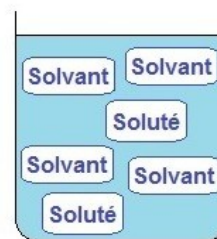
En solution, toute espèce chimique (ions, molécules ...) va interagir avec ses voisins. Ceci est d'autant plus vrai dans le cas d'un mélange solvant-soluté au sein duquel des interactions soluté/soluté et soluté/solvant peuvent être envisagées pour les espèces dissoutes.

Dans ce cas, Il existe deux types de solutions :

- a- Solution idéale
- b- Solution réelle.

Solution idéale :

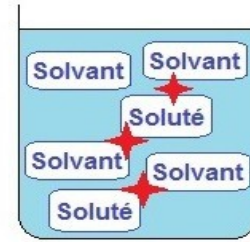
Dans le cas d'une solution dite « **idéale** », on suppose que chaque molécule de soluté n'est soumise à aucune interaction, ce qui signifie que la concentration apportée en soluté est réellement la concentration disponible en vue d'une réaction chimique.



Solution Idéale
Sans Interaction Soluté-Soluté et Soluté-Solvant

Solution réelle :

Dans une solution **réelle**, il existe de nombreuses interactions qui vont rendre le soluté moins disponible en vue d'une réaction chimique. Ainsi, la concentration disponible en soluté ne sera pas véritablement la concentration du soluté « libre » en solution capable de réagir. Cet écart à l'idéalité va nous obliger à introduire une grandeur correctrice : **l'activité d'un constituant**.



Solution Réelle
Avec Interactions Soluté-Soluté
et Soluté- Solvant

L'activité pour l'espèce « i » est notée « a_i » est s'écrit :

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

a_i : Activité de l'espèce «i» (Sans dimension).

γ_i Coefficient d'activité de l'espèce «i» (Sans dimension).

C_i : concentration de l'espèce «i» (en mol/L).

C_0 : Concentration de référence égale à 1mol/L.

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

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

x_i : Fraction molaire de l'espèce i dans le mélange.

n_i : Nombre de moles de l'espèce i dans le mélange.

n_T : Nombre de moles total d'espèces en solution.

γ_i Coefficient d'activité de l'espèce i dans le mélange.



Remarque

Nous pouvons citer les différentes situations pour exprimer l'activité chimique d'une espèce "i" :

Cas des solutions idéales :

- Pas d'interactions "Soluté-Soluté" et "Solvant-Soluté", on assimile donc activité et concentration : $a_i = C_i \Rightarrow \gamma_i = 1$

Cas des solutions réelles :

- La concentration active est inférieure à la concentration apportée, soit : $a_i < C_i \Rightarrow \gamma_i < 1$

Cas des solutions diluées :

- L'activité d'une espèce "i" dans une solution diluée (concentration inférieure ou égale à 10^{-3} mol.L⁻¹) assimile à la concentration de cette espèce : $a_i \equiv C_i$

Cas d'une espèce « seule dans sa phase » :

- Dans le cas d'une espèce seule dans sa phase "corps pur", on peut donc admettre que son coefficient d'activité devient égal à 1 : $a_{\text{solide pur}} = 1$; $a_{\text{liquide pur}} = 1$

Cas du solvant :

- En solution, le solvant S est l'espèce majoritaire devant les solutés :
 $n_{Solvant} \gg \sum n_{Soluté}$
ceci implique que :

$$x_{Solvant} = \frac{n_{Solvant}}{n_{Solvant} + n_{Soluté}} \approx \frac{n_{Solvant}}{n_{Solvant}} = 1$$

Donc, on peut conclure que l'activité du solvant égale à 1 : $a_{Solvant} = 1$

Coefficients d'activité :

Ces coefficients d'activité peuvent être calculés à l'aide de la théorie de Debye-Hückel qui suppose que dans une solution diluée contenant un électrolyte fort, les écarts observés par rapport à une solution idéale de même concentration sont uniquement dus aux attractions et aux répulsions électrostatiques entre les ions.

Cette loi prend en compte la charge portée par chaque ion ainsi que sa concentration apportée en solution.

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

I : Force ionique de la solution (en mol/L)

z_i : Charge de l'ion considéré

C_i : Concentration de l'ion considéré (en mol/L)

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

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



Exemple : Calculer les coefficients d'activité

Calculer les coefficients d'activité d'une solution de sulfate de sodium (2Na^+ , SO_4^{2-}) dont la concentration apportée est égale à 0,005 mol/L

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

Application numérique :

$$[\text{SO}_4^{2-}] = 0,005 \text{ M}$$

$$[\text{Na}^+] = 2 \times 0,005 = 0,01 \text{ M}$$

$$I = [\text{Na}^+] z_{\text{Na}^+}^2 + [\text{SO}_4^{2-}] z_{\text{SO}_4^{2-}}^2 = [0,01] (1)^2 + [0,005] (-2)^2 \Rightarrow I = 0,03 \text{ M}$$

La valeur de la force ionique permet de calculer le coefficient d'activité et l'activité de chaque ion :

$$\log(\gamma_{\text{SO}_4^{2-}}) = \frac{-0,5 \cdot z_{\text{SO}_4^{2-}}^2 \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} = \frac{-0,5 (-2)^2 \sqrt{0,03}}{1 + \sqrt{0,03}} = -0,29 \Rightarrow \gamma_{\text{SO}_4^{2-}} = 0,51$$

$$\log(\gamma_{Na^+}) = \frac{-0,5 \cdot z_{Na^+}^2 \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} = \frac{-0,5 (1)^2 \sqrt{0,03}}{1 + \sqrt{0,03}} = -0,072 \Rightarrow \gamma_{Na^+} = 0,85$$

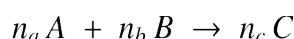
$$a_{SO_4^{2-}} = \frac{\gamma_{SO_4^{2-}} [SO_4^{2-}]}{[C_0]} = \frac{0,51 \cdot 0,005}{1} \Rightarrow a_{SO_4^{2-}} = 0,0025$$

$$a_{Na^+} = \frac{\gamma_{Na^+} [Na^+]}{[C_0]} = \frac{0,85 \cdot 0,01}{1} \Rightarrow a_{Na^+} = 0,0085$$

E. Cinétique chimique

Définition de la vitesse d'une réaction chimique

Soit la réaction :



n_a, n_b, n_c : Coefficients stœchiométriques des espèces A, B et C respectivement.

la vitesse v de la réaction est donnée par la variation des concentrations de A, B ou C en fonction du temps :

$$V = -\frac{1}{n_a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{n_b} \frac{d[B]}{dt} = +\frac{1}{n_c} \frac{d[C]}{dt} \quad V : \text{exprimée en : } Ms^{-1}$$

On trouve expérimentalement que la vitesse dépend de la concentration des réactifs selon la loi de vitesse :

$$V = -\frac{d[A]}{dt} = k [A]^x [B]^y$$

k : Constante de vitesse pour la réaction considérée (attention : k dépend de la température et du solvant).

x, y : Ordres partiels de la réaction par rapport à A et B respectivement.

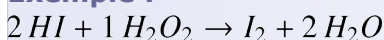
$n = x+y$: Ordre global de la réaction.



Attention

il n'y a pas de lien entre les coefficients stœchiométriques (n_a, n_b et n_c) et les ordres partiels x et y

Exemple :



la vitesse s'exprime : $V = k [HI]^1 \cdot [H_2O_2]^1$

Ordre de réaction :

Cinétique d'ordre zéro par rapport à un réactif :



Loi de vitesse :

$$V = -\frac{1}{\alpha} \frac{d[A]}{dt} = k [A]^0 = k \quad \text{Indépendant de la concentration}$$

Loi de vitesse intégrée :

$$\text{Si } \alpha = 1 \Rightarrow \int d[A] = - \int k \cdot dt \Rightarrow [A] = -kt + \text{cte} \text{ si } : t = 0 \text{ cte} = [A]_0$$

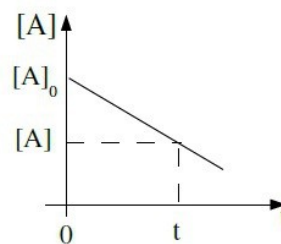
$$\Rightarrow [A]_t = [A]_0 - kt$$

Temps de demi-réaction (ou de demi-vie) :

$$\text{Si } : t = t_{1/2} = \text{demi vie} \quad \frac{[A]_0}{2} = [A]_0 - kt_{1/2} \Rightarrow t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2k}$$

Fig : Cinétique d'Ordre zéro

Pente = $-k$ "Exprimée en : $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$



Cinétique d'ordre un par rapport à un réactif :



Loi de vitesse :

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

Loi de vitesse intégrée :

$$\text{Si } : \alpha = 1 \Rightarrow \int d[A]/[A] = - \int k \cdot dt$$

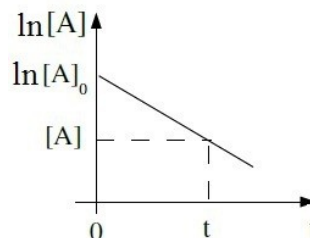
$$\Rightarrow \ln[A]_t - \ln[A]_0 = -kt$$

Temps de demi-réaction (ou de demi-vie) :

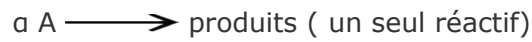
$$\text{Si } : t = t_{1/2} = \text{demi vie} \quad \ln \frac{[A]_0}{2} = \ln[A]_0 - kt_{1/2} \Rightarrow t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$$

Fig : Cinétique d'Ordre un

Pente = $-k$ "Exprimée en : s^{-1}



Cinétique d'ordre deux par rapport à un réactif :



Loi de vitesse :

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

Loi de vitesse intégrée :

$$\text{Si : } \alpha = 1 \Rightarrow \int d[A]/[A]^2 = - \int k \cdot dt$$

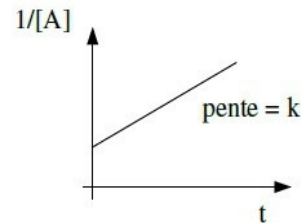
$$\Rightarrow 1/[A]_t = 1/[A]_0 + kt$$

Temps de demi-réaction (ou de demi-vie) :

$$\text{Si : } t = t_{1/2} = \text{demi vie} \quad 2/[A]_0 = 1/[A]_0 + kt_{1/2} \Rightarrow t_{1/2} = \frac{1}{k[A]_0}$$

Fig : Cinétique d'Ordre deux

Pente = k Exprimée en : $\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$



F. QCM : généralités sur les solutions

Q1

La normalité d'une solution d'acide phosphorique H_3PO_4 (0.5M) égal :

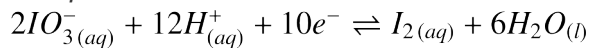
0.5 N

1.5 N

1.0 N

Q2

IO_3^- peut être réduit en I_2 :



Quelle est la normalité d'une solution à 0.2 M en IO_3^- ?

2.0 N

0.2 N

1.0 N

Q3

La molarité d'une solution commerciale d'acide chlorhydrique HCl de densité 1.19 et qui contient 37% en masse de HCl égal :

13.1M

11.1M

12.1M

Q4

La molalité d'une solution commerciale d'acide chlorhydrique HCl de densité 1.19 et qui contient 37% en masse de HCl égale :

16.1 mol/g

16.1 mol/kg

16.1 mmol/kg

Q5

Quel volume d'acide chlorhydrique à 37% en masse faut il pour préparer 1Litre d'une solution 1M ?

72.6 mL

66.6 mL

82.6 mL

Q10

Calculer les coefficients d'activité et les activités des ions présents dans une solution de sulfate de fer (III) $Fe_2(SO_4)_3$ dont la concentration apportée est égale à 0,001 mol/L.

$\gamma_{SO_4^{2-}} = 0.32$ $a_{SO_4^{2-}} = 1.8 \cdot 10^{-4}$
 $\gamma_{Fe^{3+}} = 0.6$ $a_{Fe^{3+}} = 6.4 \cdot 10^{-5}$

$\gamma_{SO_4^{2-}} = 0.6$ $a_{SO_4^{2-}} = 1.8 \cdot 10^{-3}$
 $\gamma_{Fe^{3+}} = 0.32$ $a_{Fe^{3+}} = 6.4 \cdot 10^{-4}$

Q11

Calculer la force ionique d'une solution obtenue en mélangeant 50 cm³ d'une solution de NaCl à 0.1 M et 50 cm³ de sulfate de sodium Na_2SO_4 à 0.5 g de sel par litre.

$5.5 \cdot 10^{-2} M$

$5.5 \cdot 10^{-3} M$

G. QCM: Cinétique chimique

Q1

Soit la réaction : $n_a A + n_b B \rightarrow \text{Produits}$

la vitesse V de disparition du réactif A est donnée par la loi :

$V = + \frac{1}{n_a} \frac{d[A]}{dt} = k [A]^x [B]^y$

$V = - \frac{1}{n_a} \frac{d[A]}{dt} = k [A]^x [B]^y$

$V = - \frac{d[A]}{dt} = k [A]^x [B]^y$

Q2

La vitesse d'une réaction chimique est exprimée en :

mol. L⁻¹. s⁻¹

mol⁻¹. L. s⁻¹

mol⁻¹. L⁻¹. s

Q3

Dans une cinétique d'ordre un, la constante de vitesse d'une réaction chimique est exprimée en :

mol. L⁻¹. s⁻¹

mol. L. s⁻¹

s⁻¹

Q4

Le temps de demi réaction $t_{1/2}$ d'une cinétique d'ordre zéro est exprimé par la relation :

$t_{1/2} = \frac{[A]_0}{k}$

$t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2k}$

$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$

H. Exercices d'application

Exercice 1 :

On a dissout 31,2 g de chlorure de baryum dans 100 g d'eau. La densité de la solution est 1,24 .

Données : $M(\text{Ba}) = 137 \text{ g.mol}^{-1}$, $M(\text{Cl}) = 35.5 \text{ g.mol}^{-1}$

Questions

- Calculer la concentration massique, molaire, normale et la molalité de cette solution.
- Déduire les fractions massiques et molaires de la solution.
- Quelle est la concentration des espèces ioniques dans la solution?

Exercice 2 :

On veut préparer deux solutions A et B de sulfate d'aluminium $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ de concentrations différentes.

Solution A : 500 mL solution de sulfate d'aluminium avec la normalité 0,3 N.

Solution B : 500 mL solution de sulfate d'aluminium avec la molarité 0,3 M.

Données : $M(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3) = 342 \text{ g.mol}^{-1}$.

Questions

Calculer les masses m_1 et m_2 de sulfate d'aluminium nécessaire pour obtenir les solutions A et B respectivement.

Exercice 3 :

On mélange :

- 100 mL de solution de sulfate de zinc ZnSO_4 à 0,2 mol. L⁻¹
- 50 mL d'une solution de sulfate de aluminium $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ à 0,2 mol. L⁻¹.

Questions

- a- Quelles sont les concentrations des ions présents dans le mélange ?
- b- Vérifier l'électroneutralité de la solution.

Exercice 4 :

Dans une fiole jaugée de 250 mL, on introduit 1,39 g de chlorure de calcium solide (CaCl_2), 3,1 g de chlorure de sodium solide, 10 mL de solution de chlorure de sodium à $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ et de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge.

Données : $M(\text{Ca}) = 40$; $M(\text{Na}) = 23$; $M(\text{Cl}) = 35,5 \text{ gmol}^{-1}$.

Questions

- a- Quelles sont les concentrations des ions Ca^{2+} , Na^+ , Cl^- ?
- b- Vérifier que la solution est électriquement neutre.
- c- Calculer les coefficients d'activité et les activités des ions Ca^{2+} , Na^+ , Cl^- .

Exercice 5 :

On ajoute à une solution de nitrate de cuivre (Cu^{2+} ; 2 NO_3^-) un volume V de potasse (K^+ ; HO^-) telle que $[\text{HO}^-] = 1 \text{ mol/L}$. On observe la formation d'un solide bleu, l'hydroxyde de cuivre II $\text{Cu}(\text{OH})_2$. La masse de ce solide vaut $m = 2,0 \text{ g}$.

Données : $M(\text{Cu}) : 63,5$; $M(\text{H}) : 1,0$; $M(\text{O}) : 16 \text{ g/mol}$.

Questions

Quel est le volume de potasse KOH ajouté ?

Acides et bases



Généralités sur les acides et les bases	23
Force des acide et des bases	26
Notion de pH	31
Prévision le pH d'une solution aqueuse	35
Solutions tampons	52
QCM	56
Exercices d'application	60

A. Généralités sur les acides et les bases

- Connaître le fonctionnement des acides et bases en solutions aqueuses.
- Savoir calculer la valeur de pH dans différents types de solutions aqueuses "acide, basique et d'ampholyte".
- Apprendre la notion de solution Tampon et de pouvoir tampon.

1. Définitions des acides et des bases



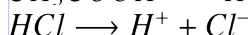
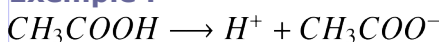
Définition : Acides et bases selon Arrhenius

Savante August Arrhenius a le premier introduit dans les années 1890 la notion d'acide et de base.

Selon Arrhenius :

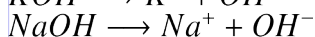
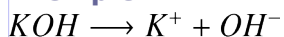
- Un **acide** est une substance qui, en solution aqueuse, libère des ions H^+ , ce qui résume l'équation : $AH \rightarrow H^+ + A^-$

Exemple :



- Une **base** est une substance qui, en solution aqueuse, libère des ions OH^- , ce qui résume l'équation : $BOH \rightarrow B^+ + OH^-$

Exemple :



Svante August Arrhenius
(1859-1927)



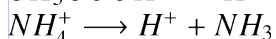
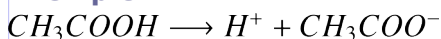
Définition : Acides et bases selon Bronsted-Lowry

Une définition plus générale a été proposée par Joanne Bonsted et Thomas Lowry dans les années 1920.

Selon Bronsted-Lowry :

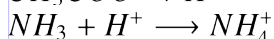
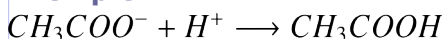
- Un **acide** est une espèce chimique capable de céder un ion H^+ , ce qui résume l'équation : $AH \rightarrow H^+ + A^-$

Exemple :



- Un **Base** est une espèce chimique capable de capter un ion H^+ , ce qui résume l'équation : $B + H^+ \rightarrow BH^+$

Exemple :



Joannes Bronsted
(1879-1947)

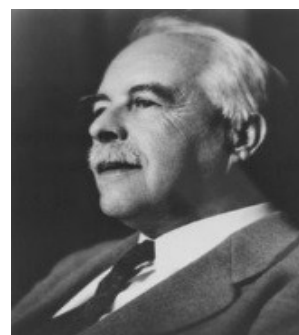
Thomas Martin Lowry
(1874-1936)



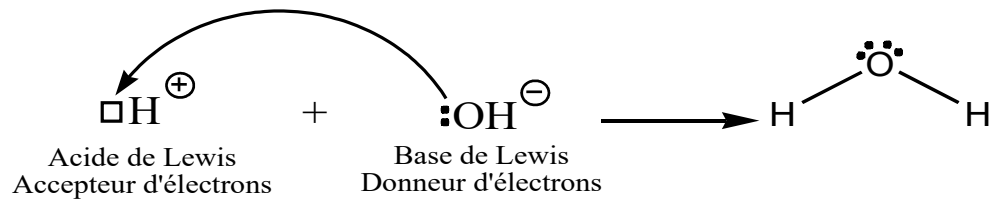
Définition : Acides et bases selon Lewis

Une définition encore plus large des acides et des bases a été proposée par Lewis dans les années 1920. Ses définitions sont les suivants :

- Un **acide** est un composé qui présente une lacune "Case vacante" : **Accepteur d'électrons**.
- Une **base** est un composé qui possède doublet électronique libre : **Donneur d'électrons**.



Gilbert Newton Lewis
(1875-1946)



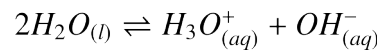
2. Autodissociation de l'eau

Dans l'eau pure, il y a donc des réactions d'échange d'ions H^+ entre molécules :

- Une molécule d'eau peut céder un ion H^+ pour devenir un ion **hydroxyde** OH^- et l'ion H^+ libéré est fixé sur une autre molécule d'eau qui devient un ion **oxonium** H_3O^+ .

Ce transfert d'ion H^+ peut se produire aussi dans l'autre sens :

- L'ion H_3O^+ réagit avec un ion OH^- pour redonner deux molécules d'eau.



Il s'établit donc entre les molécules d'eau, les ions hydroniums et les ions hydroxydes, un **équilibre chimique** appelé l'équilibre d'**autoprotolyse** de l'eau.

La constante de cet équilibre est :

$$K = Ke = [\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{HO}^-]$$

Comme dans l'eau pure à 25 °C, il ne peut y avoir d'autres ions, la neutralité électrique de la solution impose que : $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7} \text{ M}$

Donc : $Ke = [\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{HO}^-] = 10^{-14}$

Ke s'appelle le **produit ionique de l'eau** ou constante d'autoprotolyse de l'eau.



Remarque

Ke augmente avec la température. **Ke** dépend de la température suivant la loi de Van't Hoff :

$$\frac{d \ln Ke}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2}$$

3. Couple Acide/Base dans l'eau

A tout acide en solution correspond une base conjuguée, et inversement :



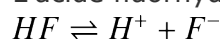
AH : Acide.

A⁻ : Base conjuguée.



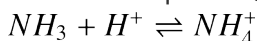
Exemple : Couples acide/base

- L'acide fluorhydrique HF :



Le couple correspondant : (Acide/base conjuguée) = (HF/F⁻)

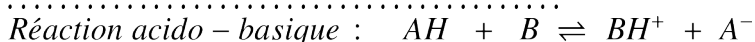
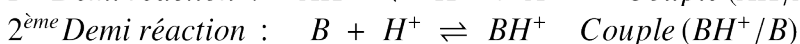
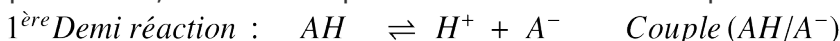
- L'ammoniaque NH_3 (Une base) :



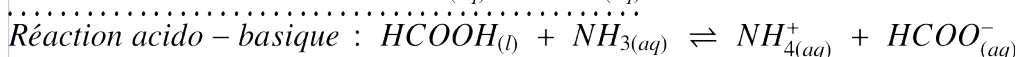
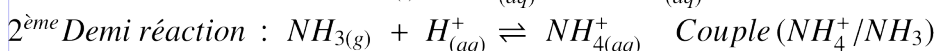
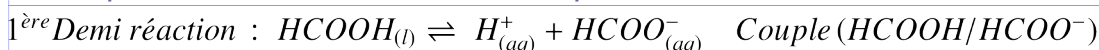
Le couple correspondant : (Acide/base conjuguée) = $(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3)$

4. Réactions acido-basiques

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



Exemple : Réactions acido-basiques



5. Role acido-basique de l'eau

L'eau peut jouer le rôle d'un acide ou d'une base, elle présente donc un caractère ampholyte "deux rôles).

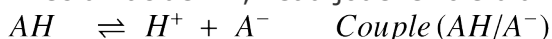
- **Comportement acide de l'eau :**

Avec une base **B**, l'eau joue le rôle d'un acide .



- **Comportement basique de l'eau :**

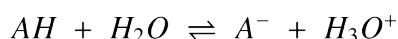
Avec un acide **AH**, l'eau joue le rôle d'une base.



B. Force des acides et des bases

1. Force d'un acide

Soit la réaction de dissociation d'un acide **AH** dans l'eau :

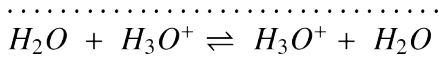
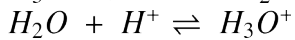
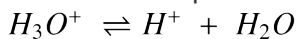


$$K_{\text{éq}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{AH}]} = K_a \quad \text{avec : } K_a = \text{Constante d'acidité de couple (AH/A}^-)$$

4. Les pKa des couples de l'eau

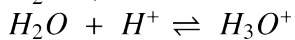
L'eau possède 02 couples : (H_3O^+/H_2O) et (H_2O/OH^-)

- Le couple (H_3O^+/H_2O) correspond à l'équilibre :



D'après l'équilibre : $K_a = \frac{[H_3O^+]}{[H_3O^+]} = 1 \implies pK_a = 0$ pour le couple (**H_3O^+/H_2O**)

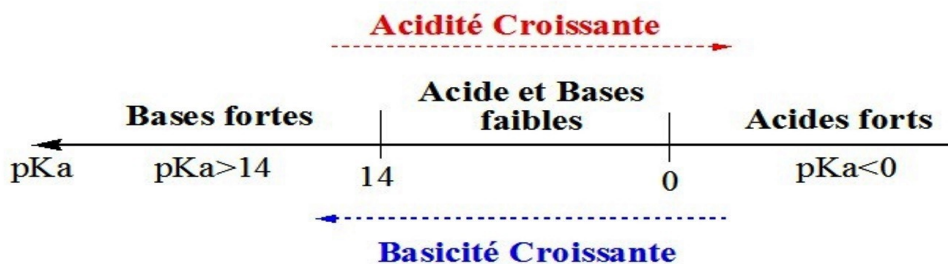
- Le couple (H_2O/OH^-) correspond à l'équilibre :



D'après l'équilibre : $K_a = [H_3O^+][OH^-] = K_e = 10^{-14} \implies pK_a = 14$ pour le couple (**H_2O/OH^-**)

5. L'échelle de pKa

On peut classer les couples acide/base selon les valeurs de leurs pKa par rapport à celles des couples H_3O^+/H_2O et H_2O/OH^- et l'eau et établir l'échelle suivante :



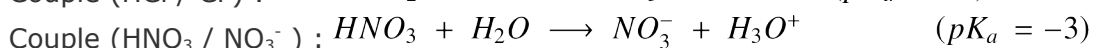
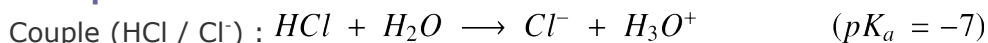
- Si $pK_a < 0$:**

La réaction de dissociation de l'acide **AH** est **quasi totale** dans l'eau :
 $AH + H_2O \rightarrow A^- + H_3O^+$

Le coefficient de dissociation **a** est "égal" à 1 \Rightarrow de tels acides n'existent "pas" dans l'eau, ce sont des **acides forts**, leurs bases conjuguées sont très faibles (pratiquement sans action sur l'eau, espèce indifférentes).

Il n'est pas possible de comparer la force de deux acides forts dans l'eau (l'eau nivelle leur force). " H_3O^+ est l'acide le plus fort pouvant exister dans l'eau".

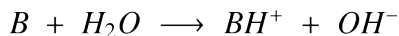
Exemple :



\Rightarrow HCl et HNO_3 sont des **acides forts** ; Cl^- et NO_3^- sont des **bases indifférentes** (inertes).

- Si $pK_a > 14$:**

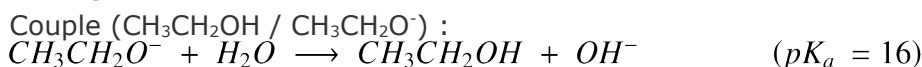
La réaction de protonation de la base **B** est quasi totale dans l'eau :



⇒ de telles bases n'existent "pas" dans l'eau, ce sont des **bases fortes**, leurs acides conjugués sont très faibles (pratiquement sans action sur l'eau, espèce indifférentes).

Il n'est pas possible de comparer la force de deux bases fortes dans l'eau (l'eau nivelle leur force). "HO⁻ est la base la plus forte pouvant exister dans l'eau".

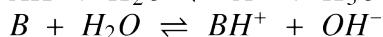
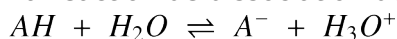
Exemple :



⇒ **CH₃CH₂O⁻** est une base forte ; **CH₃CH₂OH** est un acide indifférent (inerte).

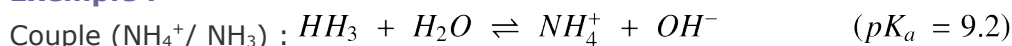
- **Si 0 < pKa < 14 :**

La réaction de dissociation de **AH** et de protontation de **B** sont partielles dans l'eau :



⇒ Pour ces couples les deux formes (acide/base conjuguée) existent en solution aqueuse. Ces acides et bases sont qualifiés de **faibles**.

Exemple :



⇒ **NH₄⁺** est un acide faible ; **NH₃** est une base faible.

7. Prévision des sens d'évolution d'une réaction acido-basique

1ère méthode : Par un calcul de constante d'équilibre

Soit la réaction d'équation bilan : $AH + B \rightleftharpoons BH^+ + A^-$

Les couples correspondants sont : K_{a1} (AH/A⁻) et K_{a2} (BH⁺/B)

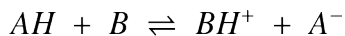
La constante associée est : $K_{\acute{e}q} = \frac{[BH^+][A^-]}{[AH][B]}$

Multiplions le numérateur et le dénominateur par [H₃O⁺] :

$$K_{\acute{e}q} = \frac{[BH^+][A^-]}{[AH][B]} \times \frac{[H_3O^+]}{[H_3O^+]} = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[AH]} \times \frac{[BH^+]}{[B][H_3O^+]} = K_{a1} \times \frac{1}{K_{a2}}$$

$$\implies K_{\acute{e}q} = \frac{K_{a1}}{K_{a2}} \quad \text{ou} \quad K_{\acute{e}q} = \frac{10^{-pK_{a1}}}{10^{-pK_{a2}}} = 10^{(pK_{a2} - pK_{a1})}$$

Cette relation est toujours vraie si l'acide AH est écrit à gauche dans l'équation bilan de la réaction à étudiée :



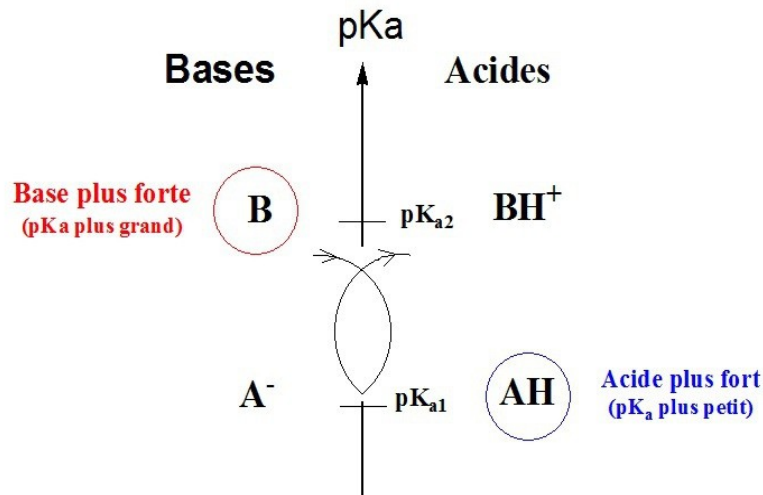
- Si $K_{\acute{e}q} \geq 10^4$ ($\Delta pK_a \geq 4$) : La réaction peut être considérée comme étant totale vers la droite $\implies [BH^+][A^-] \gg [B][AH]$
- Si $K_{\acute{e}q} \leq 10^{-4}$ ($\Delta pK_a \leq -4$) : La réaction est quasi totale vers la gauche $\implies [BH^+][A^-] \ll [B][AH]$
- Si $10^{-4} \leq K_{\acute{e}q} \leq 10^4$: La réaction conduit à un équilibre chimique. Les quatre espèces $[BH^+]$, $[A^-]$, $[B]$, $[AH]$ sont présentes.

2ème méthode : Par la règle de gamma

Soit la réaction acido-basique : $AH + B \rightleftharpoons BH^+ + A^-$

Les couples correspondants sont : K_{a1} (AH/A⁻) et K_{a2} (BH⁺/B)

- Sur l'échelle des pKa (bases à gauche, acides à droite) :
 - 1- Placer les couples mis en jeu.
 - 2- Entourer les espèces qui réagissent.
 - 3- En partant de l'espèce la plus haute sur l'échelle.
 ⇒ La réaction qui se produit le mieux en solution, appelée **réaction prépondérante**, est celle entre l'acide le plus fort et la base la plus forte entre les deux couples pour donner l'acide et la base les plus faibles → La réaction peut être considérée comme étant totale vers la droite *Si $\Delta pK_a \geq 4$* .



La réaction prépondérante est : $AH + B \rightarrow BH^+ + A^-$

8. La loi de dilution d'Ostwald

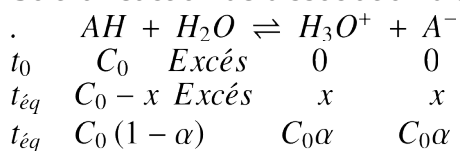


Fondamental : La loi de dilution d'Ostwald

Dans les réactions acido-basiques, la dissociation d'un acide faible **AH** et la protonation d'une base faible **B** dans l'eau augmentent par leur dilution.

a- Cas d'un acide faible

Soit la réaction de dissociation d'un acide faible AH de concentration C_0 dans l'eau :



La constante d'équilibre est donnée par la relation :

$$K_{\text{éq}} = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[AH]} = Ka \quad \text{avec : } Ka = \text{Constante d'acidité de couple (AH/A}^-)$$

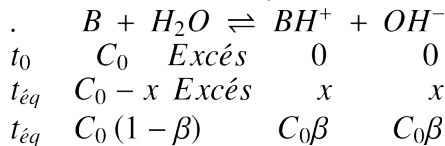
$$\Rightarrow K_a = \frac{x^2}{C_0 - x} = \frac{C_0 \alpha^2}{(1 - \alpha)} \quad \text{avec : } \alpha \text{ est Coefficient de dissociation de l'acide AH}$$

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

Si C_0 diminue, la fonction $\frac{\alpha^2}{(1 - \alpha)}$ augmente ainsi que α le coefficient de dissociation.
 \Rightarrow La dissociation d'un acide augmente ($\alpha \nearrow$) avec la diminution de sa concentration initiale ($C_0 \searrow$)

b- Cas d'une base faible

Soit la réaction de protonation d'une base faible B de concentration C_0 dans l'eau :



La constante d'équilibre est donnée par la relation :

$$K_{\text{éq}} = \frac{[OH^-][BH^+]}{[B]} = K_b \quad \text{avec : } K_b = \text{Constante de basicité de couple } (BH^+ / B)$$

$$\Rightarrow K_b = \frac{x^2}{C_0 - x} = \frac{C_0 \beta^2}{(1 - \beta)} \quad \text{avec : } \beta \text{ est Coefficient de protonation de la base B}$$

$$\Rightarrow \frac{K_b}{C_0} = \frac{\beta^2}{(1 - \beta)}$$

Si C_0 diminue, la fonction $\frac{\beta^2}{(1 - \beta)}$ augmente ainsi que β le coefficient de protonation.
 \Rightarrow La protonation d'une base augmente ($\beta \nearrow$) avec la diminution de sa concentration initiale ($C_0 \searrow$)

C. Notion de pH

1. Définition



Définition : Notion de pH

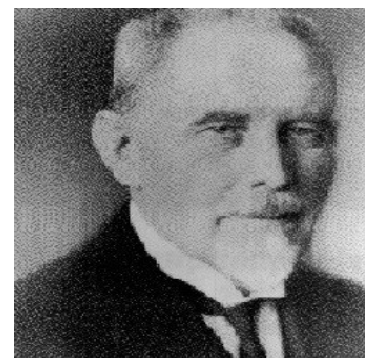
C'est Soren Peter SORENSEN, chimiste Danois, qui a introduit, en **1909**, la notion de pH

Le **pH** d'une solution aqueuse correspond à la mesure de la quantité des ions H_3O^+ libres en solution selon :

- $pH = -\log a_{H_3O^+}$

En assimilant les activités aux concentrations ($\gamma_{H_3O^+} = 1$) :

- $pH = -\log [H_3O^+] \text{ soit } [H_3O^+] = 10^{-pH}$

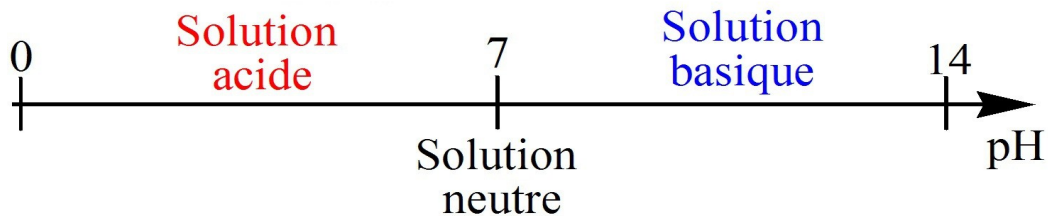


Soren SORENSEN
1868-1939

2. Échelle de pH

- Une solution est dite **neutre** lorsque $[H_3O^+] = [OH^-] = 10^{-7} M$ soit, $pH = 7$
- Une solution est dite **acide** lorsque $[H_3O^+] > 10^{-7} M$ soit, $pH < 7$
- Une solution est dite **basique** lorsque $[H_3O^+] < 10^{-7} M$ soit, $pH > 7$

En solution aqueuse, l'échelle de pH est comprise entre **0** et **14** :



On utilise souvent le diagramme d'existence à 10 % dans les problèmes acido-basiques.

- Les ions **H_3O^+** sont **ultra-majoritaires** si :

$$\frac{[H_3O^+]}{[OH^-]} \geq 10 ; [H_3O^+][OH^-] = 10^{-14} \Rightarrow [OH^-] = \frac{K_e}{[H_3O^+]}$$

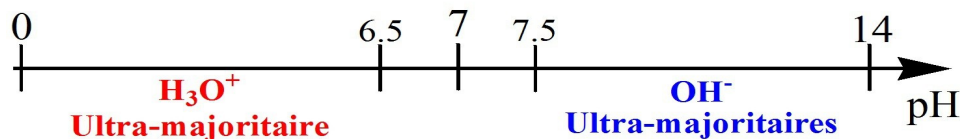
$$\Rightarrow [H_3O^+]^2 \geq 10 K_e \Rightarrow [H_3O^+]^2 \geq 10^{-13} \Rightarrow [H_3O^+] \geq 10^{-6.5}$$

$$\Rightarrow pH \leq 6.5$$
- Les ions **OH^-** sont **ultra-majoritaires** si :

$$\frac{[OH^-]}{[H_3O^+]} \geq 10 ; [H_3O^+][OH^-] = 10^{-14} \Rightarrow [OH^-] = \frac{K_e}{[H_3O^+]}$$

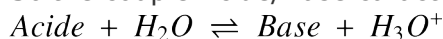
$$\Rightarrow [H_3O^+]^2 \leq \frac{K_e}{10} \Rightarrow [H_3O^+]^2 \leq 10^{-15} \Rightarrow [H_3O^+] \leq 10^{-7.5}$$

$$\Rightarrow pH \geq 7.5$$



3. Diagramme de prédominance pour un couple acide/base faibles

Soit le couple Acide/Base caractérisé par l'équilibre :



La constante d'acidité K_a du couple Acide/Base est définie par : $K_a = \frac{[\text{Base}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{Acide}]}$

Le logarithme décimal de **Ka** nous conduit à la relation de **Henderson-Hasselbach** :

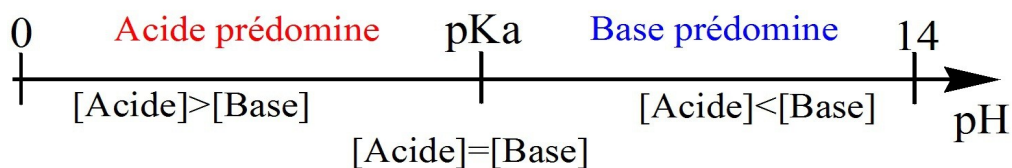
$$-\log K_a = -\log \left(\frac{[\text{Base}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{Acide}]} \right)$$

$$\Rightarrow \text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]} = \text{p}K_a + \log \frac{C_{\text{A}^-}}{C_{\text{AH}}}$$

Cette relation montre que :

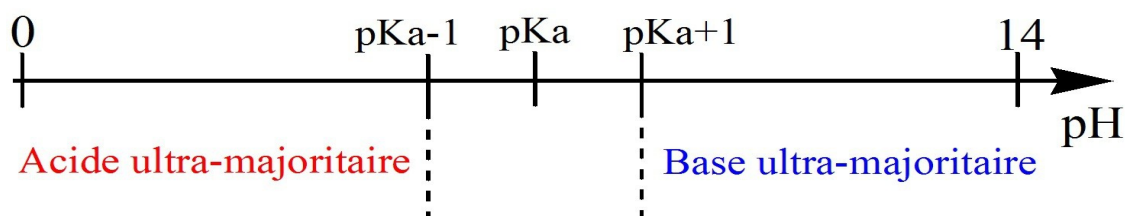
- Si $[\text{Acide}] = [\text{Base}]$ alors : **pH = pKa**
- Si $[\text{Acide}] > [\text{Base}]$ alors : **pH < pKa**
- Si $[\text{Acide}] < [\text{Base}]$ alors : **pH > pKa**

Résumons sur un axe horizontal :



On utilise souvent le diagramme d'existence à 10 % dans les problèmes acido-basiques :

- L'**acide** est ultra-majoritaire si : $\frac{[\text{Acide}]}{[\text{Base}]} \geq 10 ; K_a = \frac{[\text{Base}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{Acide}]} \Rightarrow \text{pH} \leq \text{p}K_a - 1$
- La **base** est ultra-majoritaire si : $\frac{[\text{Acide}]}{[\text{Base}]} \leq 10 ; K_a = \frac{[\text{Base}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{Acide}]} \Rightarrow \text{pH} \geq \text{p}K_a + 1$



4. Diagramme de distribution pour un couple acide/base faibles



Définition

Un diagramme de distribution présente les pourcentages des espèces acide **A** et base **B** conjuguées en fonction de pH.



Exemple : Diagramme de distribution pour un couple acide/base faibles

Soit une solution aqueuse contenant un acide A et sa base conjuguée B de concentration globale constante C.

$$[A] + [B] = C \dots\dots\dots (*)$$

Les pourcentages des espèces acide A et base B sont définis par les relations suivantes :

$$[A] \% = \frac{[A]}{C} \times 100 \quad ; \quad [B] \% = \frac{[B]}{C} \times 100$$

D'après la relation (*) :

$$(*) \Rightarrow \begin{cases} [A] \left(1 + \frac{[B]}{[A]} \right) = C \Rightarrow [A] = \frac{C}{1 + \frac{[B]}{[A]}} \\ [B] \left(1 + \frac{[A]}{[B]} \right) = C \Rightarrow [B] = \frac{C}{1 + \frac{[A]}{[B]}} \end{cases}$$

$$(*) \Rightarrow \begin{cases} \frac{[A]}{C} = \frac{1}{1 + \frac{[B]}{[A]}} ; K_a = \frac{[B][H_3O^+]}{[A]} \Rightarrow [A] \% = \frac{[A]}{C} \times 100 = \frac{1}{1 + \frac{K_a}{[H_3O^+]}} \times 100 \\ \frac{[B]}{C} = \frac{1}{1 + \frac{[A]}{[B]}} ; K_a = \frac{[B][H_3O^+]}{[A]} \Rightarrow [B] \% = \frac{[B]}{C} \times 100 = \frac{1}{1 + \frac{[H_3O^+]}{K_a}} \times 100 \end{cases}$$

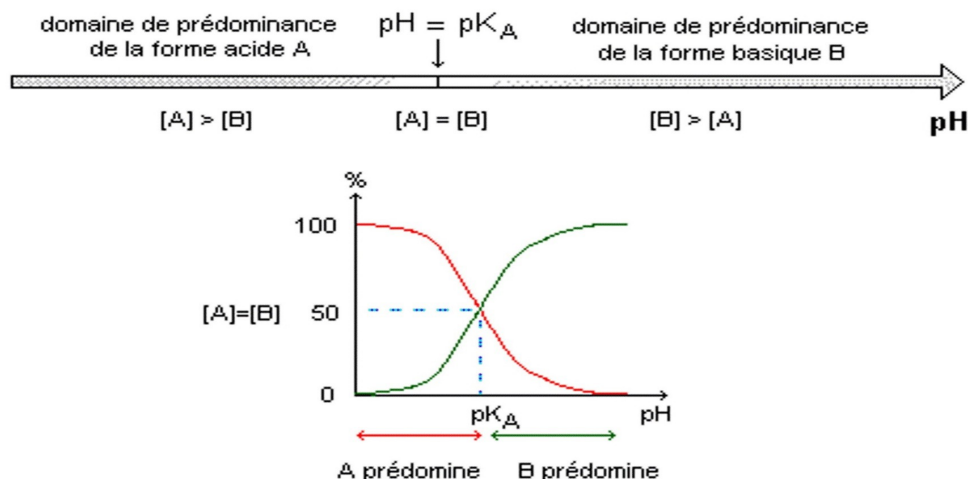
avec : $[H_3O^+] = 10^{-pH}$; $K_a = 10^{-pK_a}$

$$\Rightarrow \begin{cases} [A] \% = \frac{1}{1 + 10^{(pH-pK_a)}} \times 100 \\ [B] \% = \frac{1}{1 + 10^{(pK_a-pH)}} \times 100 \end{cases}$$

Traçons les deux courbes $[A] \% = f(pH)$ et $[B] \% = f(pH)$

D'après les courbes :

à $pH = pK_a \Rightarrow [A] = [B]$



D. Prédiction le pH d'une solution aqueuse

1. Procédure de calcul de pH



Fondamental

La prédiction du pH d'une solution aqueuse d'un acide ou d'une base consiste à passer par ces étapes :

- 1- Citer les **réactions chimiques** qui se déroulent au sein de la solution.
- 2- Décrire les **ions** présents en solution.
- 3- Écrire les équations mathématiques :

- Le Bilan de matière (**BM**) du couple acido-basique (AH/A⁻).
- Le bilan d'électroneutralité (**EN**) du couple (AH/A⁻).
- L'équation de constante d'acidité **K_a** et de basicité **K_b** du couple (AH/A⁻).
- L'équation de constante d'autoprotolyse de l'eau **K_e**

4- Utiliser des **approximations** pour simplifier les calculs.

⇒ Le but est d'exprimer la concentration $[H_3O^+]$ en fonction des valeurs connues (K_a , K_e et C_0).

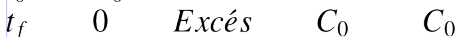
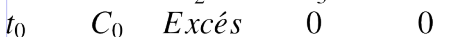
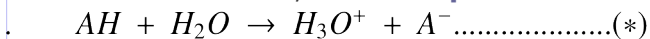
2. pH d'une solution d'acide fort



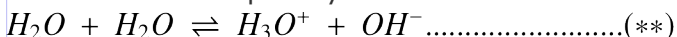
Méthode

1- Réactions chimiques :

L'acide **AH** étant **fort**, il est **complètement** dissocié dans l'eau :



La réaction d'autoprotolyse de l'eau s'écrit :



2- Les ions présents en solution sont : **A⁻**, **H₃O⁺**, **OH⁻**.

3- Équations mathématiques :

il y a donc trois inconnues : $[H_3O^+]_{\text{éq}}$, $[OH^-]_{\text{éq}}$, $[A^-]_{\text{éq}}$, ce qui nécessite trois équations :

- Bilan de matière (**BM**) :

$$C_0 = [AH]_{\acute{e}q} + [A^-]_{\acute{e}q} = [A^-]_{\acute{e}q} \dots\dots\dots (1) \quad (AH \text{ acide fort} \implies [AH]_{\acute{e}q} = 0)$$

- Bilan d'électroneutralité (**EN**) : $[A^-]_{\acute{e}q} + [OH^-]_{\acute{e}q} = [H_3O^+]_{\acute{e}q} \dots\dots\dots (2)$

- Le produit ionique de l'eau (**Ke**) : $K_e = [H_3O^+]_{\acute{e}q} [OH^-]_{\acute{e}q} \dots\dots\dots (3)$

Injectons (1) dans (2) : $C_0 + [OH^-]_{\acute{e}q} = [H_3O^+]_{\acute{e}q} \dots\dots\dots (4)$

4- Approximations :

- $AH \text{ acide fort} \implies [H_3O^+] \gg [OH^-]$

\implies Nous pouvons négliger $[OH^-]$ devant $[H_3O^+]$ Si : $[H_3O^+] \geq 10 [OH^-] \dots\dots\dots (5)$

Injectons (3) dans (5) :

$$[H_3O^+] \geq 10 \frac{K_e}{[H_3O^+]} \implies [H_3O^+] \geq 10^{-6.5} \text{ ou } pH \leq 6.5$$

Avec cette approximation, la relation (4) devient :

$$C_0 = [H_3O^+]_{\acute{e}q} \implies pH = -\log [H_3O^+] = -\log C_0 \text{ Si : } pH \leq 6.5$$

- Si l'approximation n'est pas vérifiée, c'est-à-dire : $[H_3O^+] < 10 [OH^-]$ ou $pH > 6.5$

\implies Nous ne pouvons pas négliger $[OH^-]$ devant $[H_3O^+]$

Équation (4) $\implies C_0 + [OH^-]_{\acute{e}q} = [H_3O^+]_{\acute{e}q}$

Injectons (3) dans (4) :

$$C_0 + \frac{K_e}{[H_3O^+]_{\acute{e}q}} = [H_3O^+]_{\acute{e}q}$$

Multiplions cette expression par $[H_3O^+]_{\acute{e}q}$

$$[H_3O^+]_{\acute{e}q}^2 - C_0 [H_3O^+]_{\acute{e}q} - K_e = 0 \implies [H_3O^+]_{\acute{e}q} = \frac{C_0 + \sqrt{C_0^2 + 4 \times K_e}}{2}$$

$$pH = -\log [H_3O^+]_{\acute{e}q} = -\log \left(\frac{C_0 + \sqrt{C_0^2 + 4 \times K_e}}{2} \right) \quad \text{Si : } pH > 6.5$$



Exemple : pH d'une solution d'acide fort

Calculer le **pH** d'une solution d'acide nitrique **HNO₃** de concentration C_0 dans Ces 2 cas :

a- $C_0 = 10^{-4} \text{ M}$

b- $C_0 = 10^{-8} \text{ M}$

- **1^{ère} Cas :**

$$C_0 = 10^{-4} \text{ M} \implies pH = -\log C_0 = -\log 10^{-4} = 4 \quad pH < 6.5$$

\implies L'approximation est vérifiée \implies On peut négliger $[OH^-]_{\acute{e}q}$ devant $[H_3O^+]_{\acute{e}q}$

- **2^{ème} Cas :**

$$C_0 = 10^{-8} \text{ M} \implies pH = -\log C_0 = -\log (10^{-8}) = 8 \quad (\text{Milieu basique!!!!})$$

\implies L'approximation n'est pas vérifiée

$$\implies pH = -\log [H_3O^+]_{\acute{e}q} = -\log \left(\frac{C_0 + \sqrt{C_0^2 + 4 \times K_e}}{2} \right) \quad \text{si : } pH > 6.5$$

Application Numérique :

$$pH = -\log\left(\frac{10^{-8} + \sqrt{(10^{-8})^2 + 4 \times 10^{-14}}}{2}\right) \Rightarrow pH = 6.98 > 6.5 \quad (\text{Vérfiée})$$

\Rightarrow Le milieu est légèrement acide

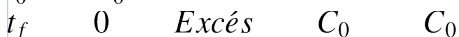
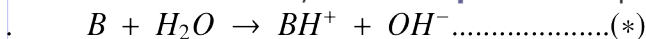
3. pH d'une solution d'une base forte



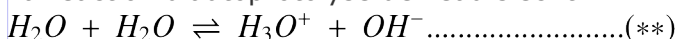
Méthode

1- Réactions chimiques :

La base **B** étant **forte**, il est **complètement** protonée dans l'eau :



La réaction d'autoprotolyse de l'eau s'écrit :



2- Les ions présents en solution sont : **BH⁺**, **H₃O⁺**, **OH⁻**.

3- Équations mathématiques :

il y a donc trois inconnues : $[H_3O^+]_{\text{éq}}$, $[OH^-]_{\text{éq}}$, $[BH^+]_{\text{éq}}$, ce qui nécessite trois équations :

- Bilan de matière (**BM**) :

$$C_0 = [B]_{\text{éq}} + [BH^+]_{\text{éq}} = [BH^+]_{\text{éq}} \dots\dots\dots(1) \quad (B \text{ base forte} \Rightarrow [B]_{\text{éq}} = 0)$$

- Bilan d'électroneutralité (**EN**) : $[OH^-]_{\text{éq}} = [H_3O^+]_{\text{éq}} + [BH^+]_{\text{éq}} \dots\dots\dots(2)$

- Le produit ionique de l'eau (**Ke**) : $Ke = [H_3O^+]_{\text{éq}} [OH^-]_{\text{éq}} \dots\dots\dots(3)$

$$\text{Injectons (1) dans (2)} : [OH^-]_{\text{éq}} = [H_3O^+]_{\text{éq}} + C_0 \dots\dots\dots(4)$$

4- Approximations :

- Milieu basique $\Rightarrow [OH^-] \gg [H_3O^+]$

\Rightarrow Nous pouvons négliger $[H_3O^+]$ devant $[OH^-]$ Si : $[OH^-] \geq 10 [H_3O^+]$ (5)

Injectons (3) dans (5) :

$$\frac{Ke}{[H_3O^+]} \geq 10 [H_3O^+] \Rightarrow [H_3O^+] \leq 10^{-7.5} \text{ ou } pH \geq 7.5$$

Avec cette approximation, la relation (4) devient :

$$C_0 = [OH^-]_{\text{éq}} = \frac{Ke}{[H_3O^+]_{\text{éq}}} \Rightarrow [H_3O^+]_{\text{éq}} = \frac{Ke}{C_0}$$

$\Rightarrow pH = pKe + \log C_0$ si : $pH \geq 7.5$

- Si l'approximation n'est pas vérifiée, c'est-à-dire :

- $[H_3O^+] > 10 [OH^-]$ ou $pH < 7.5$

\Rightarrow Nous ne pouvons pas négliger $[H_3O^+]$ devant $[OH^-]$

$$\text{Équation (4)} \Rightarrow [OH^-]_{\text{éq}} = [H_3O^+]_{\text{éq}} + C_0$$

Injectons (3) dans (4) :

$$\Rightarrow \frac{Ke}{[H_3O^+]_{\text{éq}}} = [H_3O^+]_{\text{éq}} + C_0$$

Multiplions cette expression par $[H_3O^+]_{\text{éq}}$

$$[H_3O^+]_{\text{éq}}^2 + C_0 [H_3O^+]_{\text{éq}} - Ke = 0 \Rightarrow [H_3O^+]_{\text{éq}} = \frac{-C_0 + \sqrt{C_0^2 + 4 \times Ke}}{2}$$

$$pH = -\log [H_3O^+]_{\acute{e}q} = -\log \left(\frac{-C_0 + \sqrt{C_0^2 + 4 \times Ke}}{2} \right) \quad \text{Si : } pH < 7.5$$



Exemple : pH d'une solution d'une base forte

Calculer le **pH** d'une solution d'hydroxyde de sodium **NaOH** de concentration C_0 dans Ces 2 cas :

a- $C_0 = 10^{-4} \text{ M}$

b- $C_0 = 10^{-8} \text{ M}$

• **1^{ère} Cas :**

$$C_0 = 10^{-4} \text{ M} \implies pH = pKe + \log C_0 = 14 - 4 = 10 \quad pH > 7.5$$

\implies L'approximation est vérifiée \implies On peut négliger $[H_3O^+]_{\acute{e}q}$ devant $[OH^-]_{\acute{e}q}$

• **2^{ème} Cas :**

$$C_0 = 10^{-8} \text{ M} \implies pH = pKe + \log C_0 = 14 - 8 = 6 < 7.5 \quad (\text{Milieu acide!!!!})$$

\implies L'approximation n'est pas vérifiée

$$\implies pH = -\log [H_3O^+]_{\acute{e}q} = -\log \left(\frac{-C_0 + \sqrt{C_0^2 + 4 \times Ke}}{2} \right) \quad \text{si : } pH < 7.5$$

Application Numérique :

$$pH = -\log \left(\frac{-10^{-8} + \sqrt{(10^{-8})^2 + 4 \times 10^{-14}}}{2} \right) \implies pH = 7.02 < 7.5 \quad (\text{Vérifiée})$$

\implies Le milieu est très légèrement basique

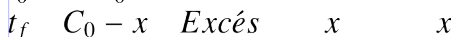
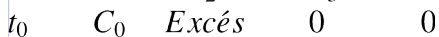
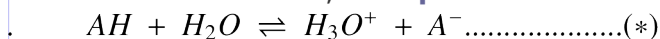
4. pH d'une solution d'acide faible



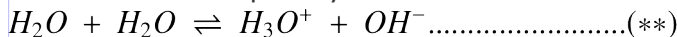
Méthode

1- Réactions chimiques :

L'acide **AH** étant **faible**, il est **partiellement** dissocié dans l'eau :



La réaction d'autoprotolyse de l'eau s'écrit :



2- Les ions présents en solution sont : **A⁻, AH, H₃O⁺, OH⁻**.

3- Équations mathématiques :

il y a donc quatre inconnues : $[AH]_{\acute{e}q}$, $[H_3O^+]_{\acute{e}q}$, $[OH^-]_{\acute{e}q}$, $[A^-]_{\acute{e}q}$, ce qui nécessite quatre équations :

• Bilan de matière (**BM**) : $C_0 = [AH]_{\acute{e}q} + [A^-]_{\acute{e}q} \dots\dots\dots (1)$

• Bilan d'électroneutralité (**EN**) : $[A^-]_{\acute{e}q} + [OH^-]_{\acute{e}q} = [H_3O^+]_{\acute{e}q} \dots\dots\dots (2)$

• Le produit ionique de l'eau (**Ke**) : $Ke = [H_3O^+]_{\acute{e}q} [OH^-]_{\acute{e}q} \dots\dots\dots (3)$

• La constante d'acidité (**Ka**) : $K_a = \frac{[H_3O^+]_{\acute{e}q} [A^-]_{\acute{e}q}}{[AH]_{\acute{e}q}} \dots\dots\dots (4)$

4- Approximations :

- **1^{ère} approximation :**

Milieu acide $\Rightarrow [H_3O^+] \gg [OH^-]$

\Rightarrow Nous pouvons négliger $[OH^-]$ devant $[H_3O^+]$ Si : $[H_3O^+] \geq 10[OH^-]$ (5)

Injectons (3) dans (5) :

$$[H_3O^+] \geq 10 \frac{K_e}{[H_3O^+]} \Rightarrow [H_3O^+] \geq 10^{-6.5} \text{ ou } pH \leq 6.5$$

Avec cette approximation, la relation (2) devient :

$$[A^-]_{\acute{e}q} = [H_3O^+]_{\acute{e}q} \text{(6)}$$

- **2^{ème} approximation :**

AH est un acide faible \Rightarrow peu dissocié $\Rightarrow [AH] \gg [A^-]$

\Rightarrow Nous pouvons négliger $[A^-]$ devant $[AH]$ Si : $[AH] \geq 10[A^-]$ (7)

Injectons (3) dans (7) :

$$\Rightarrow pH \leq pK_a - 1$$

Avec cette approximation, la relation (1) devient :

$$C_0 = [AH] \text{(8)}$$

1^{ère} approx + 2^{ème} approx : Remplaçons (6) et (8) dans (4)

$$\Rightarrow K_a = \frac{[H_3O^+]^2}{C_0} \Rightarrow [H_3O^+] = \sqrt{K_a C_0}$$

$$\Rightarrow pH = \frac{1}{2} (pK_a - \log C_0) \text{ si : } pH \leq 6.5 \text{ et } pH \leq pK_a - 1$$

- Si la 2^{ème} approximation n'est pas vérifiée, on applique que la 1^{ère} approximation, c'est-à-dire : $pH \leq 6.5$ et $pH > pK_a - 1$

\Rightarrow Nous ne pouvons pas négliger $[A^-]$ devant $[AH]$

$$\text{Équation (1)} \Rightarrow C_0 = [AH]_{\acute{e}q} + [A^-]_{\acute{e}q} \Rightarrow [AH] = C_0 - [A^-]$$

$$\Rightarrow [AH] = C_0 - [H_3O^+] \text{(9)}$$

Nous appliquons que 1^{ère} approximation : Remplaçons (6) et (9) dans (4)

$$\Rightarrow K_a = \frac{[H_3O^+]^2}{C_0 - [H_3O^+]}$$

$$\Rightarrow [H_3O^+]^2 + K_a [H_3O^+] - K_a C_0 = 0 \Rightarrow [H_3O^+] = \frac{-K_a + \sqrt{K_a^2 + 4 \times K_a C_0}}{2}$$

$$pH = -\log [H_3O^+]_{\acute{e}q} = -\log \left(\frac{-K_a + \sqrt{K_a^2 + 4 \times K_a C_0}}{2} \right) \text{ Si : } pH \leq 6.5$$



Exemple : pH d'une solution d'acide faible

Calculer le **pH** d'une solution d'acide acétique **CH₃COOH** de concentration C_0 dans Ces 2 cas :

a- $C_0 = 10^{-2}$ M

b- $C_0 = 10^{-4}$ M

Données : pK_a (CH₃COOH/CH₃COO⁻) = 4.8

$0 < pK_a = 4.8 < 14 \rightarrow$ **CH₃COOH** est un acide **faible**.

- **1^{ère} Cas :**

$$C_0 = 10^{-2} M \Rightarrow pH = \frac{1}{2} (pK_a - \log C_0) = \frac{1}{2} (4.8 - \log 10^{-2}) = 3.4$$

$\Rightarrow pH = 3.4 < 6.5$ (1^{ère} approximation vérifiée) et $pH = 3.4 < pK_a - 1 = 3.8$ (2^{ème} approximation vérifiée)

- **2^{ème} Cas :**

$$C_0 = 10^{-4} M \Rightarrow pH = \frac{1}{2} (pK_a - \log C_0) = \frac{1}{2} (4.8 - \log 10^{-4}) = 4.4$$

$\Rightarrow pH = 4.4 < 6.5$ (1^{ère} approximation vérifiée) et $pH = 4.4 > pKa - 1 = 3.8$ (2^{ème} approximation est non vérifiée)

$$\Rightarrow pH = -\log [H_3O^+]_{\text{éq}} = -\log \left(\frac{-Ka + \sqrt{Ka^2 + 4 \times KaC_0}}{2} \right) \quad \text{Si : } pH < 6.5$$

Application Numérique :

$$pH = -\log \left(\frac{-10^{-4.8} + \sqrt{(10^{-4.8})^2 + 4 \times 10^{-4.8} \times 10^{-4}}}{2} \right)$$

$\Rightarrow pH = 4.47 < 6.5$ (Vérifiée)

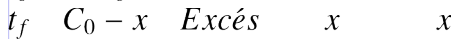
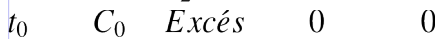
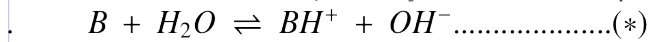
5. pH d'une solution d'une base faible



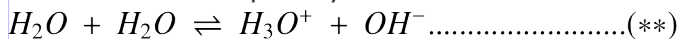
Méthode

1- Réactions chimiques :

La base **B** étant **faible**, il est **partiellement** protonée dans l'eau :



La réaction d'autoprotolyse de l'eau s'écrit :



2- Les ions présents en solution sont : **BH⁺**, **B**, **H₃O⁺**, **OH⁻**.

3- Équations mathématiques :

Il y a donc quatre inconnues : $[B]_{\text{éq}}$, $[H_3O^+]_{\text{éq}}$, $[OH^-]_{\text{éq}}$, $[BH^+]_{\text{éq}}$, ce qui nécessite quatre équations :

- Bilan de matière (**BM**) : $C_0 = [B]_{\text{éq}} + [BH^+]_{\text{éq}} \dots\dots\dots(1)$
- Bilan d'électroneutralité (**EN**) : $[BH^+]_{\text{éq}} + [H_3O^+]_{\text{éq}} = [OH^-]_{\text{éq}} \dots\dots\dots(2)$
- Le produit ionique de l'eau (**Ke**) : $Ke = [H_3O^+]_{\text{éq}} [OH^-]_{\text{éq}} \dots\dots\dots(3)$
- La constante de basicité (**K_b**) : $K_b = \frac{[BH^+]_{\text{éq}} [OH^-]_{\text{éq}}}{[B]_{\text{éq}}} \dots\dots\dots(4)$
- La constante d'acidité (**K_a**) : $K_a = \frac{[H_3O^+]_{\text{éq}} [B]_{\text{éq}}}{[BH^+]_{\text{éq}}} \dots\dots\dots(5)$

4- Approximations :

- **1^{ère} approximation :**

Milieu basique $\Rightarrow [OH^-] \gg [H_3O^+]$

\Rightarrow Nous pouvons négliger $[H_3O^+]$ devant $[OH^-]$ Si : $[OH^-] \geq 10 [H_3O^+]$ (6)

Injectons (3) dans (6) :

$$\frac{Ke}{[H_3O^+]} \geq 10 [H_3O^+] \Rightarrow [H_3O^+] \leq 10^{-7.5} \text{ ou } pH \geq 7.5$$

Avec cette approximation, la relation (2) devient :

$$[OH^-]_{\text{éq}} = [BH^+]_{\text{éq}} \dots\dots\dots(7)$$

- **2^{ème} approximation :**

B base faible \Rightarrow peu protonée $\Rightarrow [B] \gg [BH^+]$

\Rightarrow Nous pouvons négliger $[BH^+]$ devant $[B]$ Si : $[B] \geq 10 [BH^+]$ (8)

Injectons (5) dans (8) :

$$\frac{K_a}{[H_3O^+]} \geq 10 \Rightarrow pH \geq pKa + 1$$

Avec cette approximation, la relation (1) devient :

$$C_0 = [B] \dots\dots\dots(9)$$

1ère approx + 2ème approx : Remplaçons (3), (7) et (9) dans (4)

$$(4) \Rightarrow K_b = \frac{[BH^+]_{\acute{e}q} [OH^-]_{\acute{e}q}}{[B]_{\acute{e}q}} \Rightarrow \frac{K_e}{K_a} = \frac{[OH^-]^2}{C_0}$$

$$\Rightarrow \frac{K_e}{K_a} = \frac{K_e^2}{[H_3O^+]^2 C_0} \Rightarrow [H_3O^+] = \sqrt{\frac{KaKe}{C_0}}$$

$$\Rightarrow pH = \frac{1}{2} (pKe + pKa + \log C_0) \quad \text{si : } pH \geq 7.5 \text{ et } pH \geq pKa + 1$$

- Si la 2^{ème} approximation n'est pas vérifiée, on applique que la 1^{ère} approximation, c'est-à-dire : $pH \geq 7.5$ et $pH < pKa + 1$
 \Rightarrow Nous ne pouvons pas négliger $[BH^+]$ devant $[B]$

$$\acute{E}quation (1) \Rightarrow C_0 = [BH^+]_{\acute{e}q} + [B]_{\acute{e}q} \Rightarrow [B] = C_0 - [BH^+]$$

$$\Rightarrow [B] = C_0 - [OH^-] \dots\dots\dots(10)$$

Nous appliquons que 1^{ère} approximation : Remplaçons (7) et (10) dans (4)

$$\Rightarrow K_b = \frac{[OH^-]^2}{C_0 - [OH^-]} \Rightarrow \frac{K_e}{K_a} = \frac{\left[\frac{K_e}{[H_3O^+]} \right]^2}{C_0 - \left[\frac{K_e}{[H_3O^+]} \right]}$$

$$\Rightarrow C_0 [H_3O^+]^2 - Ke [H_3O^+] - KeKa = 0 \Rightarrow [H_3O^+] = \frac{Ke + \sqrt{Ke^2 + 4 \times KaKeC_0}}{2C_0}$$

$$\Rightarrow pH = -\log [H_3O^+]_{\acute{e}q} = -\log \left(\frac{Ke + \sqrt{Ke^2 + 4 \times KaKeC_0}}{2C_0} \right) \quad \text{si : } pH \geq 7.5$$



Exemple : pH d'une solution d'une base faible

Calculer le **pH** d'une solution d'ammoniaque **NH₃** de concentration C_0 dans Ces 2 cas :

a- $C_0 = 10^{-2}$ M

b- $C_0 = 10^{-4}$ M

Données : $pKa (NH_4^+/NH_3) = 9.2$

$0 < pKa = 9.2 < 14 \rightarrow NH_3$ est une base **faible**.

- **1^{ère} Cas :**

$$C_0 = 10^{-2} M \Rightarrow pH = \frac{1}{2} (pKe + pKa + \log C_0) = \frac{1}{2} (14 + 9.2 + \log 10^{-2}) = 10.6$$

$$\Rightarrow pH = 10.6 > 7.5 \text{ (1^{ère} approximation vérifiée) et } pH = 10.6 > pKa + 1 = 10.4 \text{ (2^{ème} approximation vérifiée)}$$

- **2^{ème} Cas :**

$$C_0 = 10^{-4} M \Rightarrow pH = \frac{1}{2} (pKe + pKa + \log C_0) = \frac{1}{2} (14 + 9.2 + \log 10^{-4}) = 9.6$$

$$\Rightarrow pH = 9.6 > 7.5 \text{ (1^{ère} approximation vérifiée) et } pH = 9.6 < pKa + 1 = 10.2 \text{ (2^{ème} approximation est non vérifiée)}$$

$$\Rightarrow pH = -\log [H_3O^+]_{\acute{e}q} = -\log \left(\frac{Ke + \sqrt{Ke^2 + 4 \times KaKeC_0}}{2C_0} \right) \quad \text{si : } pH \geq 7.5$$

Application Numérique :

$$pH = -\log \left(\frac{10^{-14} + \sqrt{(10^{-14})^2 + 4 \times 10^{-9.2} \times 10^{-14} \times 10^{-4}}}{2 \times 10^{-4}} \right)$$

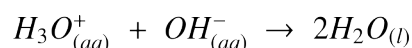
$$\Rightarrow pH = 9.51 > 7.5 \quad (\text{Vérifiée})$$

6. pH du mélange d'un acide fort et une base forte



Méthode : *pH du mélange d'un acide fort et une base forte*

La réaction du dosage d'un acide fort par une base forte est :



La constante d'équilibre pour ce dosage est :

$$K = \frac{1}{K_e} = 10^{14} > 10^4 \Rightarrow \text{Réaction totale}$$

Considérons un volume V_a d'acide fort de concentration C_a à doser par une base forte de concentration C_b . Notons $V_{\text{éq}} = V_b$ le volume équivalent.

A l'équilibre, le nombre de moles la base titrante n_b est égal le nombre de moles de l'acide présent initialement n_a :

$$n_a = n_b$$

$$\text{soit : } C_a V_a = C_b V_b$$

Le tableau d'avancement de la réaction est :

	$H_3O^+_{(aq)}$	+	$OH^-_{(aq)}$	\rightarrow	$2H_2O_{(l)}$	pH
Etat initial	C_a				Excès	$pH = -\log C_a$ si : $pH \leq 6.5$
Avant éq.	$C_a - C_b$		ϵ		Excès	$pH = -\log (C_a - C_b)$ si : $pH \leq 6.5$
à l'éq.	ϵ		ϵ		Excès	$pH = 7$
Après l'éq.			$C_b - C_a$		Excès	$pH = pK_e + \log (C_b - C_a)$ si : $pH \geq 7.5$

7. pH du mélange de deux acides forts

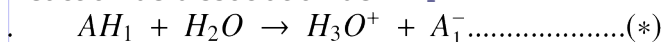


Méthode : *Mélange de deux acides forts*

1- Réactions chimiques :

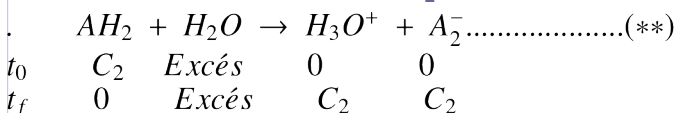
Soit un mélange de deux acides forts AH_1 et AH_2 , ils sont **complètement** dissociés dans l'eau :

Réaction de dissociation de AH_1 :

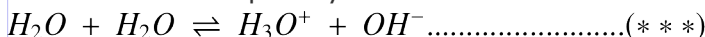


t_0	C_1	Excès	0	0
t_f	0	Excès	C_1	C_1

Réaction de dissociation de AH_2 :



La réaction d'autoprotolyse de l'eau s'écrit :



2- Les ions présents en solution sont : A_1^- , A_2^- , H_3O^+ , OH^- .

3- Équations mathématiques :

il y a donc quatre inconnues : $[H_3O^+]_{\acute{e}q}$, $[OH^-]_{\acute{e}q}$, $[A_1^-]_{\acute{e}q}$, $[A_2^-]_{\acute{e}q}$, ce qui nécessite quatre équations :

- Bilan de matière (**BM**) :
 $C_1 = [AH_1]_{\acute{e}q} + [A_1^-]_{\acute{e}q} = [A_1^-]_{\acute{e}q} \dots\dots\dots (1) \quad (AH_1 \text{ acide fort} \Rightarrow [AH_1]_{\acute{e}q} = 0)$
 $C_2 = [AH_2]_{\acute{e}q} + [A_2^-]_{\acute{e}q} = [A_2^-]_{\acute{e}q} \dots\dots\dots (2) \quad (AH_2 \text{ acide fort} \Rightarrow [AH_2]_{\acute{e}q} = 0)$
- Bilan d'électroneutralité (**EN**) :
 $[A_1^-]_{\acute{e}q} + [A_2^-]_{\acute{e}q} + [OH^-]_{\acute{e}q} = [H_3O^+]_{\acute{e}q} \dots\dots\dots (3)$
- Le produit ionique de l'eau (**Ke**) : $Ke = [H_3O^+]_{\acute{e}q} [OH^-]_{\acute{e}q} \dots\dots\dots (4)$

Injectons (1) et (2) dans (3) : $C_1 + C_2 + [OH^-]_{\acute{e}q} = [H_3O^+]_{\acute{e}q} \dots\dots\dots (5)$

4- Approximations :

- Milieu acide $\Rightarrow [H_3O^+] \gg [OH^-]$
 \Rightarrow Nous pouvons négliger $[OH^-]$ devant $[H_3O^+]$ Si : $[H_3O^+] \geq 10 [OH^-] \dots\dots\dots (6)$

Injectons (4) dans (6) :

$$[H_3O^+] \geq 10 \frac{Ke}{[H_3O^+]} \Rightarrow [H_3O^+] \geq 10^{-6.5} \text{ ou } pH \leq 6.5$$

Avec cette approximation, la relation (5) devient :

$$C_1 + C_2 = [H_3O^+]_{\acute{e}q} \Rightarrow pH = -\log [H_3O^+] = -\log (C_1 + C_2) \text{ Si : } pH \leq 6.5$$

- Si l'approximation n'est pas vérifiée, c'est-à-dire :
 $[H_3O^+] < 10 [OH^-]$ ou $pH > 6.5$
 \Rightarrow Nous ne pouvons pas négliger $[OH^-]$ devant $[H_3O^+]$

Équation (5) $\Rightarrow C_1 + C_2 + [OH^-]_{\acute{e}q} = [H_3O^+]_{\acute{e}q}$

Injectons (4) dans (5) :

$$C_1 + C_2 + \frac{Ke}{[H_3O^+]_{\acute{e}q}} = [H_3O^+]_{\acute{e}q}$$

Multiplions cette expression par $[H_3O^+]_{\acute{e}q}$

$$[H_3O^+]_{\acute{e}q}^2 - (C_1 + C_2)[H_3O^+]_{\acute{e}q} - Ke = 0$$

$$\Rightarrow [H_3O^+]_{\acute{e}q} = \frac{(C_1 + C_2) + \sqrt{(C_1 + C_2)^2 + 4 \times Ke}}{2}$$

$$pH = -\log [H_3O^+]_{\acute{e}q} = -\log \left(\frac{(C_1 + C_2) + \sqrt{(C_1 + C_2)^2 + 4 \times Ke}}{2} \right) \quad \text{Si : } pH > 6.5$$

8. pH du mélange de deux bases fortes

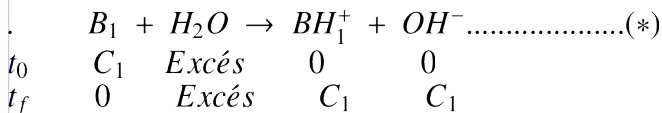


Méthode : Mélange de deux bases fortes

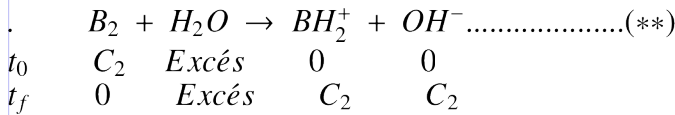
1- Réactions chimiques :

soit un mélange deux bases fortes B_1 et B_2 , elles sont **complètement** protonées dans l'eau.

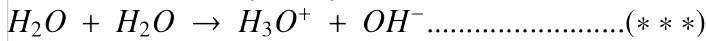
Réaction de dissociation de B_1 :



Réaction de dissociation de B_2 :



La réaction d'autoprotolyse de l'eau s'écrit :



2- Les ions présents en solution sont : BH_1^+ , BH_2^+ , H_3O^+ , OH^- .

3- Équations mathématiques :

il y a donc quatre inconnues : $[H_3O^+]_{\acute{e}q}$, $[OH^-]_{\acute{e}q}$, $[BH_1^+]_{\acute{e}q}$, $[BH_2^+]_{\acute{e}q}$, ce qui nécessite quatre équations :

- Bilan de matière (**BM**) :

$$C_1 = [B_1]_{\acute{e}q} + [BH_1^+]_{\acute{e}q} = [BH_1^+]_{\acute{e}q} \dots\dots\dots (1) \quad (B_1 \text{ base forte} \Rightarrow [B_1]_{\acute{e}q} = 0)$$

$$C_2 = [B_2]_{\acute{e}q} + [BH_2^+]_{\acute{e}q} = [BH_2^+]_{\acute{e}q} \dots\dots\dots (2) \quad (B_2 \text{ base forte} \Rightarrow [B_2]_{\acute{e}q} = 0)$$
- Bilan d'électroneutralité (**EN**) :

$$[BH_1^+]_{\acute{e}q} + [BH_2^+]_{\acute{e}q} + [H_3O^+]_{\acute{e}q} = [OH^-]_{\acute{e}q} \dots\dots\dots (3)$$
- Le produit ionique de l'eau (**Ke**) : $Ke = [H_3O^+]_{\acute{e}q} [OH^-]_{\acute{e}q} \dots\dots\dots (4)$

Injectons (1) et (2) dans (3) : $C_1 + C_2 + [H_3O^+]_{\acute{e}q} = [OH^-]_{\acute{e}q} \dots\dots\dots (5)$

4- Approximations :

- Milieu basique $\Rightarrow [OH^-] \gg [H_3O^+]$

\Rightarrow Nous pouvons négliger $[H_3O^+]$ devant $[OH^-]$ Si : $[OH^-] \geq 10 [H_3O^+]$ (6)

Injectons (4) dans (6) :

$$\frac{Ke}{[H_3O^+]} \geq 10 [H_3O^+] \Rightarrow [H_3O^+] \leq 10^{-7.5} \text{ ou } pH \geq 7.5$$

Avec cette approximation, la relation (5) devient :

$$C_1 + C_2 = [OH^-]_{\acute{e}q} = \frac{Ke}{[H_3O^+]_{\acute{e}q}} \Rightarrow [H_3O^+]_{\acute{e}q} = \frac{Ke}{C_1 + C_2}$$

$$\Rightarrow pH = pKe + \log(C_1 + C_2) \quad \text{si : } pH \geq 7.5$$

- Si l'approximation n'est pas vérifiée, c'est-à-dire :
- $[H_3O^+] > 10 [OH^-]$ ou $pH < 7.5$

\Rightarrow Nous ne pouvons pas négliger $[H_3O^+]$ devant $[OH^-]$

Équation (5) $\Rightarrow [OH^-]_{\acute{e}q} = [H_3O^+]_{\acute{e}q} + C_1 + C_2$

Injectons (4) dans (5) :

$$\Rightarrow \frac{Ke}{[H_3O^+]_{\acute{e}q}} = [H_3O^+]_{\acute{e}q} + C_0$$

Multiplions cette expression par $[H_3O^+]_{\acute{e}q}$

$$[H_3O^+]_{\acute{e}q}^2 + (C_1 + C_2) [H_3O^+]_{\acute{e}q} - Ke = 0$$

$$\Rightarrow [H_3O^+]_{\acute{e}q} = \frac{-(C_1 + C_2) + \sqrt{(C_1 + C_2)^2 + 4 \times Ke}}{2}$$

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

Si : $pH < 7.5$

9. pH du mélange de deux acide faibles

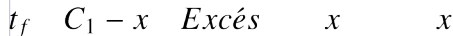
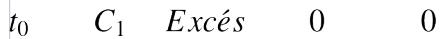
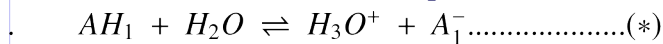


Méthode : pH du mélange de deux acide faibles

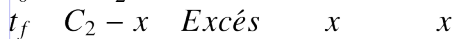
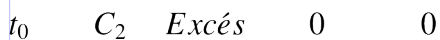
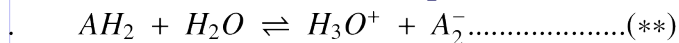
1- Réactions chimiques :

Soit un mélange de deux acides faibles AH_1 et AH_2 , ils sont **partiellement** dissociés dans l'eau :

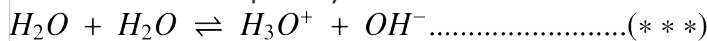
Réaction de dissociation de AH_1 :



Réaction de dissociation de AH_2 :



La réaction d'autoprotolyse de l'eau s'écrit :



2- Les ions présents en solution sont : A_1^- , A_2^- , H_3O^+ , OH^- , AH_1 , AH_2 .

3- Équations mathématiques :

il y a donc six inconnues : $[H_3O^+]_{\text{éq}}$, $[OH^-]_{\text{éq}}$, $[A_1^-]_{\text{éq}}$, $[A_2^-]_{\text{éq}}$, $[AH_1]_{\text{éq}}$, $[AH_2]_{\text{éq}}$, ce qui nécessite six équations :

- Bilan de matière (**BM**) :

$$C_1 = [AH_1]_{\text{éq}} + [A_1^-]_{\text{éq}} \dots\dots\dots (1)$$

$$C_2 = [AH_2]_{\text{éq}} + [A_2^-]_{\text{éq}} \dots\dots\dots (2)$$

- Bilan d'électroneutralité (**EN**) :

$$[A_1^-]_{\text{éq}} + [A_2^-]_{\text{éq}} + [OH^-]_{\text{éq}} = [H_3O^+]_{\text{éq}} \dots\dots\dots (3)$$

- Le produit ionique de l'eau (**Ke**) : $Ke = [H_3O^+]_{\text{éq}} [OH^-]_{\text{éq}} \dots\dots\dots (4)$

- La constante d'acidité (**K_{a1}**) du couple (AH_1/A_1^-) :

$$K_{a1} = \frac{[H_3O^+]_{\text{éq}} [A_1^-]_{\text{éq}}}{[AH_1]_{\text{éq}}} \dots\dots\dots (5)$$

- La constante d'acidité (**K_{a2}**) du couple (AH_2/A_2^-) :

$$K_{a2} = \frac{[H_3O^+]_{\text{éq}} [A_2^-]_{\text{éq}}}{[AH_2]_{\text{éq}}} \dots\dots\dots (6)$$

4- Approximations :

- **1^{ère} approximation :**

Milieu acide $\Rightarrow [H_3O^+] \gg [OH^-]$

\Rightarrow Nous pouvons négliger $[OH^-]$ devant $[H_3O^+]$ Si : $[H_3O^+] \geq 10[OH^-] \dots\dots\dots (7)$

Injectons (4) dans (7) :

$$[H_3O^+] \geq 10 \frac{Ke}{[H_3O^+]} \Rightarrow [H_3O^+] \geq 10^{-6.5} \text{ ou } pH \leq 6.5$$

Avec cette approximation, la relation (3) devient :

$$[A_1^-]_{\text{éq}} + [A_2^-]_{\text{éq}} = [H_3O^+]_{\text{éq}} \dots\dots\dots (8)$$

• **2^{ème} approximation :**

AH_1 et AH_2 sont des acides faibles \Rightarrow peu dissociés $\Rightarrow \begin{cases} [AH_1] \ggg [A_1^-] \\ [AH_2] \ggg [A_2^-] \end{cases}$

\Rightarrow Nous pouvons négliger $[A_1^-]$ et $[A_2^-]$ devant $[AH_1]$ et $[AH_2]$ respectivement

Si : $\begin{cases} [AH_1] \geq 10 [A_1^-] & \dots\dots\dots (9) \\ [AH_2] \geq 10 [A_2^-] & \dots\dots\dots (10) \end{cases}$

Injectons (5) et (6) dans (9) et (10) respectivement :

$\Rightarrow \begin{cases} pH \leq pK_{a1} - 1 \\ pH \leq pK_{a2} - 1 \end{cases}$

Avec cette approximation, les relations (1) et (2) deviennent :

(1) $\Rightarrow C_1 = [AH_1] \dots\dots\dots (11)$

(2) $\Rightarrow C_2 = [AH_2] \dots\dots\dots (12)$

1^{ère} approx + 2^{ème} approx :

La relation (4) devient :

(4) $\Rightarrow [A_1^-]_{\text{éq}} + [A_2^-]_{\text{éq}} = [H_3O^+]_{\text{éq}} \Rightarrow \frac{Ka_1 [AH_1]}{[H_3O^+]} + \frac{Ka_2 [AH_2]}{[H_3O^+]} = [H_3O^+] \dots\dots\dots (13)$

Remplaçons (11) et (12) dans (13) :

$\frac{Ka_1 C_1}{[H_3O^+]} + \frac{Ka_2 C_2}{[H_3O^+]} = [H_3O^+] \Rightarrow [H_3O^+]^2 = \sqrt{Ka_1 C_1 + Ka_2 C_2}$

$\Rightarrow pH = \frac{1}{2} [(pKa_1 + pKa_2) - (\log C_1 + \log C_2)]$

si : $pH \leq 6.5$, $pH \leq pK_{a1} - 1$; $pH \leq pK_{a2} - 1$

10. pH du mélange de deux bases faibles

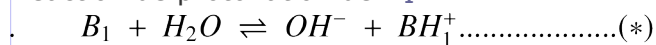


Méthode

1- Réactions chimiques :

Soit un mélange de deux acides faibles **B₁** et **B₂**, ils sont **partiellement** protonnés dans l'eau :

Réaction de protonation de **B₁** :



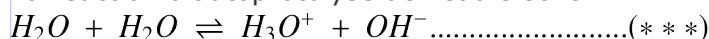
t_0	C_1	Excés	0	0
t_f	$C_1 - x$	Excés	x	x

Réaction de protonation de **B₂** :



t_0	C_2	Excés	0	0
t_f	$C_2 - x$	Excés	x	x

La réaction d'autoprotolyse de l'eau s'écrit :



2- Les ions présents en solution sont : **B₁**, **B₂**, **H₃O⁺**, **OH⁻**, **BH₁⁺**, **BH₂⁺**.

3- Équations mathématiques :

Il y a donc six inconnues : $[H_3O^+]_{\text{éq}}$, $[OH^-]_{\text{éq}}$, $[B_1]_{\text{éq}}$, $[B_2]_{\text{éq}}$, $[BH_1^+]_{\text{éq}}$, $[BH_2^+]_{\text{éq}}$, ce qui nécessite six équations :

- Bilan de matière (**BM**) :

$$C_1 = [B_1]_{\text{éq}} + [BH_1^+]_{\text{éq}} \dots\dots\dots (1)$$

$$C_2 = [B_2]_{\text{éq}} + [BH_2^+]_{\text{éq}} \dots\dots\dots (2)$$

- Bilan d'électroneutralité (**EN**) :

$$[BH_1^+]_{\text{éq}} + [BH_2^+]_{\text{éq}} + [H_3O^+]_{\text{éq}} = [OH^-]_{\text{éq}} \dots\dots\dots (3)$$

- Le produit ionique de l'eau (**Ke**) : $Ke = [H_3O^+]_{\text{éq}} [OH^-]_{\text{éq}} \dots\dots\dots (4)$

- La constante d'acidité (**K_{a1}**) du couple (BH₁⁺/B₁) :

$$K_{a1} = \frac{[H_3O^+]_{\text{éq}} [B_1]_{\text{éq}}}{[BH_1^+]_{\text{éq}}} \dots\dots\dots (5)$$

- La constante d'acidité (**K_{a2}**) du couple (BH₂⁺/B₂) :

$$K_{a2} = \frac{[H_3O^+]_{\text{éq}} [B_2]_{\text{éq}}}{[BH_2^+]_{\text{éq}}} \dots\dots\dots (6)$$

4- Approximations :

- **1^{ère} approximation :**

Milieu basique $\Rightarrow [OH^-] \gg [H_3O^+]$

\Rightarrow Nous pouvons négliger $[H_3O^+]$ devant $[OH^-]$ Si : $[OH^-] \geq 10 [H_3O^+]$ (7)

Injectons (4) dans (7) :

$$\frac{Ke}{[H_3O^+]} \geq 10 [H_3O^+] \Rightarrow [H_3O^+] \leq 10^{-7.5} \text{ ou } pH \geq 7.5$$

Avec cette approximation, la relation (3) devient :

$$[BH_1^+]_{\text{éq}} + [BH_2^+]_{\text{éq}} = [OH^-]_{\text{éq}} \dots\dots\dots (8)$$

- **2^{ème} approximation :**

$$B_1 \text{ et } B_2 \text{ sont des bases faibles} \Rightarrow \text{peu protonées} \Rightarrow \begin{cases} [B_1] \gg [BH_1^+] \\ [B_2] \gg [BH_2^+] \end{cases}$$

\Rightarrow Nous pouvons négliger $[BH_1^+]$ et $[BH_2^+]$ devant $[B_1]$ et $[B_2]$ respectivement

$$\text{Si : } \begin{cases} [B_1] \geq 10 [BH_1^+] & \dots\dots\dots (9) \\ [B_2] \geq 10 [BH_2^+] & \dots\dots\dots (10) \end{cases}$$

Injectons (5) et (6) dans (9) et (10) respectivement :

$$\Rightarrow \begin{cases} pH \geq pK_{a1} + 1 \\ pH \geq pK_{a2} + 1 \end{cases}$$

Avec cette approximation, les relations (1) et (2) deviennent :

$$(1) \Rightarrow C_1 = [B_1] \dots\dots\dots (11)$$

$$(2) \Rightarrow C_2 = [B_2] \dots\dots\dots (12)$$

1^{ère} approx + 2^{ème} approx :

La relation (8) devient :

$$[BH_1^+] + [BH_2^+] = [OH^-] \Rightarrow \frac{[H_3O^+]_{\text{éq}} [B_1]_{\text{éq}}}{K_{a1}} + \frac{[H_3O^+]_{\text{éq}} [B_2]_{\text{éq}}}{K_{a2}} = \frac{Ke}{[H_3O^+]_{\text{éq}}} \dots\dots\dots (13)$$

Remplaçons (11) et (12) dans (13) :

$$\Rightarrow [H_3O^+]_{\text{éq}}^2 = \frac{Ke}{\left[\frac{C_1}{K_{a1}} + \frac{C_2}{K_{a2}} \right]} = \frac{Ke}{\left[\frac{K_{a2}C_1 + K_{a1}C_2}{K_{a1}K_{a2}} \right]} = \frac{Ke K_{a1} K_{a2}}{K_{a2}C_1 + K_{a1}C_2}$$

$$\Rightarrow pH = \frac{1}{2} [pK_e + pK_{a1} + pK_{a2} + \log(K_{a2}C_1 + K_{a1}C_2)]$$

si : $pH \geq 7.5$, $pH \geq pK_{a1} + 1$; $pH \geq pK_{a2} + 1$

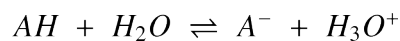
11. pH du mélange d'acide faible et sa base conjuguée



Méthode : pH du mélange d'acide faible et sa base conjuguée

Soit un mélange contenant un acide faible **AH** de concentration C_{AH} et de sa base conjuguée **A⁻** de concentration C_{A^-} .

La réaction chimique qui exprime ce mélange est :



La constante d'équilibre de cette réaction est donnée par la relation :

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

Le logarithme décimal de K_a nous conduit à la relation de *Henderson – Hasselbach* :

$$-\log K_a = -\log \left(\frac{[Base][H_3O^+]}{[Acide]} \right)$$

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

12. pH de polyacides et polybases



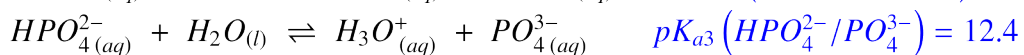
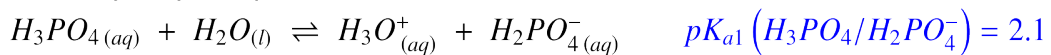
Définition : pH de polyacides

- Un polyacide est une espèce chimique qui est capable de libérer plusieurs protons **H⁺** par molécule.



Exemple : polyacides

- L'acide phosphorique **H₃PO₄** est un triacide avec 3 fonctions acides faibles :



On constate que la première acidité est plus forte que la seconde ($pK_{a1} < pK_{a2}$), elle même supérieure à la troisième ($pK_{a1} < pK_{a3}$).

- Approximation** :

Nous pouvons négliger la deuxième et la troisième acidité devant la première si :

$$\Rightarrow |\Delta pK_a| = |pK_{a1} - pK_{a2}| \geq 2 \quad \text{ou} \quad K_{a1} \geq 10^2 K_{a2}$$

Application Numérique $\Rightarrow |pK_{a1} - pK_{a2}| = |2.1 - 7.2| = 5.1 > 2$ (Vérfiée)

D'après la réaction bilan (3) : $[A^{2-}]_{\acute{e}q} = [H_2A]_{\acute{e}q}$

L'équation (*) devient : $K_{a1} \times K_{a2} = [H_3O^+]_{\acute{e}q}^2$

$$HA^- \text{ est un ampholyte} \implies pH = \frac{1}{2}(pK_{a1} + pK_{a2})$$



Remarque

- Le pH d'une solution d'ampholyte est indépendant de la concentration.

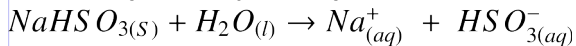


Exemple : pH d'ampholytes

Soit une solution du bisulfite de sodium $NaHSO_3$ (électrolyte fort) de concentration $C_0 = 0.1$ M.

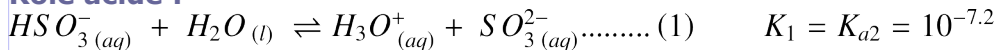
$pK_{a1} (H_2SO_3/HSO_3^-) = 1.76$; $pK_{a2} (HSO_3^-/SO_3^{2-}) = 7.2$

$NaHSO_3$ (électrolyte fort) \implies *Totalement dissocié dans l'eau*

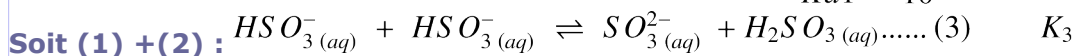
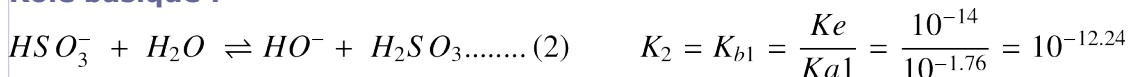


HSO_3^- est un ampholyte \rightarrow Les différentes réactions possibles après la dissociation du $NaHSO_3$ dans l'eau sont :

Rôle acide :



Rôle basique :



avec :

$$K_3 = \frac{[SO_3^{2-}][H_2SO_3]}{[HSO_3^-]^2} = \frac{[SO_3^{2-}][H_3O^+]}{[HSO_3^-]} \times \frac{[H_2SO_3]}{[HSO_3^-][H_3O^+]} = \frac{K_{a2}}{K_{a1}} = 10^{-5.44}$$

On remarque que : $K_3 > K_2 > K_1 \rightarrow$ **La troisième réaction est favorable.**

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

Application Numérique : $\implies pH = \frac{1}{2}(1.76 + 7.2) = 4.48 \rightarrow$ Le pH est indépendant de concentration initiale.

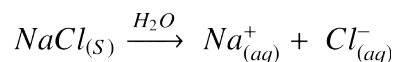
14. pH des solutions salines



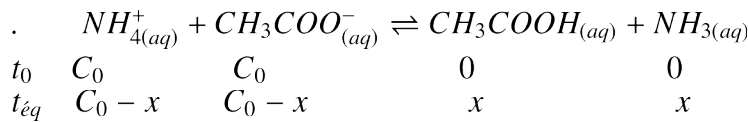
Méthode : Sel d'acide fort et de base forte

Le solution d'un sel d'acide fort et de base forte est neutre

Exemple :



Na^+ et Cl^- ne présentent aucun caractère acido-basique \implies La solution est neutre
pH = 7



Nous avons : $K_{a1} \times K_{a2} = \frac{[H_3O^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} \times \frac{[H_3O^+][NH_3]}{[NH_4^+]} \dots\dots\dots(*)$

D'après la réaction bilan :

$$[CH_3COOH]_{\acute{e}q} = [NH_3]_{\acute{e}q} = x \quad \text{et} \quad [NH_4^+]_{\acute{e}q} = [CH_3COO^-]_{\acute{e}q} = C_0 - x$$

L'équation (*) devient : $K_{a1} \times K_{a2} = [H_3O^+]_{\acute{e}q}^2$

$$\text{Sel d'acide faible et de base faible} \implies pH = \frac{1}{2} (pK_{a1} + pK_{a2})$$

Application Numérique : $\implies pH = \frac{1}{2} (9.2 + 4.8) = 7.5 \rightarrow$ Le pH est indépendant de concentration initiale.

E. Solutions tampons

1. Notion du tampon



Définition : Solution Tampon

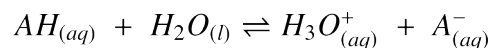
Une solution tampon est un mélange constitué d'un acide faible et de sa base conjuguée en quantité égales ou proches, et dont le pH varie faiblement :

- Soit par ajout modéré d'acide fort ou de base forte.
- Soit par dilution modérée.



Méthode : pH d'une solution tampon

Un solution tampon est constituée d'un mélange d'acide faible AH et de sa base conjuguée A⁻. l'équilibre est le suivant :



La constante d'acidité **K_a** du couple **AH/A⁻** est définit par : $K_a = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[AH]}$

Le logarithme décimal de **K_a** nous conduit à la relation de **Henderson-Hasselbach** :

$$\begin{aligned}
 -\log K_a &= -\log \left(\frac{[A^-][H_3O^+]}{[AH]} \right) \\
 \implies pH &= pK_a + \log \frac{[A^-]}{[AH]} = pK_a + \log \frac{C_{A^-}}{C_{AH}}
 \end{aligned}$$

- La zone tampon est comprise dans le domaine :

$$pK_a - 1 < pH < pK_a + 1 \quad \text{ou} \quad 0.1 < \frac{[A^-]}{[AH]} < 10$$

⇒ Dans ce domaine, le pH de la solution tampon varie peu par l'ajout d'un acide fort ou de base forte ou par faible dilution.

2. Réalisation d'un tampon



Méthode : Méthodes de préparation de solution tampon

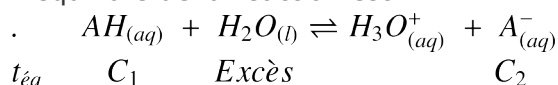
Il existe trois méthodes pour préparer une solution tampon :

- **1^{ère} méthode : Mélange de l'acide faible et de la base conjuguée**

Soit :

AH : Acide faible de concentration **C₁** dans le mélange ; **A⁻** : base conjuguée de concentration **C₂** dans le mélange.

L'équilibre de la réaction est :



Le pH de la solution est donné par la relation suivante :

$$\Rightarrow pH = pK_a + \log \frac{[A^-]}{[AH]} = pK_a + \log \frac{C_2}{C_1} \quad \text{avec : } pK_a - 1 < pH < pK_a + 1$$

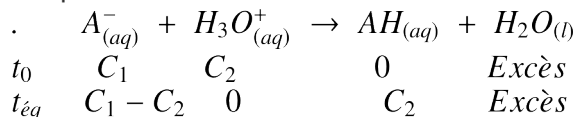
- **2^{ème} méthode : Ajout d'acide fort à la base conjuguée du couple**

Soit :

A⁻ : base conjuguée de concentration **C₁** dans le mélange ; **H₃O⁺** : acide fort de concentration **C₂** dans le mélange.

Avec : C₁ > C₂

L'équilibre de la réaction est le suivant :



Le pH de la solution est donné par la relation suivante :

$$\Rightarrow pH = pK_a + \log \frac{[A^-]}{[AH]} = pK_a + \log \frac{C_1 - C_2}{C_2} \quad \text{avec : } pK_a - 1 < pH < pK_a + 1$$

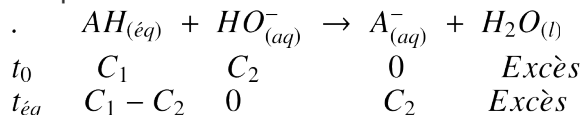
- **3^{ème} méthode : Ajout de base forte à l'acide faible du couple**

Soit :

AH : Acide faible de concentration **C₁** dans le mélange ; **OH⁻** : base forte de concentration **C₂** dans le mélange.

Avec : C₁ > C₂

L'équilibre de la réaction est le suivant :



Le pH de la solution est donné par la relation suivante :

$$\Rightarrow pH = pK_a + \log \frac{[A^-]}{[AH]} = pK_a + \log \frac{C_2}{C_1 - C_2} \quad \text{avec : } pK_a - 1 < pH < pK_a + 1$$

3. Pouvoir tampon



Définition : Pouvoir tampon

Le pouvoir tampon, noté β , a été introduit par Van Slyke en 1922. On le définit comme le nombre de moles d'acide ou de base forte à ajouter à 1 L de solution tampon pour faire varier le pH d'une unité.

$$\beta = \left| -\frac{dC_A}{dpH} \right| = \frac{dC_B}{dpH}$$

Avec :

β : Pouvoir tampon de solution en mol/L.

dC_A : Variation de concentration d'acide fort ajouté au solution tampon.

dC_B : Variation de concentration d'acide fort ajoutée au solution tampon.

dpH : Variation de pH de solution tampon.

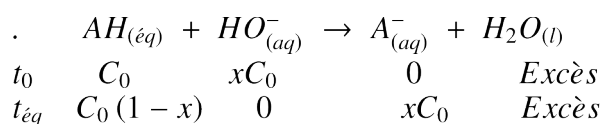


Méthode : Détermination du pouvoir tampon d'une solution

Pour préparer une solution tampon, nous mélangeons un acide faible AH de concentration C_0 et une base forte OH^- de concentration $x C_0$.

Avec : $0 < x < 1$

- L'équilibre de la réaction est le suivant :



Le pH de la solution est donné par la relation suivante :

$$\Rightarrow pH = pK_a + \log \frac{[A^-]}{[AH]} = pK_a + \log \frac{x}{(1-x)}$$

Le pouvoir tampon de solution est :

$$\beta = \frac{dC_B}{dpH} = \frac{dC_{OH^-}}{dpH} \dots\dots\dots (*)$$

Multiplions le numérateur et le dénominateur par dx :

$$(*) \Rightarrow \beta = \frac{dx}{dpH} \times \frac{dC_{OH^-}}{dx}$$

Nous avons :

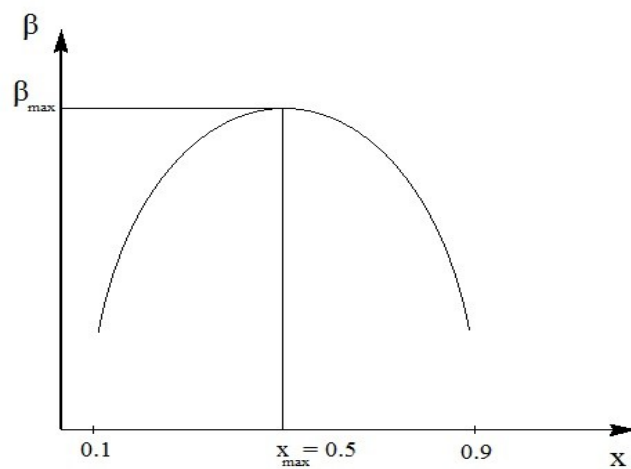
$$C_{OH^-} = x C_0 \Rightarrow \frac{dC_{OH^-}}{dx} = C_0 \dots\dots\dots (1)$$

$$\begin{aligned} \text{et : } pH &= pK_a + \log \frac{x}{(1-x)} \implies dpH = d \left[pK_a + \log \frac{x}{(1-x)} \right] \\ \implies dpH &= \frac{1}{\ln 10} d \left[\ln \frac{x}{1-x} \right] \implies dpH = \frac{1}{\ln 10} d [\ln x - \ln(1-x)] \\ \implies dpH &= \frac{1}{\ln 10} \left[\frac{dx}{x} + \frac{dx}{1-x} \right] \implies \frac{dx}{dpH} = 2.3x(1-x) \dots \dots \dots (2) \end{aligned}$$

Injectons (1) et (2) dans (*) :

$$\begin{aligned} \beta &= \frac{dx}{dpH} \times \frac{dC_{OH^-}}{dx} = 2.3xC_0(1-x) \\ \implies \beta &= 2.3xC_0(1-x) \quad \text{avec : } 0 < x < 1 \end{aligned}$$

La courbe représentative d'une fonction polynôme du second degré d'équation $\beta = 2.3xC_0(1-x)$ est une parabole.



Les coordonnées du sommet de la parabole correspondent au :

$$\frac{d\beta}{dx} = 0 \implies 2.3C_0 - 4.6xC_0 = 0 \implies x_{max} = 0.5$$

$$\beta_{max} = 2.3x_{max}C_0(1-x_{max}) \implies \beta_{max} = \frac{2.3}{4}C_0$$

Remplaçons x_{max} dans la relation :

$$pH = pK_a + \log \frac{x_{max}}{(1-x_{max})} \implies pH = pK_a$$

\implies *Le pouvoir tampon est maximal à $pH = pK_a$ ou $[AH] = [A^-]$*

F. QCM

Q1

Selon la théorie de Bronsted-Lowry, une base est une espèce chimique susceptible de

- Céder un proton H^+
- Céder un groupement hydroxyde OH^-
- Fixer un proton H^+

Q2

La valeur de pK_a d'un couple acido basique (AH/A^-) exprime

- La force de l'acide AH
- La force de la base A^-
- L'acidité ou la basicité de la solution.

Q3

A 25°C , le pH d'une solution acide vaut 2. Que vaut la concentration en ions OH^- ?

- 10^{-2} M
- 10^{+12} M
- 10^{-12} M

Q4

Soit les couples $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ ($pK_a = 9.2$) et $\text{HCOOH}/\text{HCOO}^-$ ($pK_a = 3.8$)

- L'acide NH_4^+ est plus fort que HCOOH
La base HCOO^- est plus forte que NH_3
- L'acide HCOOH est plus fort que NH_4^+
La base NH_3 est plus forte que HCOO^-

Q9

Dans une solution acide, les ions H_3O^+ sont ultra - majoritaire si

$[H_3O^+] \leq 10[OH^-]$

$[H_3O^+] \geq 10[OH^-]$

$[H_3O^+] < 10[OH^-]$

Q10

Une base faible **B** est peu protonée si

$[B] < 10[BH^+]$

$[B] \geq 10[BH^+]$

$[B] \leq 10[BH^+]$

Q11

Le pH d'une solution d'**acide faible** est donné par la relation

$pH = \frac{1}{2}(pK_a - \log C_0) \quad \text{si : } pH \leq 6.5 ; pH \leq pK_a - 1$

$pH = \frac{1}{2}(pK_a + \log C_0) \quad \text{si : } pH \leq 6.5 ; pH \leq pK_a - 1$

$pH = -\log\left(\frac{-K_a + \sqrt{K_a^2 + 4 \times K_a C_0}}{2}\right) \quad \text{Si : } pH \leq 6.5$

Q12

Le pH d'une **base forte** est exprimé par la relation

$pH = \frac{1}{2}(pK_e + \log C_0) \quad \text{si : } pH \geq 7.5$

$pH = pK_e + \log C_0 \quad \text{si : } pH \geq 7.5$

$pH = -\log\left(\frac{-C_0 + \sqrt{C_0^2 + 4 \times K_e}}{2}\right) \quad \text{Si : } pH < 7.5$

Q13

Le pH d'une base faible est

$pH = \frac{1}{2} (pK_e + pK_a + \log C_0)$ si : $pH \geq 7.5$ et $pH \geq pK_a + 1$

$pH = \frac{1}{2} (pK_e + pK_a - \log C_0)$ si : $pH \geq 7.5$ et $pH \geq pK_a - 1$

$pH = -\log \left(\frac{K_e + \sqrt{K_e^2 + 4 \times K_a K_e C_0}}{2C_0} \right)$ si : $pH \geq 7.5$

Q14

Le pH du mélange d'acide faible **AH** et sa base conjuguée **A⁻** est

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

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

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

Q15

Le relation du pH d'un ampholyte est

$pH = (pK_{a1} + pK_{a2})$

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

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

Q16

La zone tampon est comprise dans le domaine

$pK_a - 1 < pH < pK_a + 1$

$0.1 < \frac{[A^-]}{[AH]} < 10$

$pK_a - 1 \leq pH \leq pK_a + 1$

Q17

Le pouvoir tampon est donné par la relation

$$\square \quad \beta = \left| -\frac{dC_A}{dpH} \right| = \frac{dC_B}{dpH} = 2.3C_0(1-x)$$

$$\square \quad \beta = \left| -\frac{dC_A}{dpH} \right| = \frac{dC_B}{dpH} = 2.3xC_0(1-x)$$

$$\square \quad \beta = \left| -\frac{dC_A}{dpH} \right| = \frac{dC_B}{dpH} = 2.3xC_0(x-1)$$

G. Exercices d'application

Exercice 1 :

On dispose deux solutions aqueuses S_1 et S_2 d'acide fluorhydrique **HF** de concentrations molaires apportées respectives $C_1 = 0.1 \text{ M}$ et $C_2 = 0.01 \text{ M}$.

Donnée : $pK_a (\text{HF}/\text{F}^-) = 3.2$

Questions

- Écrire la réaction de dissociation de l'acide fluorhydrique dans l'eau.
- Tracer le diagramme de prédominance du couple acido-basique HF/F⁻.
- Calculer le pH de chaque solution.

Exercice 2 :

On possède une solution d'aniline $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ de concentration $0,5 \text{ M}$ et de volume $V = 500 \text{ mL}$. On prélève 250 mL de cette solution que l'on ajoute à 250 mL d'eau.

Donnée : $pK_a (\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+ / \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2) = 4.62$

Questions

- Écrire l'équation de la réaction de protonation de l'aniline dans l'eau.
- Calculer la concentration molaire de la nouvelle solution.
- Déduire le pH de la nouvelle solution.
- Calculer la molarité de toutes les espèces en solution à l'équilibre.

Exercice 3

I. On dispose d'une solution commerciale d'acide phosphorique (H_3PO_4). On peut lire sur l'étiquette les indications suivantes : 85% en masse d'acide ; $d = 1.7$; $M(\text{H}_3\text{PO}_4) = 98 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Données : $pK_{a1} (\text{H}_3\text{PO}_4 / \text{H}_2\text{PO}_4^-) = 2.1$; $pK_{a2} (\text{H}_2\text{PO}_4^- / \text{HPO}_4^{2-}) = 7,2$; $pK_{a3} (\text{HPO}_4^{2-} / \text{PO}_4^{3-}) = 12,4$

Questions

- Quelle est la masse m_1 d'acide pur contenue dans un litre de solution commerciale ?
 - Calculer le titre pondéral, la concentration molaire, la normalité et la molalité de la solution commerciale.
- II. On veut préparer une solution (S_1) d'acide phosphorique (H_3PO_4) d'un volume $V_1 = 100 \text{ mL}$ et d'une concentration $C_1 = 0.1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$, à partir de la solution commerciale.
- Écrire la réaction de dissociation de l'acide phosphorique dans l'eau.

d- Calculer le volume de la solution commerciale, qu'il faut prélever pour préparer (S_1).

e- Calculer le pH de la solution (S_1) en justifiant les approximations utilisées.

Exercice 4 :

L'acide propanoïque (noté **AH**) est un conservateur (E280) utilisé dans des aliments industriels. On prépare une solution (S) par dissolution de 0,75 mole de l'acide propanoïque dans 1 litre d'eau. Après homogénéisation, le pH de la solution mesuré vaut 2,5.

Questions

a- Écrire l'équation de la réaction de l'acide propanoïque avec l'eau.

b- Calculer les concentrations de toutes les espèces chimiques en solution.

c- Calculer la constante d'acidité K_a du couple AH/A^- et son pK_a .

d- Le pK_a du couple $HCOOH/HCOO^-$ vaut 3,75. L'acide propanoïque est-il un acide plus faible ou plus fort que l'acide formique ($HCOOH$) ?

On mélange 10 mL de solution de l'acide propanoïque de concentration $C_0 = 0.75 \text{ mol.L}^{-1}$ à un volume V_a d'hydroxyde de sodium ($NaOH$) de concentration molaire égale à 0.1 mol.L^{-1} .

e- Écrire l'équation bilan de la réaction.

f- Quel est le volume V_a nécessaire pour réaliser une solution tampon dont le pH est égal au pK_a du couple AH/A^- ?

Exercice 5 :

On dissout dans 400 mL d'eau une masse m_1 de méthylamine CH_3NH_2 et m_2 de chlorure de méthylammonium ($CH_3NH_3^+, Cl^-$), puis on complète le volume à 500 mL avec de l'eau. Le pH de la solution obtenue est égal à 10 et sa concentration totale est $C = 0.6 \text{ M}$.

Données :

$pK_a (CH_3NH_3^+/CH_3NH_2) = 10,6$; $M (CH_3NH_2) = 24 \text{ g mol}^{-1}$; $M (CH_3NH_3Cl) = 60,5 \text{ g mol}^{-1}$

Questions

1- Calculer les masses m_1 et m_2 .

2- Quelle est la nouvelle valeur du pH si l'on ajoute dans cette solution :

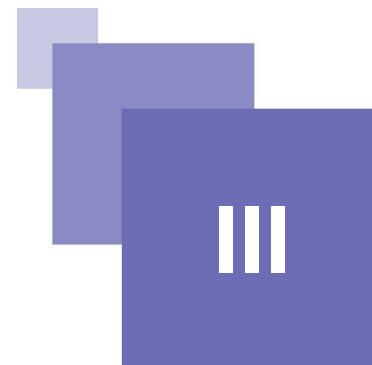
a- Soit $3,0 \cdot 10^{-2}$ mole d'acide chlorhydrique ?

b- Soit $3,0 \cdot 10^{-2}$ mole de soude ?

"Sous forme de solutions concentrées, de telle sorte que la variation du volume peut être considérée comme négligeable".

3- Quelle est la concentration molaire d'une solution de méthylamine si, pour obtenir le pH de 10.6, il faut ajouter à 50 mL de cette solution 25 mL d'acide chlorhydrique 0,1 M ?

Équilibres de précipitation



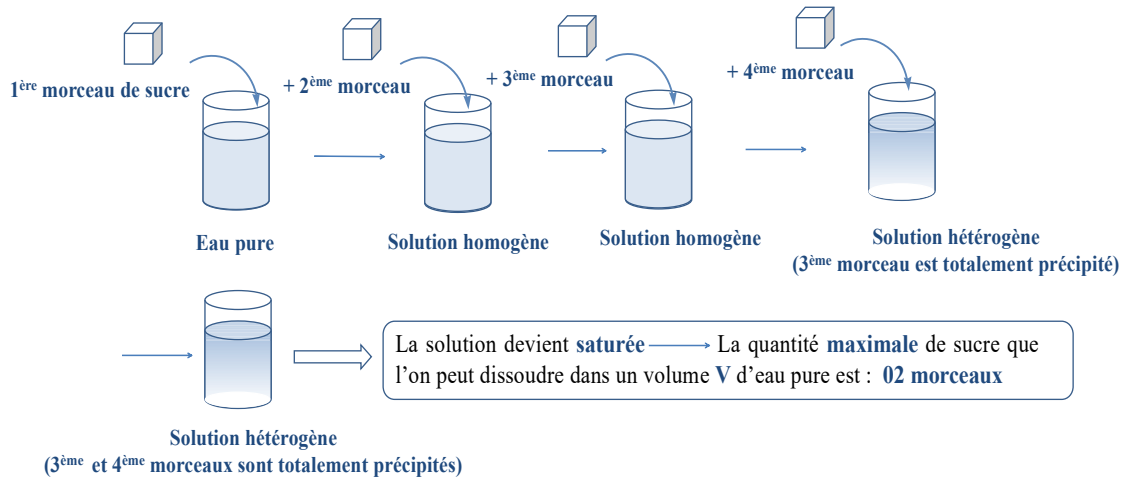
Généralités sur la solubilité	64
Facteurs influençant sur la solubilité	69
Solubilité compétitive	73
QCM	75
Exercices d'application	77

- Savoir calculer la solubilité, le produit de solubilité d'un sel peu soluble dans l'eau.
- Connaître les conditions de précipitation d'un sel peu soluble.
- Comprendre les facteurs influençant sur la valeur de solubilité d'un sel peu soluble.

A. Généralités sur la solubilité

1. La solubilité

Expérience



Définition : La solubilité

La **quantité maximale** d'un soluté " en mol ou en gramme" que l'on peut dissoudre dans 1L de solvant à une température donnée est appelée **solubilité**, notées.

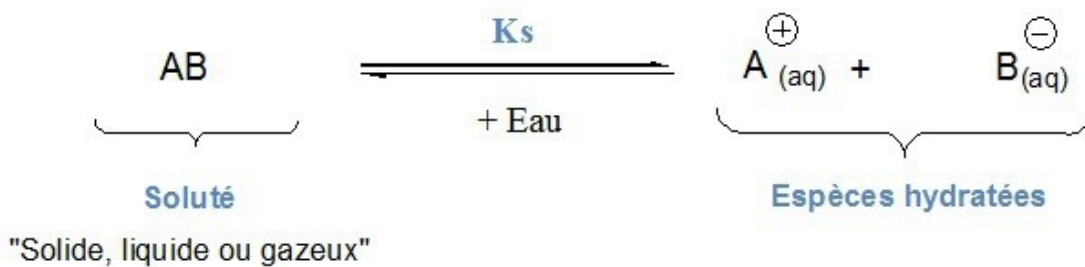
Elle s'exprime en : **mol/L** (ou **g/L**)

2. Constante de solubilité K_s



Définition : Constante de solubilité K_s

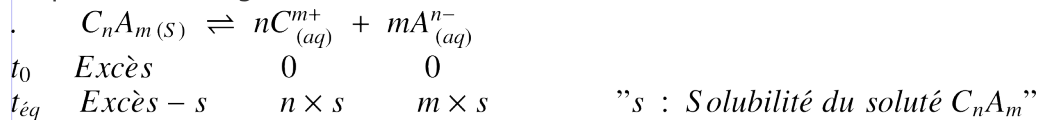
La constante de solubilité **K_s** est la **constante d'équilibre** liée la réaction de mise en solution aqueuse du soluté (solide, liquide ou gazeux) et l'obtention d'espèces chimiques hydratées.





Exemple : Constante de solubilité K_s

La mise en solution d'un soluté solide C_nA_m peu soluble dans l'eau se fait selon l'équilibre hétérogène :



Lorsque l'équilibre est atteint :

$$K_{\text{éq}} = K_s = [C^{m+}]_{(aq)}^n \times [A^{n-}]_{(aq)}^m \dots\dots\dots(*)$$

On définit aussi le pK_s :

$$pK_s = -\log K_s$$

Remplaçons $[C^{m+}]_{(\text{éq})} = n \times s$; $[A^{n-}]_{(\text{éq})} = m \times s$ dans la relation (*)

Nous obtenons :

$$K_s = (n \times s)^n \times (m \times s)^m = (n \times m)^{n+m} (s)^{n+m}$$

Nous pouvons généraliser cette relation sur les différents sel peu solubles dans l'eau :

- $AgCl_{(s)} \implies K_s = s \times s = s^2$
- $Ca(OH)_{2(s)} \implies K_s = (s) \times (2s)^2 = 4s^3$
- $Al(OH)_{3(s)} \implies K_s = (s) \times (3s)^3 = 27s^4$
- $Ca_3(PO_4)_{2(s)} \implies K_s = (3s)^3 \times (2s)^2 = 108s^5$



Fondamental : Constante de solubilité K_s

- Si K_s est grand $\implies pK_s$ est petit \implies la dissolution du composé ionique est importante "**solide soluble**".
- Si K_s est petit $\implies pK_s$ est grand \implies la dissolution du composé ionique est faible "**solide insoluble**".



Exemple : Constante de solubilité K_s

A 25°C , on a :

Électrolyte	Ag_2CrO_4	PbI_2	$PbCl_2$
K_s	10^{-12}	$10^{-8.2}$	$10^{-4.6}$
pK_s	12	8.2	4.6

Solubilité croissante (s ↗)





Attention : Remarque importante

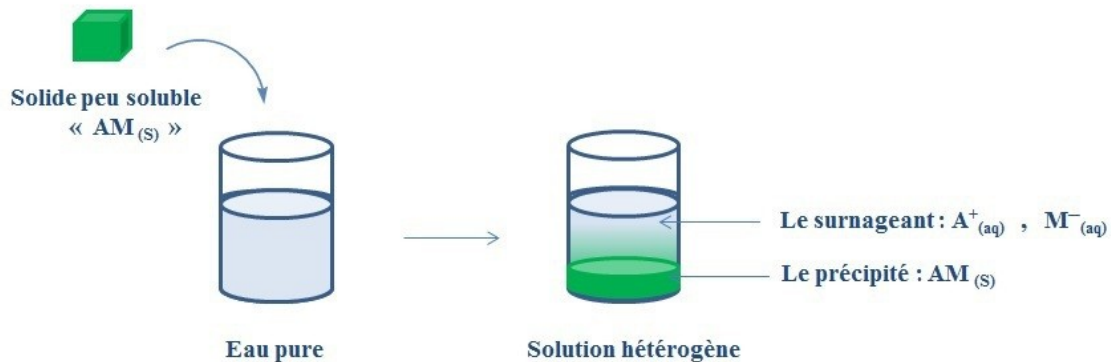
$K_s(\text{AgCl}) > K_s(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)$ mais $s_{(\text{AgCl})} < s_{(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)}$ donc Ag_2CrO_4 est plus soluble que AgCl .

⇒ De deux composés, le plus soluble n'est pas toujours celui qui a le plus grand K_s car dépendance à la stoechiométrie.

3. Conditions de précipitation

Pour avoir un précipité, il existe deux méthodes :

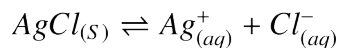
- **1^{ère} méthode** : Dissolution d'un solide peu soluble dans l'eau.



Exemple : Dissolution d'un solide peu soluble dans l'eau

Le chlorure d'argent **AgCl** est un sel peu soluble dans l'eau. Sa constante de solubilité **$K_s = 10^{-10}$** .

La mise en solution de AgCl dans l'eau se fait selon l'équilibre :



La constante de solubilité de AgCl dans l'eau est donnée par la relation :

$$K_s = [\text{Ag}^+]_{(éq)} \times [\text{Cl}^-]_{(éq)} = s \times s = s^2 \implies s = \sqrt{K_s} = 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$$

⇒ La quantité maximale de AgCl dissous dans un litre d'eau est **10^{-5} mol**

Lorsque on dissout une quantité **n_0** de AgCl dans un litre d'eau, trois situations sont possibles :

- **1^{ère} Situation** : Si

$$\frac{n_0}{V} < s \implies \text{Le produit ionique } P_i = [\text{Ag}^+]_{éq} \times [\text{Cl}^-]_{éq} = \left(\frac{n_0}{V}\right)^2 < s^2 = K_s$$

$$\implies P_i < K_s \text{ Pas de précipitation de } \text{AgCl} \implies [\text{Ag}^+]_{éq} = [\text{Cl}^-]_{éq} = \frac{n_0}{V}$$

- **2^{ème} Situation** : Si

$$\frac{n_0}{V} = s \implies \text{Le produit ionique } P_i = [\text{Ag}^+]_{(éq)} \times [\text{Cl}^-]_{(éq)} = \left(\frac{n_0}{V}\right)^2 = s^2 = K_s$$

$$\implies P_i = K_s \text{ La solution est saturée } \implies \text{Apparition du premier grain de } \text{AgCl}$$

$$\implies [\text{Ag}^+]_{éq} = [\text{Cl}^-]_{éq} = s$$

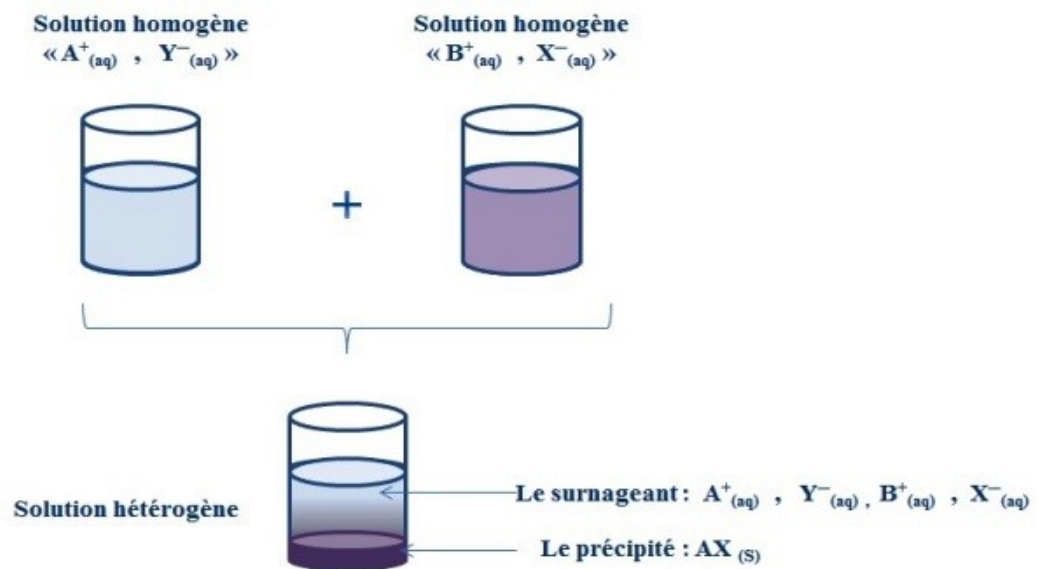
- **3^{ème} Situation :** Si

$$\frac{n_0}{V} > s \implies \text{Le produit ionique } P_i = [Ag^+]_{(éq)} \times [Cl^-]_{(éq)} = \left(\frac{n_0}{V}\right)^2 > s^2 = K_s$$

$$\implies P_i > K_s \text{ Il existe un précipité de } AgCl \implies [Ag^+]_{éq} = [Cl^-]_{éq} = s$$

$$n^{bre} \text{ de moles de précipité } n_{AgCl} = n_0 - (s \times V)$$

2^{ème} méthode : Formation d'un sel peu soluble par mélange de deux solution homogènes.



Exemple : Formation d'un sel peu soluble par mélange de deux solution homogènes

On mélange une solution (**C₁, V₁**) du nitrate d'argent (Ag⁺ ; NO₃⁻) et une solution (**C₂, V₂**) du chlorure de potassium (K⁺, Cl⁻).

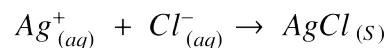
Les nouvelles valeurs de concentrations dans le mélange sont :

$$[Ag^+]_0 = [NO_3^-]_0 = C'_1 = \frac{C_1 V_1}{V_1 + V_2}$$

$$[K^+]_0 = [Cl^-]_0 = C'_2 = \frac{C_2 V_2}{V_1 + V_2}$$

Donnée : K_s (AgCl) = 10⁻¹⁰

L'équation de la réaction de précipitation susceptible de se produire :



La constante de précipitation **K_p** de AgCl est donnée par la relation :

$$K_p = \frac{1}{K_s}$$

Application numérique :

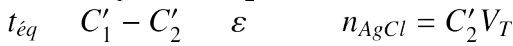
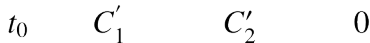
$$K_p = \frac{1}{K_s} = \frac{1}{10^{-10}} = 10^{+10} > 10^4 \quad (\text{La réaction de précipitation est totale})$$

Lorsque on mélange les deux solutions , trois situations sont possibles :

- **1^{ère} situation :** Si $P_i = [Ag^+]_0 [Cl^-]_0 < K_s$
 \implies Pas de précipitation de $AgCl \implies \begin{cases} [Ag^+]_0 = [Ag^+]_{\acute{e}q} = C'_1 \\ [Cl^-]_0 = [Cl^-]_{\acute{e}q} = C'_2 \end{cases}$
- **2^{ème} situation :** Si $P_i = [Ag^+]_0 [Cl^-]_0 = K_s$
 \implies La solution est saturée \implies Apparition du premier grain de $AgCl$
 $\implies \begin{cases} [Ag^+]_0 = [Ag^+]_{\acute{e}q} = C'_1 \\ [Cl^-]_0 = [Cl^-]_{\acute{e}q} = C'_2 \end{cases}$
- **3^{ème} situation :** Si $P_i = [Ag^+]_0 [Cl^-]_0 > K_s \implies$ Il existe un précipité de $AgCl$

La composition du mélange à l'équilibre dépend aux concentrations initiales C_1' et C_2' \implies Trois cas de figure sont possibles :

1^{ère} Cas : Si $C_1' > C_2'$:

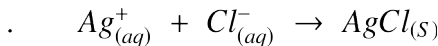


à l'équilibre : $[Ag^+]_{(\acute{e}q)} = C'_1 - C'_2$; $n_{AgCl} = C'_2 V_T$; $[Cl^-]_{(\acute{e}q)} = \varepsilon$

On applique :

$$K_p = \frac{1}{K_s} = \frac{1}{[Ag^+]_{\acute{e}q} [Cl^-]_{\acute{e}q}} = \frac{1}{(C'_1 - C'_2) \varepsilon} \implies \varepsilon = [Cl^-]_{\acute{e}q} = \frac{K_s}{(C'_1 - C'_2)}$$

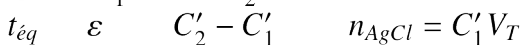
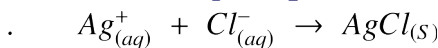
2^{ème} Cas : Si $C_1' = C_2'$:



à l'équilibre : $[Ag^+]_{\acute{e}q} = [Cl^-]_{\acute{e}q} = \varepsilon$; $n_{AgCl} = C'_2 V_T = C'_1 V_T$

$$K_p = \frac{1}{K_s} = \frac{1}{[Ag^+]_{\acute{e}q} [Cl^-]_{\acute{e}q}} = \frac{1}{\varepsilon^2} \implies \varepsilon = [Cl^-]_{\acute{e}q} = [Ag^+]_{\acute{e}q} = \sqrt{K_s}$$

3^{ème} Cas : Si $C_1' < C_2'$:



à l'équilibre : $[Cl^-]_{(\acute{e}q)} = C'_2 - C'_1$; $n_{AgCl} = C'_1 V_T$; $[Ag^+]_{(\acute{e}q)} = \varepsilon$

On applique :

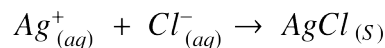
$$K_p = \frac{1}{K_s} = \frac{1}{[Ag^+]_{\acute{e}q} [Cl^-]_{\acute{e}q}} = \frac{1}{\varepsilon (C'_2 - C'_1)} \implies \varepsilon = [Ag^+]_{\acute{e}q} = \frac{K_s}{(C'_2 - C'_1)}$$

4. Diagramme d'existence d'un précipité



Méthode : Diagramme d'existence d'un précipité

Soit la réaction de précipitation de $AgCl$ ($K_s = 10^{-10}$)



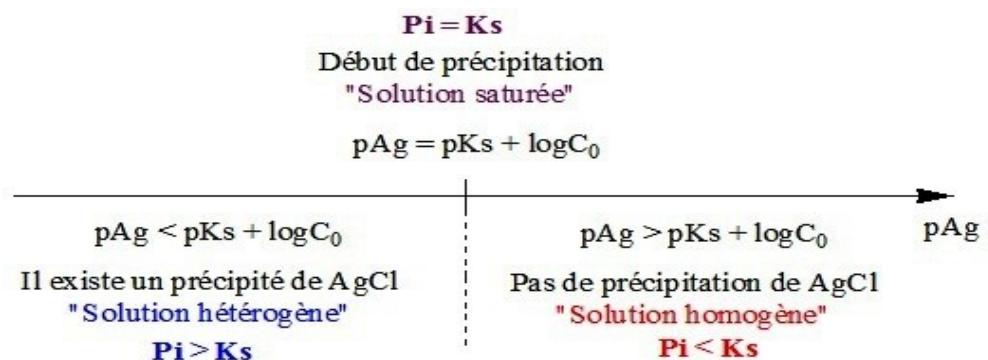
On fixe la concentration en $[Cl^-] = C_0$ (à l'équilibre).

On s'intéresse à l'existence du précipité en fonction de la concentration $[Ag^+]$ à l'équilibre.

Il existe 03 Cas :

- **1^{ère} Cas** : si $P_i < K_s \implies P_i = [Ag^+][Cl^-] = [Ag^+]C_0 < K_s \implies [Ag^+] < \frac{K_s}{C_0}$
 $\implies -\log [Ag^+] = pAg > pK_s + \log C_0 \implies$ Pas de précipitation de AgCl
- **2^{ème} Cas** : si $P_i = K_s \implies P_i = [Ag^+][Cl^-] = [Ag^+]C_0 = K_s \implies [Ag^+] = \frac{K_s}{C_0}$
 $\implies -\log [Ag^+] = pAg = pK_s + \log C_0 \implies$ La solution est saturée
 \implies Apparition du premier grain de AgCl
- **2^{ème} Cas** : si $P_i > K_s \implies P_i = [Ag^+][Cl^-] = [Ag^+]C_0 > K_s \implies [Ag^+] > \frac{K_s}{C_0}$
 $\implies -\log [Ag^+] = pAg < pK_s + \log C_0 \implies$ Il existe un précipité de AgCl

Résumons les trois cas sur une échelle de pAg :



B. Facteurs influençant sur la solubilité

1. Effet de température



Fondamental : Effet de température

La solubilité d'une espèce chimique dépend de la valeur de constante de solubilité K_s de et la valeur de K_s dépend de la température T selon la loi de Van t'Hoff :

$$\frac{d \ln K_s}{dT} = \frac{\Delta_{diss} H^0}{RT^2}$$

- $\Delta_{diss} H^0$: Enthalpie standard de dissolution de l'espèce chimique considérée à 298 K.
 \implies Dans une grande majorité des cas, la dissolution d'un électrolyte est endothermique ($\Delta_{diss} H^0 > 0$)
 Donc, nous pouvons considérer que la constante K_s est une fonction croissante de température T .

La solubilité augmente ($s \nearrow$) usuellement avec la température ($T \nearrow$)



Exemple : Effet de température

à T = **10°C**, la solubilité d'acide benzoïque C₆H₅COOH est **s = 1.4 g/L** .

à T = **25°C**, la solubilité d'acide benzoïque C₆H₅COOH est **s = 2.4 g/L** .

2. Effet d'ion commun

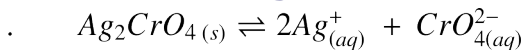


Méthode : Effet d'ion commun

Le **Ag₂CrO₄** est un sel peu soluble dans l'eau. (**K_s = 5,4. 10⁻¹²**)

- **1^{ère} Cas :**

Si on solubilise le **Ag₂CrO₄** dans l'**eau pure**, l'équilibre de solubilité s'écrit :



t_0	Excès	0	0
t_{eq}	Excès	2s	s

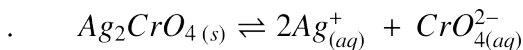
A l'équilibre :

$$Ks = [Ag^+]_{eq}^2 [CrO_4^{2-}]_{eq} = [2s]^2 [s] = 4s^3$$

$$\Rightarrow s = \sqrt[3]{\frac{Ks}{4}} = \sqrt[3]{\frac{5,4 \cdot 10^{-12}}{4}} = 1,35 \cdot 10^{-4} M$$

- **2^{ème} Cas :**

Si on solubilise le **Ag₂CrO₄** dans une solution 0.1 M de **K₂CrO₄**, l'équilibre de solubilité s'écrit :



t_0	Excès	0	0.1
t_{eq}	Excès	2s'	s' + 0.1

Voyons l'effet de la présence en solution d'un autre composé contenant l'ion **CrO₄²⁻** sur la solubilité du sel Ag₂CrO₄. D'après la loi de Chatelier, l'ajout d'un ion commun **CrO₄²⁻** à un équilibre de solubilité déplace ce dernier dans le sens de disparition de cet ion \Rightarrow Sens de formation de précipité **Ag₂CrO₄** et diminution de solubilité

\Rightarrow La nouvelle valeur de solubilité **s' < s** .

A l'équilibre :

$$Ks = [Ag^+]_{eq}^2 [CrO_4^{2-}]_{eq} = [2s']^2 [s' + 0.1]$$

Approximation : $s' < s \ll 0.1 M \Rightarrow (s' + 0.1) \approx 0.1$. Ainsi :

$$\Rightarrow Ks = [2s']^2 [0.1] \Rightarrow s' = \sqrt{\frac{Ks}{4 \times 0.1}} = \sqrt{\frac{5,4 \cdot 10^{-12}}{4 \times 0.1}} = 1,35 \cdot 10^{-5} M$$

$s' \ll \ll 0.1 \Rightarrow$ l'approximation est vérifiée.

La solubilité diminue (s ↘) usuellement avec l'ajout d'un ion commun à l'équilibre de solubilité

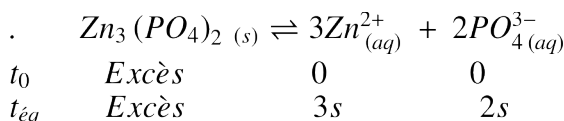
3. Effet du pH



Méthode : Effet du pH

- Le $Zn_3(PO_4)_2$ est un sel peu soluble dans l'eau.

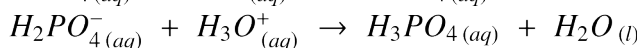
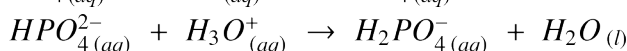
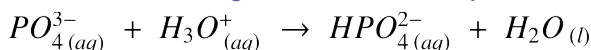
Si on solubilise le $Zn_3(PO_4)_2$ dans l'eau pure, l'équilibre de solubilité s'écrit :



La présence des ions H_3O^+ en solution influe sur la solubilité de sel $Zn_3(PO_4)_2$, D'après la loi de chatelier, l'ajout des ions H_3O^+ à un équilibre de solubilité provoque la consommation des ions PO_4^{3-} , ce qui favorise le déplacement de l'équilibre dans le sens de formation de PO_4^{3-} et disparition de précipité $Zn_3(PO_4)_2 \implies$ Sens d'augmentation de solubilité.

\implies La nouvelle valeur de solubilité $s' > s$.

La réaction de H_3O^+ avec l'ion PO_4^{3-} est donnée par les équations :



A l'équilibre :

$$\begin{cases} 2s' = [PO_4^{3-}]_{\text{éq}} + [HPO_4^{2-}]_{\text{éq}} + [H_2PO_4^-]_{\text{éq}} + [H_3PO_4]_{\text{éq}} \dots\dots\dots (1) \\ 3s' = [Zn^{2+}]_{\text{éq}} \dots\dots\dots (2) \end{cases}$$

Et :

$$K_{a1} = \frac{[H_3O^+]_{\text{éq}} [H_2PO_4^-]_{\text{éq}}}{[H_3PO_4]_{\text{éq}}} \dots\dots\dots (3) \quad ; \quad K_{a2} = \frac{[H_3O^+]_{\text{éq}} [HPO_4^{2-}]_{\text{éq}}}{[H_2PO_4^-]_{\text{éq}}} \dots\dots\dots (4)$$

$$K_{a3} = \frac{[H_3O^+]_{\text{éq}} [PO_4^{3-}]_{\text{éq}}}{[HPO_4^{2-}]_{\text{éq}}} \dots\dots\dots (5)$$

Injectons (3), (4) et (5) dans (1) :

$$\implies \begin{cases} 2s' = [PO_4^{3-}]_{\text{éq}} + \frac{[H_3O^+]_{\text{éq}} [PO_4^{3-}]_{\text{éq}}}{K_{a3}} + \frac{[H_3O^+]_{\text{éq}} [HPO_4^{2-}]_{\text{éq}}}{K_{a2}} + \frac{[H_3O^+]_{\text{éq}} [H_2PO_4^-]_{\text{éq}}}{K_{a1}} \dots\dots\dots (1) \\ 3s' = [Zn^{2+}]_{\text{éq}} \dots\dots\dots (2) \end{cases}$$

$$\implies \begin{cases} 2s' = [PO_4^{3-}]_{\text{éq}} + \frac{[H_3O^+]_{\text{éq}} [PO_4^{3-}]_{\text{éq}}}{K_{a3}} + \frac{[H_3O^+]_{\text{éq}}^2 [PO_4^{3-}]_{\text{éq}}}{K_{a3}K_{a2}} + \frac{[H_3O^+]_{\text{éq}}^3 [PO_4^{3-}]_{\text{éq}}}{K_{a1}K_{a2}K_{a3}} \dots\dots\dots (1) \\ 3s' = [Zn^{2+}]_{\text{éq}} \dots\dots\dots (2) \end{cases}$$

$$\implies \begin{cases} 2s' = [PO_4^{3-}]_{\text{éq}} \left[1 + \frac{[H_3O^+]_{\text{éq}}}{K_{a3}} + \frac{[H_3O^+]_{\text{éq}}^2}{K_{a3}K_{a2}} + \frac{[H_3O^+]_{\text{éq}}^3}{K_{a1}K_{a2}K_{a3}} \right] \dots\dots\dots (1) \\ 3s' = [Zn^{2+}]_{\text{éq}} \dots\dots\dots (2) \end{cases}$$

$$\implies \begin{cases} (2s')^2 = [PO_4^{3-}]_{\text{éq}}^2 \left[1 + \frac{[H_3O^+]_{\text{éq}}}{K_{a3}} + \frac{[H_3O^+]_{\text{éq}}^2}{K_{a3}K_{a2}} + \frac{[H_3O^+]_{\text{éq}}^3}{K_{a1}K_{a2}K_{a3}} \right]^2 \dots\dots\dots (1) \\ (3s')^3 = [Zn^{2+}]_{\text{éq}}^3 \dots\dots\dots (2) \end{cases}$$

$$(1) \times (2) \Rightarrow 108s'^5 = [Zn^{2+}]_{\acute{e}q}^3 [PO_4^{3-}]_{\acute{e}q}^2 \left[1 + \frac{[H_3O^+]_{\acute{e}q}}{K_{a3}} + \frac{[H_3O^+]_{\acute{e}q}^2}{K_{a3}K_{a2}} + \frac{[H_3O^+]_{\acute{e}q}^3}{K_{a1}K_{a2}K_{a3}} \right]^2$$

Avec : $Ks = [Zn^{2+}]_{\acute{e}q}^3 [PO_4^{3-}]_{\acute{e}q}^2$

$$\Rightarrow s' = \sqrt[5]{\frac{Ks \left[1 + \frac{[H_3O^+]_{\acute{e}q}}{K_{a3}} + \frac{[H_3O^+]_{\acute{e}q}^2}{K_{a3}K_{a2}} + \frac{[H_3O^+]_{\acute{e}q}^3}{K_{a1}K_{a2}K_{a3}} \right]^2}{108}}$$

$$\text{ou } s' = \sqrt[5]{\frac{Ks \left[1 + 10^{(pK_{a3}-pH)} + 10^{(pK_{a2}+pK_{a3}-2pH)} + 10^{(pK_{a1}+pK_{a2}+pK_{a3}-3pH)} \right]^2}{108}}$$

La solubilité d'un sel peu soluble augmente ($s \nearrow$) usuellement par l'ajout des ions H_3O^+ ($pH \searrow$)

4. Effet de complexation

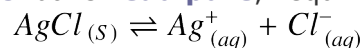


Méthode : Effet de complexation

Soit la réaction de précipitation de **AgCl** ($Ks = 10^{-10}$)

- **1^{ère} Cas :**

Si on solubilise le **AgCl** dans l'**eau pure**, l'équilibre de solubilité s'écrit :

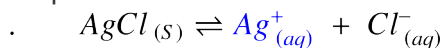


A l'équilibre : $Ks = [Ag^+]_{\acute{e}q} [Cl^-]_{\acute{e}q} = [s][s] = s^2$

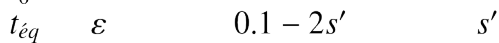
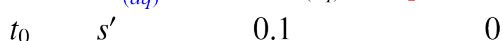
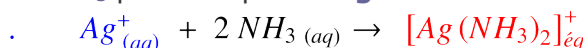
$$\Rightarrow s = \sqrt{k_s} = \sqrt{10^{-10}} = 10^{-5} M$$

- **2^{ème} Cas :**

Si on solubilise le **AgCl** dans une solution 0.1 M d'ammoniaque **NH₃**, l'équilibre de solubilité s'écrit :



Le **NH₃** peut complexer **Ag⁺** selon :



La constante de formation du complexe : $\beta_2 = \frac{[Ag(NH_3)_2]^+_{\acute{e}q}}{[Ag^+]_{\acute{e}q} [NH_3]_{\acute{e}q}^2} = 10^{7.2}$

La constante de formation du complexe est grande : L'équilibre de complexation est fortement déplacée vers la droite. la complexation de Ag^+ par NH_3 entraîne une diminution de la concentration en Ag^+ libre, ce qui a pour effet , d'après le principe d'équilibre de chatelier, de déplacer l'équilibre de précipitation vers la droite

\Rightarrow Sens de disparition de précipité AgCl et l'augmentation de solubilité.

\Rightarrow La nouvelle valeur de solubilité $s' > s = 10^{-5} M$

A l'équilibre : $Ks = [Ag^+]_{\acute{e}q} [Cl^-]_{\acute{e}q}$

$$\text{Avec : } \begin{cases} s' = [Ag^+]_{\acute{e}q} + [Ag(NH_3)_2^+]_{\acute{e}q} \\ s' = [Cl^-]_{\acute{e}q} \end{cases}$$

$$\Rightarrow \begin{cases} s' = [Ag^+]_{\acute{e}q} + [Ag^+]_{\acute{e}q} [NH_3]_{\acute{e}q}^2 \beta_2 \\ s' = [Cl^-]_{\acute{e}q} \end{cases}$$

$$\Rightarrow \begin{cases} s' = [Ag^+]_{\acute{e}q} (1 + [NH_3]_{\acute{e}q}^2 \beta_2) \dots \dots \dots (1) \\ s' = [Cl^-]_{\acute{e}q} \dots \dots \dots (2) \end{cases}$$

On applique (1) x (2) :

$$(1) \times (2) \Rightarrow s'^2 = [Ag^+]_{\acute{e}q} [Cl^-]_{\acute{e}q} (1 + \beta_2 [NH_3]_{\acute{e}q}^2)$$

$$\text{On a : } K_s = [Ag^+]_{\acute{e}q} [Cl^-]_{\acute{e}q}$$

$$\Rightarrow s'^2 = K_s (1 + \beta_2 [NH_3]_{\acute{e}q}^2)$$

$$\Rightarrow s' = \sqrt{K_s (1 + \beta_2 [NH_3]_{\acute{e}q}^2)}$$

Approximation :

$$0.1 \gg 2s' \Rightarrow [NH_3]_{\acute{e}q} = 0.1 \text{ M}$$

$$\text{Application Numérique : } s' = \sqrt{10^{-10} (1 + 10^{7.2} [0.1]^2)}$$

$$\Rightarrow s' = 4.10^{-3} \text{ M} \ll 0.1 \text{ (Approximation v\u00e9rifi\u00e9e)}$$

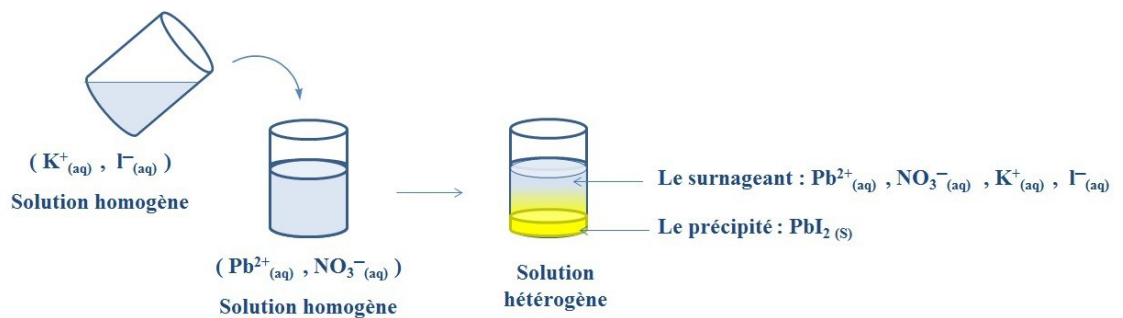
$s' > s \Rightarrow$ La solubilit\u00e9 d'un sel peu soluble augmente par la formation d'un complexe

C. Solubilit\u00e9 comp\u00e9titive

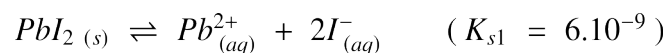


M\u00e9thode : Solubilit\u00e9 comp\u00e9titive

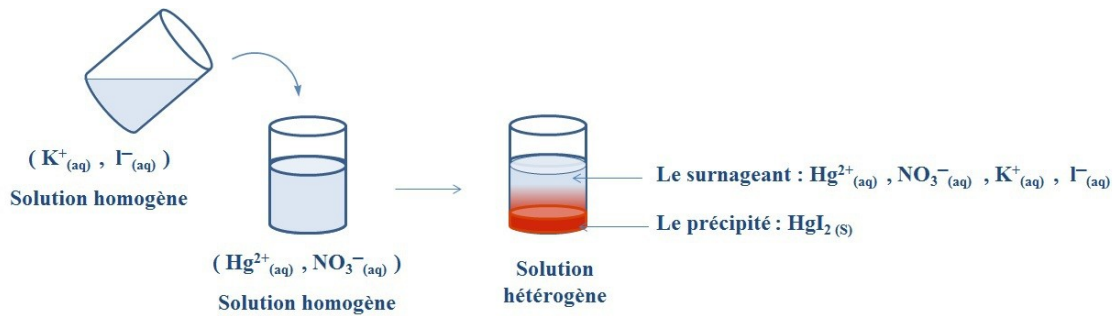
- **1\u00e8re Cas :** Les ions iodure I^- peuvent pr\u00e9cipiter avec les ions Pb^{2+} pour donner PbI_2 (jaune)



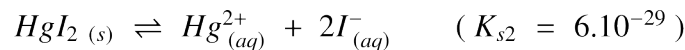
L'\u00e9quilibre de la r\u00e9action est donn\u00e9 par l'\u00e9quation :



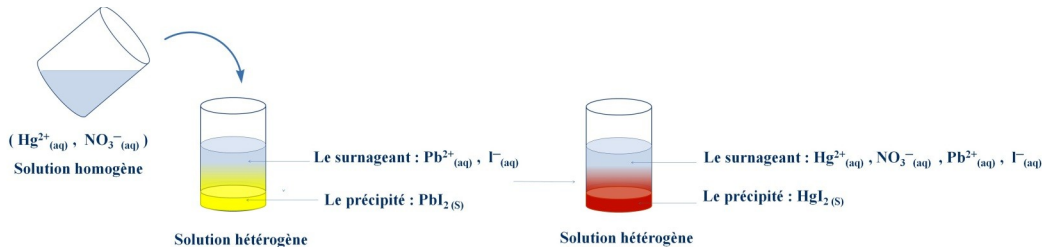
- **2\u00e8me Cas :** Les ions iodure I^- peuvent pr\u00e9cipiter avec les ions Hg^{2+} pour donner HgI_2 (rouge-orang\u00e9)



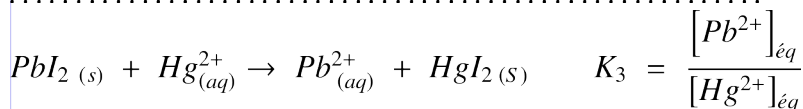
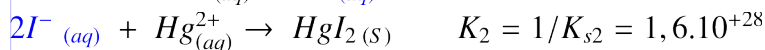
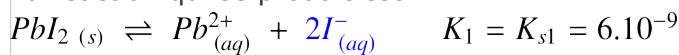
L'équilibre de la réaction est donné par l'équation :



- 3^{ème} Cas :** Lorsqu'on introduit des ions mercuriques Hg^{2+} dans une solution en présence de précipité d'iodure de plomb PbI_2 , la coloration rouge-orangée, caractéristique de HgI_2 apparaît.



La réaction qui se produit est :



D'après la loi de chatelier, l'ajout des ions Hg^{2+} à un équilibre de solubilité provoque la consommation des ions I^- , ce qui favorise le déplacement de l'équilibre dans le sens de formation de I^- et disparition de précipité PbI_2 (jaune) → Apparition de précipité HgI_2 (rouge-orangé)

A l'équilibre :

$$K_3 = \frac{[Pb^{2+}]_{\acute{e}q}}{[Hg^{2+}]_{\acute{e}q}} \dots\dots\dots(*)$$

Multiplions (*) par $\frac{[I^-]^2}{[I^-]^2}$

$$(*) \implies K = \frac{[Pb^{2+}]_{\acute{e}q}}{[Hg^{2+}]_{\acute{e}q}} \times \frac{[I^-]^2}{[I^-]^2} = \frac{K_{s1}}{K_{s2}}$$

$$\text{Application numérique : } K = \frac{6.10^{-9}}{6.10^{-29}} = 10^{+20} \gg 10^4 \implies \text{Réaction totale}$$

$\implies K_s(HgI_2) > K_s(PbI_2) \implies \text{Le sel } HgI_2 \text{ précipite préférentiellement}$

- **Conclusion :**
Lorsque deux sels peu solubles entrent en compétition, il y a précipitation **préférentielle** du sel de constante de solubilité **K_s** la plus **petite**.

D. QCM

Q1

La solubilité **s** d'un sel peu soluble est

- La quantité maximale d'un soluté " en mol ou en gramme" que l'on peut dissoudre dans 1L de solution
- La quantité maximale d'un soluté " en mol ou en gramme" que l'on peut dissoudre dans 1L de solvant
- La quantité minimale d'un soluté " en mol ou en gramme" que l'on peut dissoudre dans 1L de solution

Q2

La constante de solubilité **K_s** de l'arséniate de zinc (II) **$Zn_3(AsO_4)_2$**

- $K_s = 4s^3$
- $K_s = 108s^3$
- $K_s = 108s^5$

Q3

Un soluté est peu soluble si sa constante de solubilité K_s

- K_s grand et **pK_s** petit
- K_s petit et **pK_s** grand
- K_s grand et **pK_s** grand

Q4

Si le produit ionique **P_i** d'un sel peu soluble est inférieur à **K_s**

- Il y aura une précipitation
- Il n'y aura pas de précipitation
- il y aura un début de précipitation

Q5

La solubilité d'un sel peu soluble :

- augmente avec la température
- diminue avec la température
- reste inchangée

Q6

L'ajout d'ion commun dans un équilibre de solubilité :

- n'influe pas sur la solubilité
- augmente la solubilité
- augmente la solubilité

Q7

Lorsque deux sels peu solubles entrent en compétition, il y a précipitation préférentielle du sel de constante de solubilité K_s

- La plus petite
- La plus grande

Q8

L'ajout d'une entité complexante à un équilibre de solubilité :

- diminue la solubilité
- augmente la solubilité
- n'influe pas sur la solubilité

E. Exercices d'application

Exercice 1 :

A 25°C, la constante de solubilité du fluorure de calcium CaF_2 est $3.5 \cdot 10^{-11}$.

Donnée : $M(\text{CaF}_2) = 78 \text{ g/mol}$; $pK_a(\text{HF}/\text{F}^-) = 3.2$

Questions

1) Calculer la solubilité de ce sel :

- a- Dans l'eau pure (on négligera toute réaction acido-basique des ions avec l'eau).
- b- Dans une solution du fluorure de sodium NaF à 0,2 M.
- c- Dans une solution acide de $\text{pH} = 4$.

2) On mélange 250 ml d'une solution du fluorure de sodium NaF à 0,02 M et 150 ml d'une solution du chlorure de calcium CaCl_2 à 0,05 M.

- a- Y aura-t-il un précipité? Justifier votre réponse.
- b- Si oui, Calculer la masse du solide formé ainsi que les concentrations des ions à l'équilibre.

Exercice 2 :

Soit une solution d'iodure de sodium **NaI** 0,1 mol L^{-1} à laquelle on ajoute d'iodure de mercure **HgI₂** solide.

Donnée : $pK_s(\text{HgI}_2) = 6.10^{-29}$

Questions

- a- Déterminer la solubilité de HgI_2 dans cette solution.
- b- La comparer à la solubilité dans l'eau pure.

Exercice 3 :

On s'intéresse à la solubilité du chromate d'argent, Ag_2CrO_4 , dans divers milieux.

Données :

$M(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 331,8 \text{ g.mol}^{-1}$; $K_s = 1,6 \cdot 10^{-12}$; Constante de dissociation du complexe $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$: $K_D = 6,3 \cdot 10^{-8}$

Questions

I- Solubilité dans l'eau pure : le chromate d'argent (Ag_2CrO_4) est un composé très peu soluble dans l'eau.

- a - Écrire l'équation de la réaction traduisant la mise en solution de ce composé.
- b - Donner l'expression littérale du produit de solubilité K_s .
- c - Calculer la solubilité **s** du chromate d'argent dans l'eau en g.L^{-1} .

II- Solubilité dans une solution aqueuse de nitrate d'argent (AgNO_3).

a - Montrer qualitativement comment doit évoluer la solubilité **s'** du chromate d'argent (Ag_2CrO_4) dans une solution de nitrate d'argent par rapport à sa solubilité **s** dans l'eau pure.

b - Calculer la nouvelle solubilité **s'** (en g.L^{-1}) du chromate d'argent dans une solution de nitrate d'argent de concentration 0,10 mol. L^{-1} .

III- Dissolution du chromate d'argent (Ag_2CrO_4) : une solution d'ammoniac (NH_3) peut dissoudre le chromate d'argent par formation de l'ion complexe $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$.

- a - Écrire l'équation de la réaction de l'ammoniac avec le chromate d'argent.
- b - Donner l'expression de la constante de dissociation K_D du complexe $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$.

Exercice 4 :

On veut précipiter de l'hydroxyde de magnésium $\text{Mg}(\text{OH})_2$ solide à partir d'une solution de nitrate de magnésium $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ à 0,10 mol. L^{-1} .

La précipitation de l'hydroxyde de magnésium est réalisée par addition de soude NaOH à la solution. En solution, la soude libère des ions Na^+ et des ions OH^- . On admettra que l'addition de soude ne modifie pas le volume de la solution de nitrate.

Données : $K_s (\text{Mg(OH)}_2) = 6. 10^{-12}$.

Questions

- Écrire la réaction décrivant l'équilibre de dissolution de Mg(OH)_2 .
- Donner l'expression du produit de solubilité K_s de Mg(OH)_2 en fonction des concentrations des ions Mg^{2+} et OH^- .
- Déterminer le pH pour lequel la solution devient saturée en Mg(OH)_2 (pH de début de précipitation).

Équilibres de complexation



IV

Généralités sur les complexes	80
Réactions de complexation et constantes d'équilibre	84
Domaine de prédominance du couple (ML/M)	86
Complexation compétitive	91
Effet du pH sur les équilibres de complexation	93
QCM	94
Exercices d'application	96

- Apprendre à nommer un complexe.
- Savoir calculer la constante de formation et de dissociation d'un complexe.
- Acquérir les facteurs influençant sur la stabilité d'un complexe.

A. Généralités sur les complexes

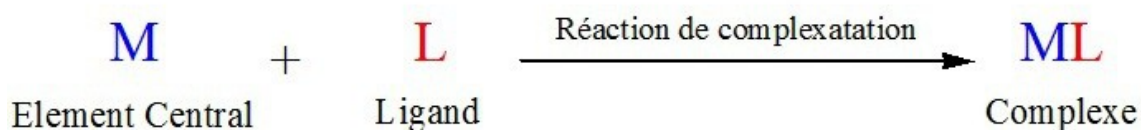
1. Les complexes



Définition : Les complexes

Les **complexes (ML)** sont des espèces chimiques polyatomiques associant autour d'un **élément central (M)** des ions ou molécules appelés **ligands (L)**.

La liaison entre **M** et **L** est une liaison covalente dative.



- **L'élément central (M) :**

L'élément central est un atome ou cation d'un élément métallique qui peut aussi bien être un cation des métaux de transition **Bloc d** (Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} ...) ou un cation des métaux alcalin ou alcalino-terreux **bloc s** (Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} ...).

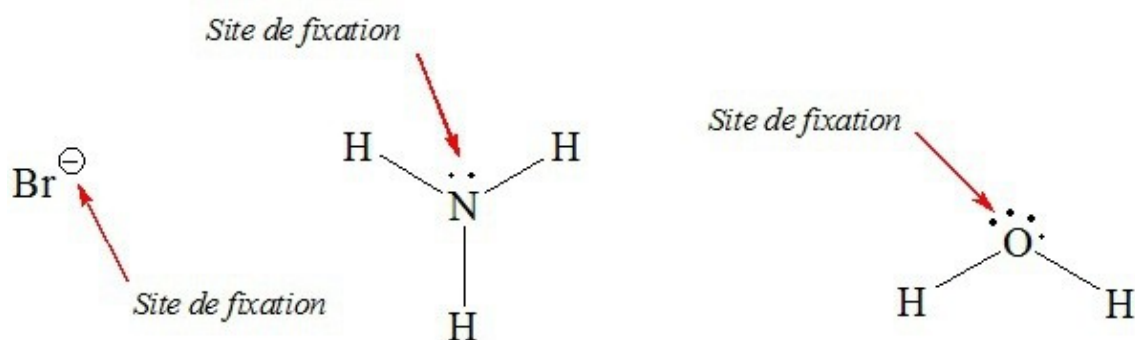
Le centre métallique possède des **lacunes électroniques**, on dit que c'est un **acide de Lewis** (élément qui accepte au moins un doublet d'électrons).

- **Les ligands (L) :**

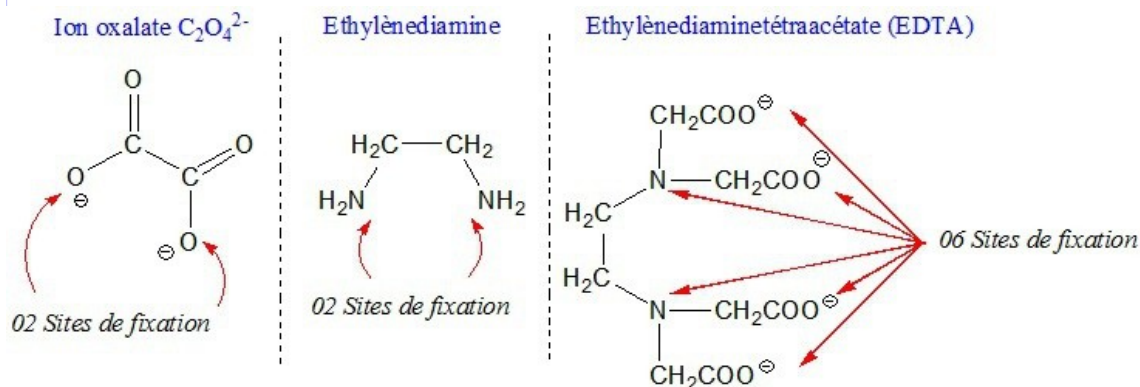
Les ligands possèdent quand à eux au moins un **doublet d'électrons non liant**, situé sur un atome formellement ou partiellement chargé négativement : ce sont des **bases de Lewis**.

On distingue les ligands anioniques, chargés négativement lorsqu'il n'est pas coordiné au métal (par exemple : Br^- , HO^- , ...) et les ligands neutres (exemple : H_2O , NH_3 ...).

Les ligands possédant un seul site de fixation sont appelés **monodentates** (ou monodentés, ou monodentes) par exemple :



Les ligands possédant plusieurs sites de fixation sont appelés **polydentates** par exemple :

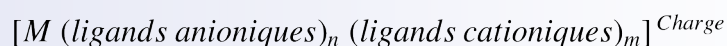


2. Formule d'un complexe

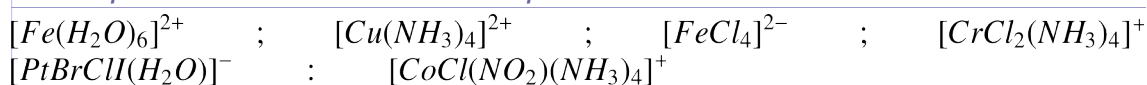


Fondamental : Formule d'un complexe

La formule d'un complexe est écrite entre crochets, en commençant par l'atome central **M**, suivi des ligands anioniques puis des ligands neutres.



Exemple : Formule d'un complexe



3. Nomenclature des complexes



Méthode : Nomenclature des complexes

1- Règles :

Pour nommer un complexe, il faut respecter les règles suivantes :

- Le nom du complexe s'écrit en un seul mot.
- Si le complexe **ML** n'est pas neutre (anionique ou cationique) il sera précédé du mot "**Ion**".
- Les ligands **L** seront cités dans l'ordre alphabétique, suivi de l'élément central **M**.
- On précise le nombre de ligands monodentates par le préfixe : di, tri, tétra, penta...etc.
- On précise le nombre de ligands polydentates par le préfixe : bis, tris, tétrakis, pentakis,..etc.
- Si le complexe est anionique, le nom du métal est suivi du suffixe "**ate**".
- Le degré d'oxydation de l'élément central est noté en chiffre romain à la fin du nom de complexe.

2- Nom des Ligands :

Le nom est dérivé du nom de la molécule ou de l'ion.

a- Ligands anioniques : on rajoute la terminaison « o ».

Exemples :

- Monodentates anioniques : Cl^- : chloro , F^- : fluoro H^- : hydruro, CN^- : cyano, OH^- : hydroxo, SO_4^{2-} : sulfato, SCN^- : thiocyanato, NO_2^- : nitrito
- Polydentates anioniques : $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$: thiosulfato, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$: oxalato, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COO}^-)_2$: phtalato

b- Ligands neutres (moléculaires) :

Exemples :

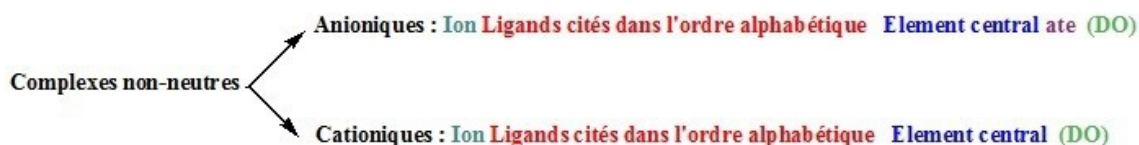
- Monodentate neutres : H_2O : aqua, NH_3 : ammine, CO : carbonyle, NO : nitrosyle
- Polydentates neutres : **en** : ethylènediamine

3- Nom des Complexes :

On distingue deux types de complexe :

- Les complexes neutres.
- Les complexes non-neutres (Anioniques et cationiques).

Complexes neutres \longrightarrow Ligands cités dans l'ordre alphabétique Element central (DO)



Avec DO : Degré d'oxydation de l'element central

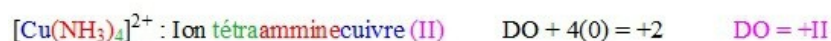


Exemple : Nomenclature des complexes

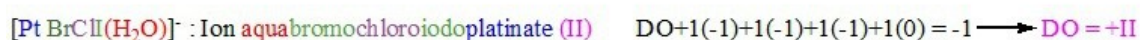
Complexes neutres :



Complexes cationiques :



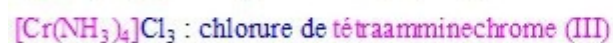
Complexes anioniques :



Complément : Nomenclature des complexes

Lorsqu'il s'agit d'un **sel complexe**, on cite (comme pour n'importe quel sel) l'anion avant le cation.

Exemples :



4. Indice de coordination



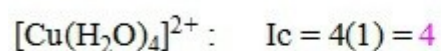
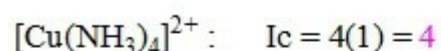
Définition : Indice de coordination (Ic)

L'indice de coordination **Ic** est le nombre de liaisons simples formées par l'atome central avec les ligands.

- Un ligand monodentate ne peut se lier qu'une seule fois.
- Un ligand polydentate peut se lier plusieurs fois.



Exemple : Indice de coordination

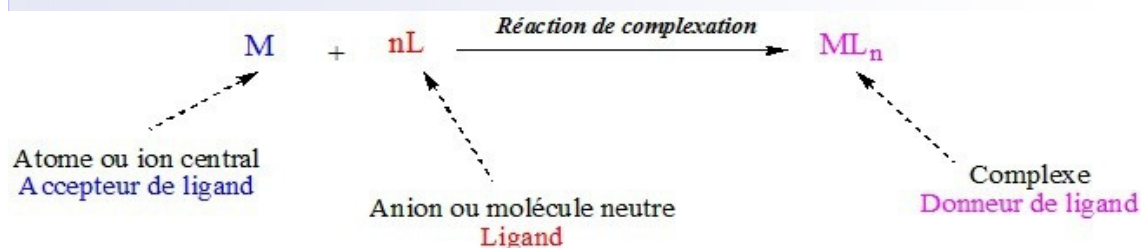


5. Couple donneur/accepteur de ligand



Fondamental : Couple donneur/accepteur de ligand

Une réaction de complexation s'écrit de la façon suivante :



- **Analogie avec les réactions acidobasiques :**

Couple Donneur/Accepteur	Type d'équilibre	Particule échangée	Notation générique
Acide/Base	acidobasique	proton H^+	$ \underbrace{AH}_{\text{acide}} \rightleftharpoons \underbrace{A^-}_{\text{base}} + \underbrace{H^+}_{\text{proton}} $
Complexe/Cation Complexe/Atome	complexation	ligand L	$ \underbrace{ML}_{\text{complexe}} \rightleftharpoons \underbrace{M}_{\text{cation métallique}} + \underbrace{L}_{\text{ligand}} $

B. Réactions de complexation et constantes d'équilibre

1. Constante de formation globale



Définition : Constante de formation globale

La constante de formation globale de la constante d'équilibre associée à l'équilibre de formation du complexe ML_n . On note cette constante d'équilibre β_n .



À l'équilibre, le quotient de la réaction $Q_{\text{éq}}$ de formation globale du complexe ML_n est égal à β_n :

$$Q_{\text{éq}} = \beta_n = \frac{[ML_n]_{\text{éq}}}{[M]_{\text{éq}} [L]_{\text{éq}}^n}$$

β_n : Constante globale de formation de ML_n



Fondamental

- Un complexe est d'autant plus stable que sa constante de formation globale est élevée

$\beta_n \nearrow \Rightarrow$ Le complexe est plus stable

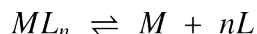
- La formation du complexe est totale si : $\beta_n \geq 10^4$

2. Constante de dissociation globale



Définition : Constante de dissociation globale

Il s'agit de la constante d'équilibre associée à l'équilibre de dissociation du complexe. On note cette constante d'équilibre K_D .



À l'équilibre, le quotient de la réaction $Q_{\text{éq}}$ de dissociation globale du complexe ML_n est égal à K_D :

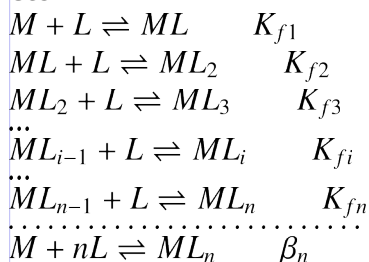
$$Q_{\text{éq}} = K_D = \frac{[M]_{\text{éq}} [L]_{\text{éq}}^n}{[ML_n]_{\text{éq}}} \quad \text{avec : } K_D = \frac{1}{\beta_n} \quad \text{et} \quad pK_D = -\log K_D = +\log \beta_n$$

3. Constantes de formation successive



Définition : Constantes de formation successive

Soit une solution contenant l'atome (ou ion) central métallique M . On ajout progressivement le ligand L . Il se forme successivement les complexes ML , ML_2 etc... :



Les constantes des équilibres successifs, notées K_{f1} , K_{f2} , K_{f3} , ..., K_{fn} , sont appelées **constantes de formation successive**.

On peut déduire : $\beta_n = K_{f1} \times K_{f2} \times K_{f3} \times \dots \times K_{fn}$

Soit :

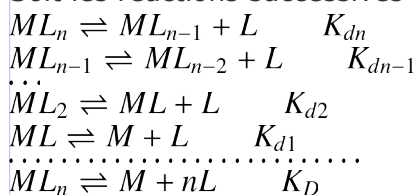
$$\beta_n = \prod_{i=1}^n K_{fi}$$

4. Constantes de dissociation successive



Définition : Constantes de dissociation successive

Soit les réactions successives de dissociation du complexe ML_n :



Les constantes des équilibres successifs, notées K_{dn} , K_{dn-1} , ..., K_{d2} , K_{d1} , sont appelées **constantes de dissociation successive**.

On peut déduire : $K_D = K_{d1} \times K_{d2} \times K_{d3} \times \dots \times K_{dn}$
 Soit :

$$K_D = \prod_{i=1}^n K_{d_i}$$

5. Lien entre les constantes usuelles



Méthode : Lien entre les constantes usuelles

Dans les exercices, on donne souvent les β_i ou les $K_{d_i} = 10^{-pK_{d_i}}$. Il faut savoir donner directement la relation entre toutes ces constantes d'équilibre.

$$\text{Nous avons : } \begin{cases} \beta_1 = \frac{1}{K_{d1}} & \dots\dots\dots(1) \\ \beta_2 = \frac{1}{K_{d1}K_{d2}} & \dots\dots\dots(2) \end{cases}$$

Remplaçant (1) dans (2) : $\beta_2 = \frac{\beta_1}{K_{d2}}$

On en déduit : $-\log K_{d2} = pK_{d2} = \log \frac{\beta_2}{\beta_1}$

Ce qui fait :

$$K_{dn} = \frac{\beta_{n-1}}{\beta_n} \Leftrightarrow pK_{dn} = \log \frac{\beta_n}{\beta_{n-1}}$$

C. Domaine de prédominance du couple (ML/M)

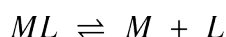
1. Diagramme de prédominance en fonction de pL (pL = -log [L])



Méthode

Par analogie avec les diagrammes de prédominance vus dans le chapitre acide-base, on peut tracer un diagramme de prédominance en fonction de pL (avec pL = -log [L], le potentiel ligand) sur lequel on indique quelle forme du complexe est majoritaire en solution.

Soit la réaction de dissociation du complexe **ML** :



A l'équilibre, la constante de dissociation du complexe **ML** est donnée par la relation suivante : $K_d = \frac{[M][L]}{[ML]}$

Ainsi : $[L] = \frac{K_d [ML]}{[M]} \dots\dots\dots (*)$

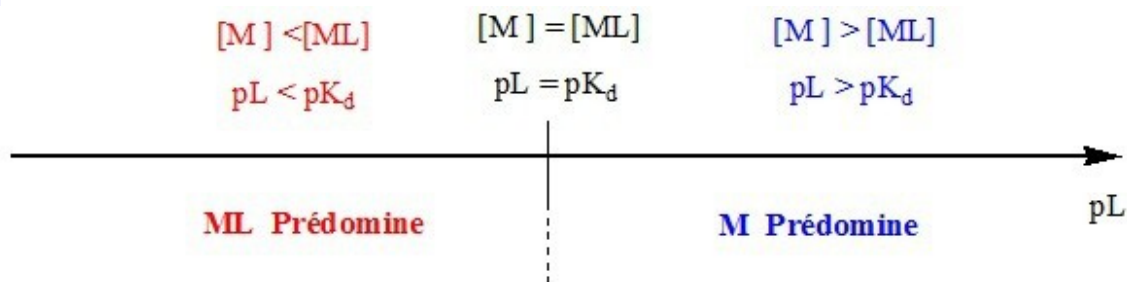
Le logarithme décimal de (*) nous conduit à la relation :

$$- \log [L] = pL = pK_d + \log \frac{[M]}{[ML]}$$

Cette relation montre que :

- Si $[M] = [ML]$ alors : **pL = pK_d**
- Si $[M] > [ML]$ alors : **pL > pK_d**
- Si $[M] < [ML]$ alors : **pL < pK_d**

Résumons sur un axe horizontal en fonction de **pL** :



2. Établir un diagramme de prédominance avec des complexes successifs

Il existe deux types de complexes :

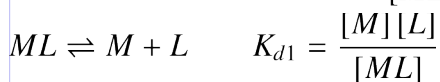
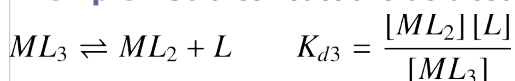
- **Complexes stables** : Ce sont des complexes avec un unique domaine de prédominance.
- **Complexes instables** : Ce sont des complexes qui ne prédominent jamais.



Méthode : Complexes stables

Les complexes stables sont caractérisés par : **pK_d_n < pK_d_{n-1}**

Exemple : Soit les réactions de dissociation successive du complexe **ML₃**



Supposons :

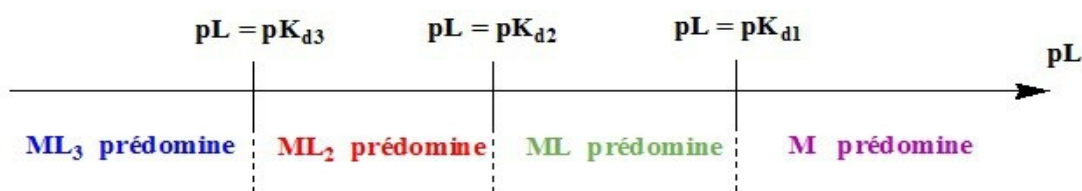
$$K_{d3} > K_{d2} > K_{d1} \Rightarrow pK_{d3} < pK_{d2} < pK_{d1} \Rightarrow pK_{d_n} < pK_{d_{n-1}}$$

⇒ Les Complexes **ML₃**, **ML₂** et **ML** sont stables

Les expressions logarithmiques de K_{d1}, K_{d2} et K_{d3} nous donnent les relations :

- $pL = pK_{d3} + \log \frac{[ML_2]}{[ML_3]}$
- $pL = pK_{d2} + \log \frac{[ML]}{[ML_2]}$
- $pL = pK_{d1} + \log \frac{[M]}{[ML]}$

Résumons sur un axe horizontal en fonction de **pL** :



Exemple : Complexes stables

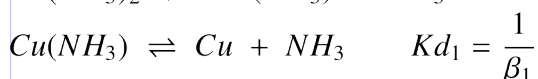
- Cas du cuivre Cu^{2+} avec l'ammoniac NH_3 :**

On considère les complexes $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_i]^{2+}$ avec $i = 1, 2, 3, 4$. On donne : $\log \beta_1 = 4.1$, $\log \beta_2 = 7.6$, $\log \beta_3 = 10.5$, $\log \beta_4 = 12.6$

a- Écrire les réactions de dissociation successives de ces complexes puis déduire les valeurs de leurs constantes de dissociation K_{d1} , K_{d2} , K_{d3} et K_{d4} .

b- Sur axe gradué en $\text{pNH}_3 = -\text{Log} [\text{NH}_3]$, donner les domaines de prédominance des différentes espèces contenant Cu.

Les réactions de dissociation successive :



Déduire les valeurs de leurs constantes de dissociation K_{d1} , K_{d2} , K_{d3} et K_{d4} :

$$\text{Nous avons : } K_{dn} = \frac{\beta_{n-1}}{\beta_n} \Leftrightarrow \text{p}K_{dn} = \log \frac{\beta_n}{\beta_{n-1}}$$

Donc :

$$K_{d4} = \frac{\beta_3}{\beta_4} \Leftrightarrow \text{p}K_{d4} = \log \frac{\beta_4}{\beta_3}$$

$$K_{d3} = \frac{\beta_2}{\beta_3} \Leftrightarrow \text{p}K_{d3} = \log \frac{\beta_3}{\beta_2}$$

$$K_{d2} = \frac{\beta_1}{\beta_2} \Leftrightarrow \text{p}K_{d2} = \log \frac{\beta_2}{\beta_1}$$

$$K_{d1} = \frac{1}{\beta_1} \Leftrightarrow \text{p}K_{d1} = \log \beta_1$$

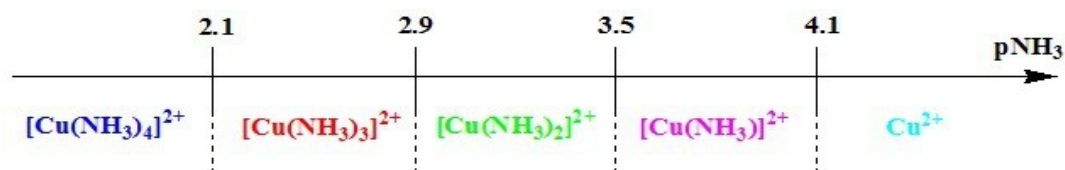
Application numérique :

$$\text{p}K_{d1} = 4,1 ; \text{p}K_{d2} = 3,5 ; \text{p}K_{d3} = 2,9 ; \text{p}K_{d4} = 2,1$$

Domaines de prédominance des différentes espèces contenant Cu en fonction de pNH_3 :

On constate que :

$$\text{p}K_{d4} < \text{p}K_{d3} < \text{p}K_{d2} < \text{p}K_{d1} \Rightarrow \text{p}K_{dn} < \text{p}K_{d_{n-1}} \Rightarrow \text{Cas de complexe stable}$$



Question : sous quelle forme se trouve le cuivre (II) lorsqu'on impose une concentration d'ammoniac libre égale à $5.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ dans une solution d'ions Cu^{2+} ?

Réponse : $[\text{NH}_3] = 5.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} \rightarrow \text{pNH}_3 = -\log[\text{NH}_3] = 2.3 \rightarrow 2.1 < \text{pNH}_3 < 2.9$

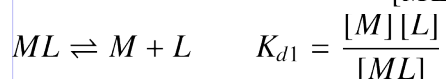
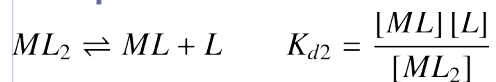
D'après le diagramme de prédominance ci-dessus, le cuivre (II) se trouve sous la forme $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3]^{2+}$.



Méthode : Complexes instables

Les complexes instables sont caractérisés par : $\text{pKd}_n > \text{pKd}_{n-1}$

Exemple : Soit les réactions de dissociation successive du complexe ML_2



Supposons :

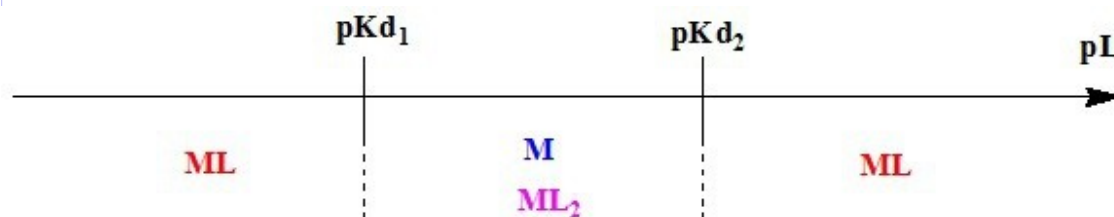
$$K_{d2} < K_{d1} \Rightarrow \text{pKd}_2 > \text{pKd}_1 \Rightarrow \text{pKd}_n > \text{pKd}_{n-1}$$

\Rightarrow Cas de complexes instables

Les expressions logarithmiques de K_{d1} et K_{d2} nous donnent les relations :

- $\text{pL} = \text{pKd}_2 + \log \frac{[\text{ML}]}{[\text{ML}_2]}$
- $\text{pL} = \text{pKd}_1 + \log \frac{[\text{M}]}{[\text{ML}]}$

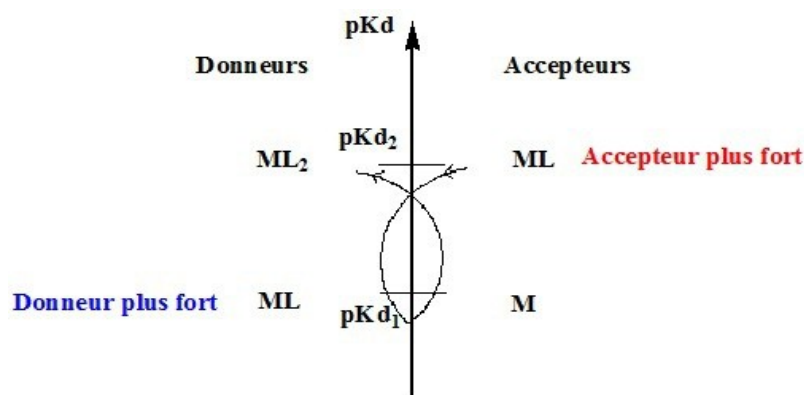
Résumons sur un axe horizontal en fonction de pL :



Le complexe ML possède deux domaines de prédominance **disjoints**
 \rightarrow Cela signifie que ce complexe n'est **pas stable**.

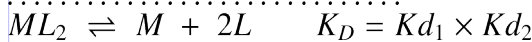
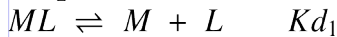
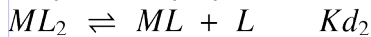
ML se dismute en solution aqueuse : il réagit avec lui-même pour donner M et ML_2 .

Règle du gamma :



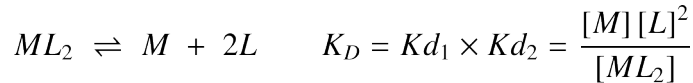
La réaction **prépondérante** est : $\text{ML} + \text{ML} \rightleftharpoons \text{ML}_2$

D'après de qui précède, **ML** étant instable en solution du ligand **L** :

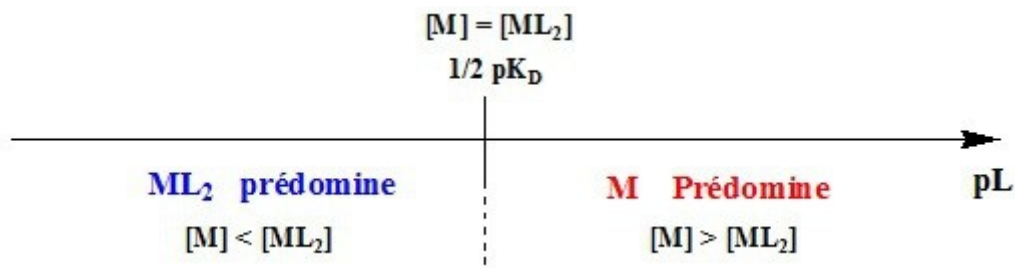


Le couple donneur/accepteur (de ligand L) stable en solution est donc ML/L

L'équilibre de complexation correspondant est :



L'expression logarithmique de K_D :

$$pL = \frac{1}{2} \left[pK_D + \log \frac{[M]}{[ML]} \right]$$


Exemple : Complexes instables

- **Cas du fer Fe³⁺ avec l'ion oxalate C₂O₄²⁻ :**

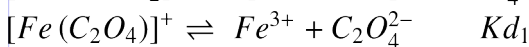
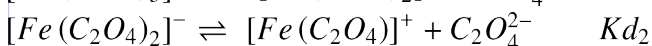
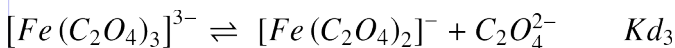
Les ion Fe³⁺ forment successivement avec le ligand C₂O₄²⁻ les complexes : [Fe (C₂O₄)⁺ ; [Fe (C₂O₄)₂]⁻ ; [Fe (C₂O₄)₃]³⁻

On donne : log β₁ = 9.4, log β₂ = 14.2, log β₃ = 20.2 .

a- Écrire les réactions de dissociation successives de ces complexes puis déduire les valeurs de leurs constantes de dissociation K_{d1}, K_{d2} et K_{d3}

b- Sur axe gradué en pC₂O₄ = -Log [C₂O₄], donner les domaines de prédominance des différentes espèces contenant Fe.

Les réactions de dissociation successive :



Déduire les valeurs de leurs constantes de dissociation K_{d1}, K_{d2}, K_{d3} et K_{d4} :

$$\text{Nous avons : } K_{dn} = \frac{\beta_{n-1}}{\beta_n} \Leftrightarrow pK_{dn} = \log \frac{\beta_n}{\beta_{n-1}}$$

Donc :

$$K_{d3} = \frac{\beta_2}{\beta_3} \Leftrightarrow pK_{d3} = \log \frac{\beta_3}{\beta_2}$$

$$K_{d2} = \frac{\beta_1}{\beta_2} \Leftrightarrow pK_{d2} = \log \frac{\beta_2}{\beta_1}$$

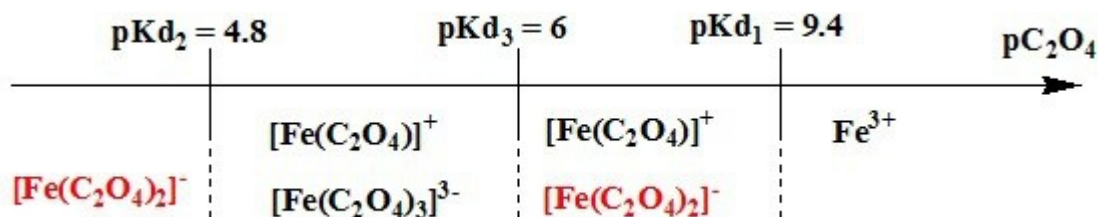
$$K_{d1} = \frac{1}{\beta_1} \Leftrightarrow pK_{d1} = \log \beta_1$$

Application numérique :

$$pKd_1 = 9.4 ; pKd_2 = 4.8 ; pKd_3 = 6$$

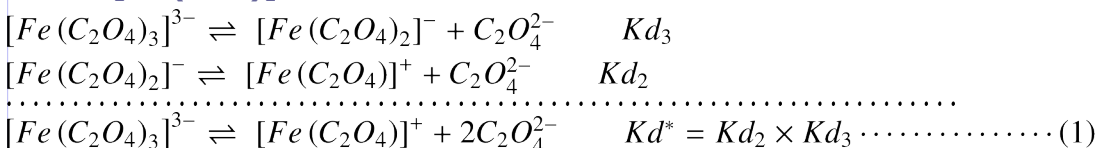
Domaines de prédominance des différentes espèces contenant Cu en fonction de pNH₃ :

On constate que : $pKd_3 > pKd_2 \Rightarrow pKd_n > pKd_{n-1} \Rightarrow$ Cas de complexe instable

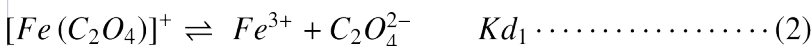


Le complexe $[Fe(C_2O_4)_2]^-$ possède deux domaines de prédominance **disjoints** → Cela signifie que ce complexe n'est **pas stable**.

$[Fe(C_2O_4)_2]^-$ se dismute en solution aqueuse : il réagit avec lui-même pour donner Fe^{3+} et $[Fe(C_2O_4)]^+$.



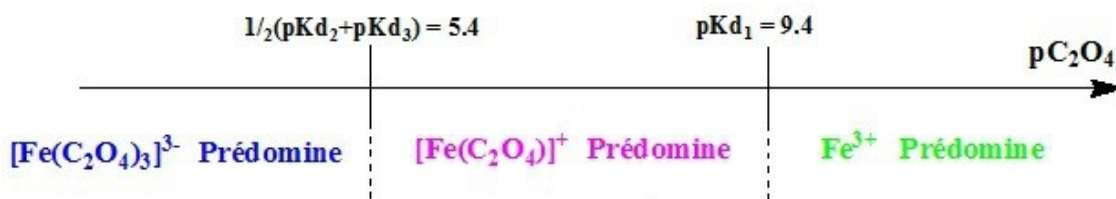
et :



L'expression logarithmique de **Kd*** et **Kd₁** :

$$\begin{cases} pC_2O_4 = pKd_1 + \log \frac{[Fe^{3+}]}{[[Fe(C_2O_4)]^+]} \\ pC_2O_4 = \frac{1}{2} \left[pKd_2 + pKd_3 + \log \frac{[[Fe(C_2O_4)]^+]}{[[Fe(C_2O_4)_3]^{3-}]} \right] \end{cases}$$

Résumons sur un axe horizontal en fonction de **pC₂O₄** :

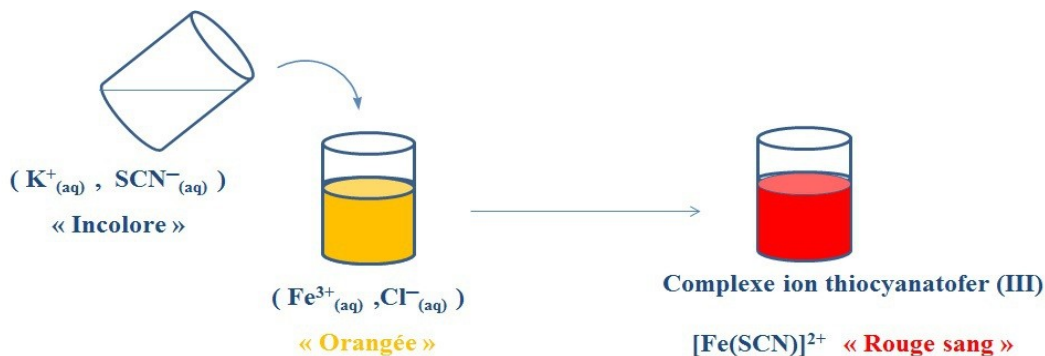


D. Complexation compétitive

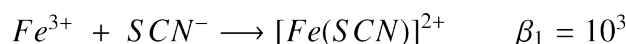


Méthode : Complexation compétitive

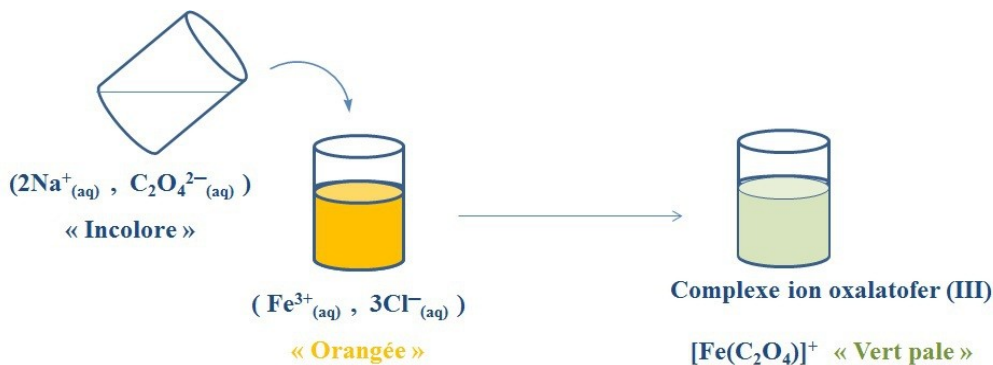
- **1^{ère} Cas** : Les ions Fe^{3+} réagissent avec les ions thiocyanate SCN^- pour former le complexe ion thiocyanatefer (III) $[Fe(SCN)]^{2+}$ de couleur **rouge sang**.



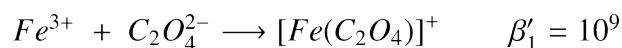
L'équilibre de la réaction est donné par l'équation :



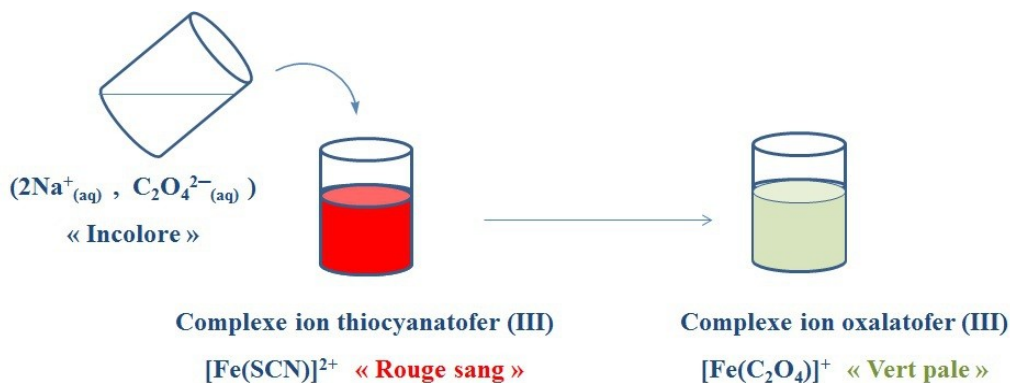
- **2^{ème} Cas :** Les ions Fe^{3+} réagissent avec les ions oxalate $C_2O_4^{2-}$ pour former le complexe ion oxalatofer (III) $[Fe(C_2O_4)]^+$ de couleur **Vert pale**.



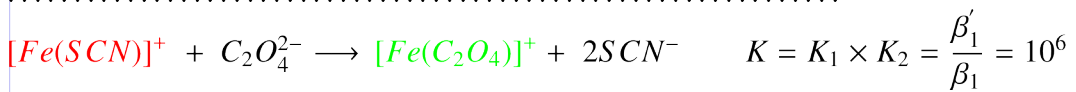
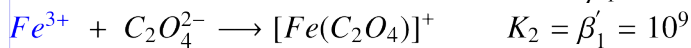
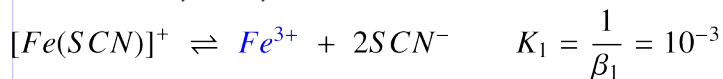
L'équilibre de la réaction est donné par l'équation :



- **3^{ème} Cas :** Lorsqu'on introduit des ions oxalate $C_2O_4^{2-}$ dans une solution en présence du complexe ion thiocyanatefer (III) $[Fe(SCN)]^{2+}$ de couleur **rouge sang**, la coloration **vert pale**, caractéristique du complexe ion oxalatofer (III) $[Fe(C_2O_4)]^+$ apparaît.



La réaction qui se produit est :



D'après la loi de chatelier, l'ajout des ions $C_2O_4^{2-}$ à un équilibre de complexation provoque la consommation des ions Fe^{3+} , ce qui favorise le déplacement de l'équilibre dans le sens de formation de Fe^{3+} et disparition du complexe $[Fe(SCN)]^{2+}$ (rouge sang) → Apparition du complexe $[Fe(C_2O_4)]^+$ (Vert pale)

A l'équilibre :

$$K = K_1 \times K_2 = \frac{\beta'_1}{\beta_1} = 10^6 > 10^4 \implies \text{Réaction totale}$$

$$\implies \beta'_1 ([Fe(C_2O_4)]^+) > \beta_1 ([Fe(SCN)]^+)$$

\implies Le complexe $[Fe(C_2O_4)]^+$ se forme préférentiellement

- **Conclusion :**

Lorsque deux complexes entrent en compétition, il y a formation **préférentielle** du complexe à constante de formation globale β_n la plus **grande**.

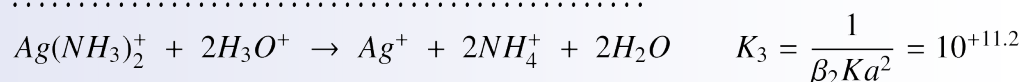
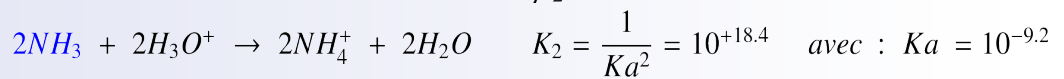
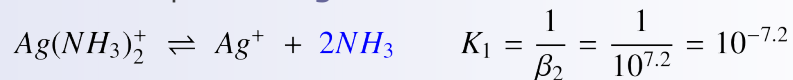
E. Effet du pH sur les équilibres de complexation



Fondamental : Effet du pH sur les équilibres de complexation

Un complexe à ligand basique se détruit en milieu acide :

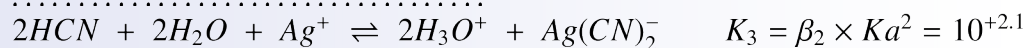
- Cas du complexe de Ag^+ avec l'ammoniac NH_3 :



$K_3 > 10^4$ → La réaction de **destruction** du complexe $[Ag(NH_3)_2]^+$ est **totale** en milieu **acide**.

Un acide faible devient plus fort par complexation de sa base conjuguée :

- Cas de l'acide cyanhydrique **HCN** :



$K_3 \gg K_1$ → Le **HCN** devient **plus fort** par complexation de sa base conjuguée CN^- .

F. QCM

Q1

Un élément central **M** est :

- Un acide de Lewis (donneurs d'électrons)
- Une base de Lewis (accepteur d'électrons)

Q2

Un ligand **L** est

- Un acide de Lewis (donneurs d'électrons)
- Une base de Lewis (accepteur d'électrons)

Q3

La liaison entre **M** et **L** est :

- Covalente
- covalente dative
- Ionique

Q4

Les ligands **polydentates** possèdent :

- un seul site de fixation.
- plusieurs sites de fixation.

Q5

Un complexe est d'autant plus **stable** que sa constante de formation globale β_n est

Q10

Un complexe à ligand basique se détruit

en milieu acide

en milieu basique

G. Exercices d'application

Exercice 1 :

Donner la nomenclature et l'indice de coordination des complexes suivants :

Question

$[\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$; $[\text{Cr}(\text{SCN})_4(\text{NH}_3)_2]^-$; $[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$; $[\text{Co}(\text{SO}_4)(\text{NH}_3)_5]\text{Br}$;
 $[\text{CoBr}(\text{NH}_3)_5]\text{SO}_4$; $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$; $[\text{FeCl}_2(\text{en})_2]^+$; $\text{K}[\text{PtCl}_3(\text{NH}_3)]$; $\text{Na}_2[\text{NiF}_6]$

Exercice 2 :

Donner la structure et l'indice de coordination des complexes suivants :

Question

- ion hexachloroplatinate (IV)
- pentacarbonylfer (0)
- tétrabromoaluminate (III) de sodium
- iodure de tétraamminezinc (II)
- ion biséthylènediaminecuivre (II)
- trisoxalatoferate (III) de potassium

Exercice 3 :

On considère les complexes $[\text{FeF}_i]^{2+}$ avec $i = 1, 2, 3, 4$. On donne : $\log \beta_1 = 6,0$;
 $\log \beta_2 = 10,7$; $\log \beta_3 = 13,7$ et $\log \beta_4 = 16,1$.

Questions

- 1- Écrire les réactions de formation successives de ces quatre complexes.
- 2- Donner l'expression des constantes de dissociation successives K_{d_i} des quatre complexes ; déterminer numériquement ces constantes.
- 3- Tracer le diagramme de prédominance en fonction de $\text{pF} = -\log [\text{F}^-]$.
On réalise une solution contenant initialement des ions ferriques Fe^{3+} à $10^{-3} \text{ molL}^{-1}$ et des ions fluorures à $0,1 \text{ molL}^{-1}$.
- 4- Déterminer le complexe majoritaire dans cette solution.
- 5- Nommer le complexe majoritaire.
- 6- Quelles sont les concentrations finales des ions présents en solution.

Exercice 4 :

On s'intéresse aux complexes formés par les ions argent Ag^+ avec les ions thiosulfate $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, de formule $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_i^{(2-i)-}$, avec $i = 1, 2$ et 3 .

Données : $K_{f_1} = 10^{+8,8}$, $K_{f_2} = 10^{+4,7}$, $K_{f_3} = 10^{+0,7}$.

Questions

1. Nommer et donner l'indice de coordination I_c de différents complexes formés.
2. Tracer le diagramme de prédominance des différentes espèces en fonction de $pS_2O_3^{2-} = -\log([S_2O_3^{2-}])$.
3. On considère une solution contenant initialement les ions argent Ag^+ à la concentration $C_0 = 5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. On verse une solution de thiosulfate de sodium ($2Na^+, S_2O_3^{2-}$). À l'équilibre, $pS_2O_3^{2-} = 3$. Déterminer la concentration de toutes les espèces en solution à l'équilibre.

Équilibres d'oxydoréduction



V

Définitions	100
Réalisation pratique des réactions d'oxydoréduction	102
Formule de Nernst et notion du potentiel rédox standard	106
Prévision le sens d'une réaction d'oxydoréduction	109
Détermination de K_{eq} d'une réaction Rédox	110
Complexes et oxydoréduction	110
pH et oxydoréduction	111
Produit de solubilité et oxydoréduction	112
QCM	113
Exercices d'application	115

- Apprendre à écrire et à équilibrer une réaction d'oxydoréduction.
- Savoir calculer force électromotrice (F.e.m) d'une pile.
- Prévoir le sens d'une réaction d'oxydoréduction.

A. Définitions

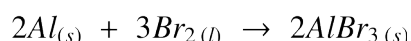
1. Oxydants et réducteurs

Expérience

- **Aluminium et (di)brome :**

On ajoute des morceaux d'aluminium métallique $Al_{(s)}$ au (di)brome pur $Br_{2(l)}$

Une réaction **violente** se produit :



On constate la formation d'un solide ionique blanc, le bromure d'aluminium : $Al^{3+}(Br^{-})_3$

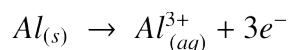
Interprétation :

- Chaque atome d'aluminium métallique **Al** neutre **perd des électrons** (trois électrons) de sa dernière couche pour se transformer en cation aluminium Al^{3+} . On dit qu'**il est oxydé**.
- Chaque molécule de (di)brome Br_2 neutre **gagne des électrons** (deux électrons) pour compléter les dernière couches de ses deux atomes qui deviennent des anions bromure Br^{-} . On dit qu'**elle est réduite**.

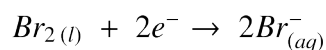


Définition : Oxydants et réducteurs

Un réducteur : c'est une espèce chimique susceptible de **céder** un ou plusieurs électrons (**ici : Al**).



Un Oxydant : c'est une espèce chimique susceptible de **capter** un ou plusieurs électrons (**ici : Br₂**).



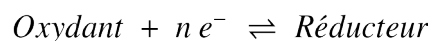
2. Couple (Oxydant / réducteur)



Définition : Couple (Oxydant / réducteur)

Dans le couple redox, le réducteur est toujours présenté à droite de l'oxydant (**Ox / Red**).

Un couple **oxydant / réducteur** est l'ensemble d'un oxydant et d'un réducteur qui se correspondent dans une demi équation électronique :



5. Nombre ou degré d'oxydation



Fondamental : Nombre ou degré d'oxydation

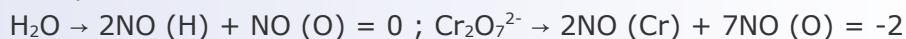
Le degré d'oxydation **DO** d'un élément est caractérisé par un nombre d'oxydation **NO**. C'est un nombre entier positif, négatif ou nul, représenté en chiffres romains.

Il indique l'importance de la perte ou du gain d'électrons de l'élément, par rapport à l'atome neutre.

pour déterminer le degré d'oxydation d'une espèce, il faut respecter les règles suivantes :

- Atome isolé neutre : Cu, Co, Ag, ..., etc \rightarrow NO (Cu) = NO (Co) = NO (Ag) = 0.
- Combinaison neutre formées d'un seule élément :
 $F_2, Br_2, Cl_2, O_2 \rightarrow$ NO (F) = NO (Br) = NO (Cl) = NO (O) = 0.
- Ions monoatomique:
NO = charge portée par l'ion : $Cl^- \rightarrow$ NO (Cl) = -I ; $O^{2-} \rightarrow$ NO (O) = - II ;
 $Fe^{3+} \rightarrow$ NO (Fe) = +III.
- La somme algébrique des NO des atomes constituant un groupement atomique = charge globale du groupement

Exemples :



- Le NO du Fluor (élément le plus électronégatif) = -I
(sauf dans $F_2 \rightarrow$ NO (F) = 0).
- L'oxygène (élément le plus électronégatif après le fluor) a un NO = -II
(sauf dans des liaisons O-F ou O-O)
Exemples : $F_2O \rightarrow$ NO (F) = -I et NO (O) = +II ; $H_2O_2 \rightarrow$ NO (H) = +I et NO(O) = -I
- Le NO de l'hydrogène $H^+ \rightarrow$ NO (H) = +I (sauf dans $H_2 \rightarrow$ NO (H) = 0) et dans les hydrures NaH, KH, LiH,(NO (H) = -I) car Na, K, Li, ... sont plus électropositifs que l'hydrogène.

B. Réalisation pratique des réactions d'oxydoréduction

1. Transfert directe d'électrons (Voie chimique)

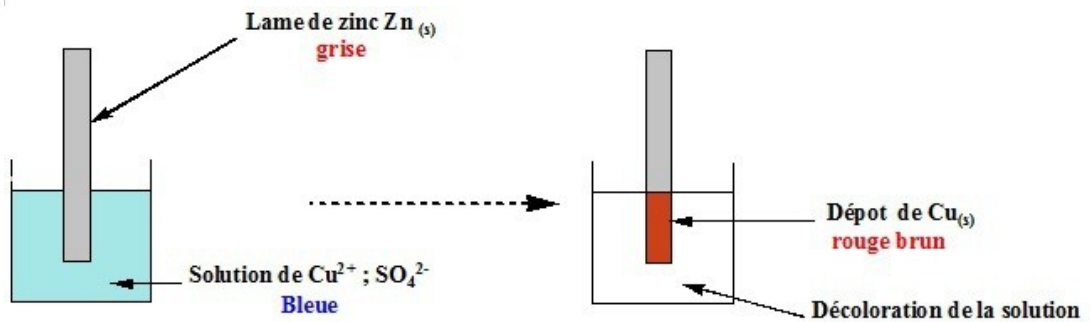
Lorsque l'on met en contact l'oxydant d'un couple et le réducteur d'un autre couple, une transformation chimique peut avoir lieu. Il y a alors **transfert direct d'électrons** entre les deux espèces chimiques.



Exemple : Transfert directe d'électrons

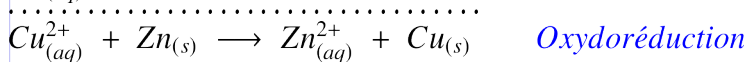
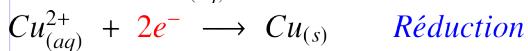
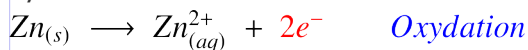
On immerge lame de Zinc **Zn** de couleur **grise** dans une solution de sulfate de cuivre (II) de couleur **bleue**.

- Au bout d'une durée on observe alors sur la lame d zinc un dépôt **brun rouge** et la **décoloration** de la solution de sulfate de cuivre (II).



Les atomes **réducteurs** de zinc Zn (**grise**), donnant des électrons, sont **oxydés** et deviennent Zn^{2+} (**solution incolore**). Les ions **oxydants** de cuivre (II) Cu^{2+} (**bleue**), recevant des électrons, sont **réduits** et deviennent Cu (**rouge brun**).

L'équation de la réaction associée à cette transformation chimique spontanée du système s'écrit :



2. Transfert indirect d'électrons (Voie électrochimique)

Les 2 demie réactions ont lieu dans 2 compartiment distinct reliés l'un à l'autre par un conducteur électrique. L'ensemble constitue une cellule électrochimique.

Il en existe **2 types** :

- **Cellule galvanique (pile)** : réactions spontanées (naturelles).
- **Cellule d'électrolyse** : réaction forcée à l'aide d'une source d'énergie électrique ; sens inverse à celui de la cellule galvanique (pile) correspondante.



Définition : Cellule galvanique (pile)

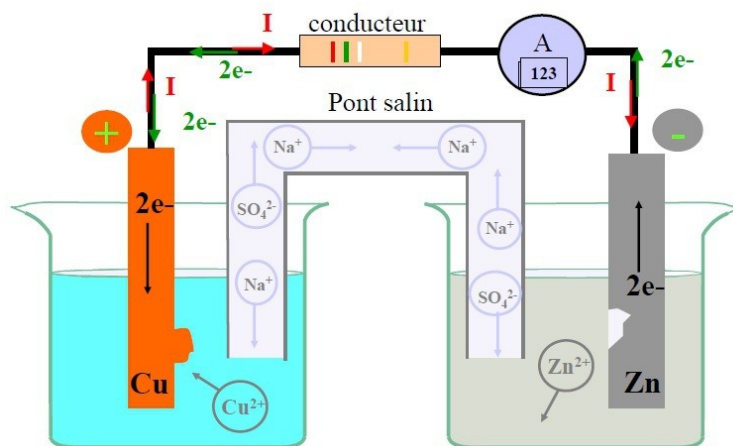
Une **pile** électrochimique est un **générateur** qui transforme de l'**énergie chimique** issue d'une réaction d'**oxydoréduction** spontanée (naturelle) en **énergie électrique**.

Constitution de la pile Daniell :

Cette pile a été inventée par le chimiste britannique **John Daniell** en **1836**. Elle est constituée de deux compartiments :

- Un premier compartiment contient une solution de sulfate de cuivre (II) (**Cu^{2+} ; SO_4^{2-}**) et une lame de cuivre (**Cu**).
- Un deuxième compartiment contient une solution de sulfate de zinc (II) (**Zn^{2+} ; SO_4^{2-}**) et une lame de zinc (**Zn**).

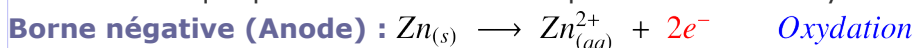
Les deux solutions sont reliées par un pont salin (tube en U contenant une solution électrolyte $2Na^+$, SO_4^{2-}). Les lames de cuivre et de zinc constituent les deux électrodes (bornes) du générateur électrochimique (pile) ainsi constitué.



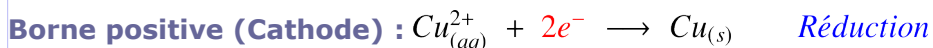
Fonctionnement de la pile Daniell :

On relie les deux électrodes par un circuit extérieur formé par un conducteur ohmique en série avec un ampèremètre. L'ampèremètre note le passage d'un courant allant de la lame de cuivre (**borne positive**) vers la lame de zinc (**borne négative**). On peut également dire qu'à l'extérieur de la pile des électrons quittent la lame de zinc pour se diriger vers la lame de cuivre. Expliquons l'existence de ce courant électrique.

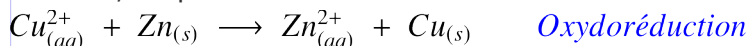
Les électrons qui quittent la lame de zinc proviennent de l'oxydation de ce métal :



Lorsque les électrons, après avoir traversé le conducteur ohmique et l'ampèremètre, arrivent sur la lame de cuivre, ils entrent en contact avec les ions Cu^{2+} et ils réduisent ces derniers :



Au total, on peut écrire la réaction du fonctionnement de la pile :

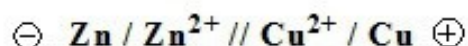


Rôle du pont salin :

- Permettre le passage du courant dans la pile.
- Assurer la neutralité électrique des solutions (par migration des cations Na^+ dans le sens du courant électrique I dans le pont, les anions SO_4^{2-} dans le sens contraire)

Représentation formelle d'une pile :

La représentation formelle de la pile est obtenue en plaçant la borne négative à gauche et en indiquant les espèces chimiques rencontrées dans la pile. Le pont salin est représenté par une double barre.



Force électromotrice (F.é.m.) d'une pile :

La f.e.m d'une pile, notée E , est la différence entre les deux potentiels des électrodes

$$F.é.m = E = E_{Cathode} - E_{Anode} = E_+ - E_- = E_{Oxydation} - E_{Réduction}$$

La f.é.m se mesure à l'aide d'un voltmètre branché aux bornes de la pile.

Quantité d'électricité Q débitée par une pile :

Lorsqu'une pile débite un courant d'intensité constante I pendant une durée t, elle fait circuler une quantité d'électricité Q telle que :

$$Q = I \times \Delta t$$

Q : Quantité d'électricité débitée par la pile "exprimée en Coulomb".

I : Intensité du courant "exprimée en Ampère".

Δt : Durée de fonctionnement de la pile "exprimée en seconds".

Quantité d'électricité maximale Q_{max} débitée par une pile " Capacité d'une pile " :

La quantité maximale Q_{max} d'électricité débitée par la pile est la quantité d'électricité débitée entre l'instant de sa fabrication et l'instant où son état d'équilibre (état final) est atteint. La pile est alors usée

Q_{max} est donnée par la relation :

$$Q_{max} = Ne_{max}^- \times |e^-| = n_{e^-max} \times N_a \times |e^-| = z \times y_{max} \times F$$

Ne_{max}⁻ : Le nombre maximal d'électrons qui peuvent être transférés d'une électrode à l'autre.

ne_{max}⁻ : Le nombre de mole maximal d'électrons qui peuvent être transférés d'une électrode à l'autre.

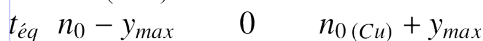
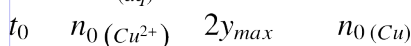
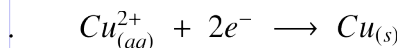
z : Nombre stoechiométrique associé aux électrons transférés dans l'équation de la réaction d'oxydoréduction.

y_{max} : L'avancement maximal en mol.

F : La constante de faraday **F = N_a x e⁻ = 96500 C/mol** → La charge d'une mole d'électrons.

Exemple :

Pour déterminer la quantité maximale d'électricité débitée par la pile de Daniell, on déduit l'avancement maximal y_{max} de la réaction de réduction "**Cu²⁺ réactif limitant**"



à l'équilibre : *pile usée* $\implies n_0 - y_{max} = 0 \implies n_0 = y_{max}$

$$Q_{max} = 2y_{max} \times F = 2n_0(Cu^{2+}) \times F$$



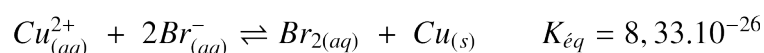
Définition : Cellule d'électrolyse

Une **réaction d'oxydoréduction** peut être forcée si le système chimique est traversé par un courant électrique imposé par un générateur. Il se produit alors un **transfert forcé d'électrons** entre un **réducteur** et un **oxydant**. Une telle réaction est appelée une **électrolyse**.

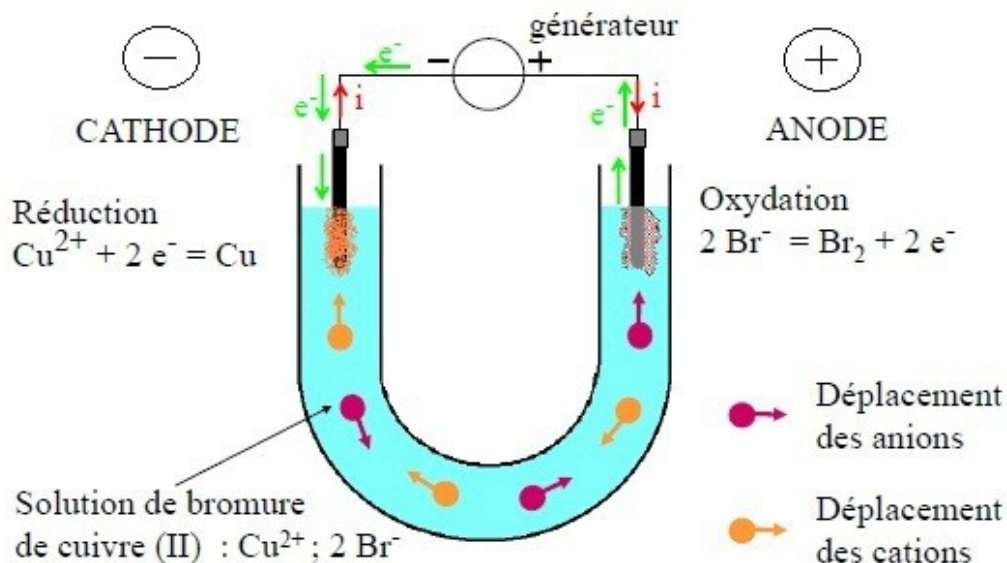
Transformation forcée entre le cuivre (Cu) et le dibrome (Br₂) :

Dans un tube à essais, on mélange une solution de bromure de potassium (K⁺ ; Br⁻) (**solution incolore**) et une solution de sulfate de cuivre (Cu²⁺ ; SO₄²⁻) (**solution bleue**)

Le système est presque à l'équilibre, il n'évolue presque pas (K_{éq} = 8,33.10⁻²⁶).



Il est possible de forcer la réaction en lui apportant de l'**énergie électrique** grâce à un générateur à tension variable. On impose une tension à une solution de bromure de cuivre (Cu^{2+} ; 2Br^-) dans un tube en U :



- Les électrons sont libérés par l'**oxydation** des ions Br^- :
 $2\text{Br}_{(aq)}^- \rightleftharpoons \text{Br}_{2(aq)} + 2e^-$
- Les électrons sont consommés par la **réduction** des ions Cu^{2+} :
 $\text{Cu}_{(aq)}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Cu}_{(s)}$
- L'équation du fonctionnement de l'électrolyse :
 $\text{Cu}_{(aq)}^{2+} + 2\text{Br}_{(aq)}^- \longrightarrow \text{Br}_{2(aq)} + \text{Cu}_{(s)}$

C. Formule de Nernst et notion du potentiel rédox standard

1. La formule de Nernst



Définition : La formule de Nernst

le potentiel du couple (**Ox/Red**) est donné par la relation de **Nernst** :

$$E_{(\text{Ox}/\text{Red})} = E_{(\text{Ox}/\text{Red})}^0 + \frac{RT}{nF} \ln Q$$

F : 1 Faraday = 96 500 C/mol

R (Constante des gaz parfaits) : 8,31 unités S.I

T (température ambiante en Kelvin) : 298 K

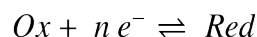
E_(ox/red) : Potentiel du couple (Ox/Red) en Volt

E⁰_(ox/red) : Potentiel standard du couple (Ox/Red) en Volt

n : le nombre d'électron échangé aux cours de la réaction.

Q : Quotient réactionnel (à l'équilibre $Q = K_{\text{éq}}$)

Pour une demi-réaction :



La relation de Nernst est donnée par l'équation :

$$E_{(Ox/Red)} = E_{(Ox/Red)}^0 + \frac{0.059}{n} \log \frac{a_{Ox}}{a_{Red}}$$

Avec :

$$2,3RT/F = 0.059$$

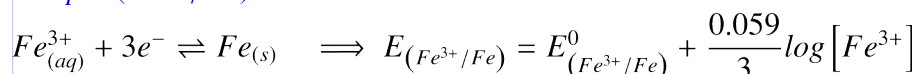
a_{Ox} : Activité de l'oxydant.

a_{Red} : Activité de réducteur.

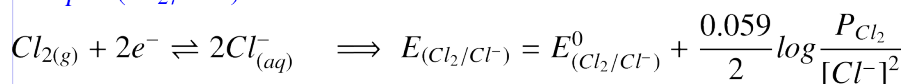


Exemple : La formule de Nernst

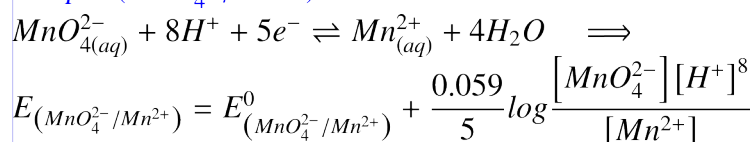
Couple (Fe³⁺/Fe) :



Couple (Cl₂/Cl⁻) :



Couple (MnO₄²⁻/Mn²⁺) :



2. Mesure de potentiel standard d'électrode

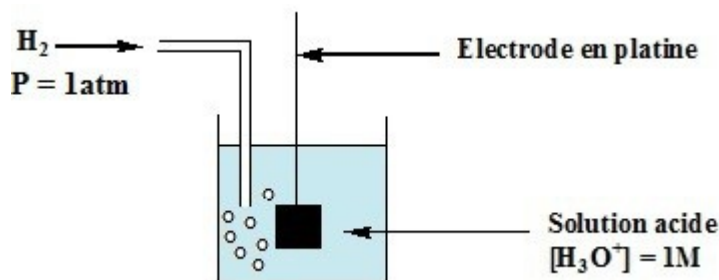
Il est impossible de mesurer directement, avec un voltmètre, le potentiel d'une électrode. Par contre, on peut mesurer une différence de potentiel D.D.P entre deux électrodes nécessitant d'une électrode de référence "**Électrode Standard à hydrogène (E.S.H)**"

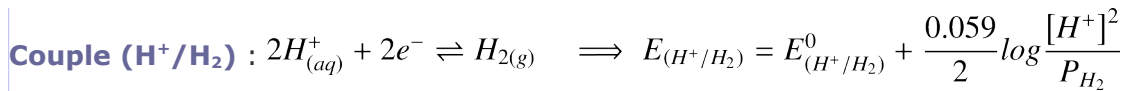


Définition : Électrode Standard à hydrogène (E.S.H)

L'électrode choisie comme référence est l'électrode standard à hydrogène **E.S.H** (ou électrode normale à hydrogène, E.N.H.) qui met en jeu le couple **H⁺/H₂(g)** dans les conditions standards.

Une lame de platine plongeant dans une solution d'acide fort de **pH = 0**, et dans laquelle barbotage du d-hydrogène H₂ (g) à la pression de **1 atm**.





Par convention : $E^0_{(H^+/H_2)} = 0V$

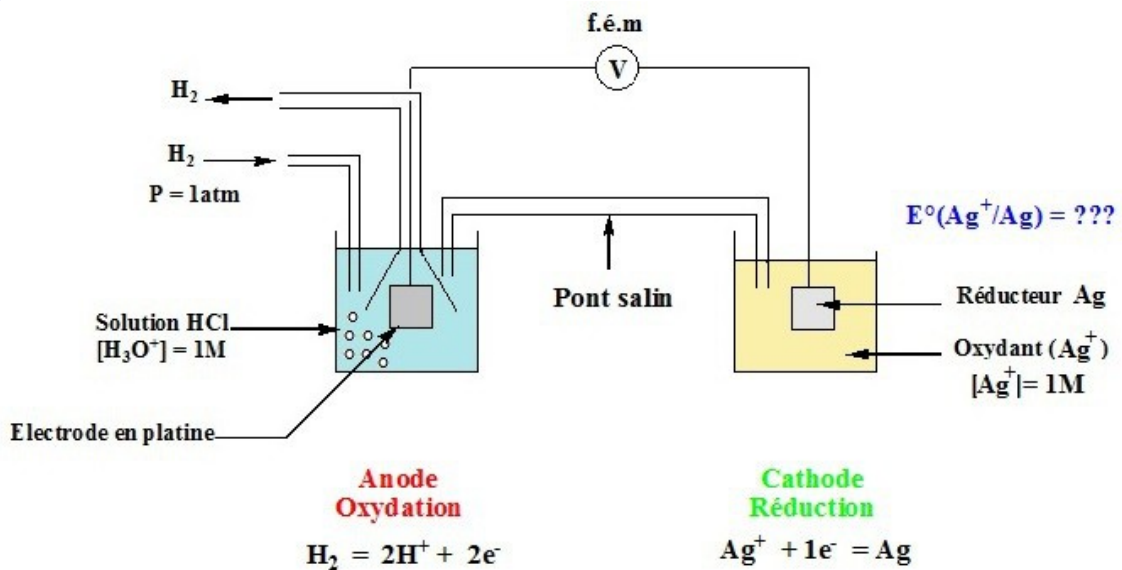
avec : $[H_3O^+] = 1M$ et $P = 1 \text{ atm} \implies E_{(H^+/H_2)} = E^0_{(H^+/H_2)} = 0V$



Méthode : potentiel standard d'électrode E°

Le potentiel standard d'électrode E°_(Ox/Red) est égal à la f.é.m d'une pile dans laquelle :

- Une demi-pile est celle du couple redox considéré (Exemple : **Ag⁺/Ag**).
- L'autre demi-pile est celle du couple d'électrode de référence (Électrode standard à hydrogène).



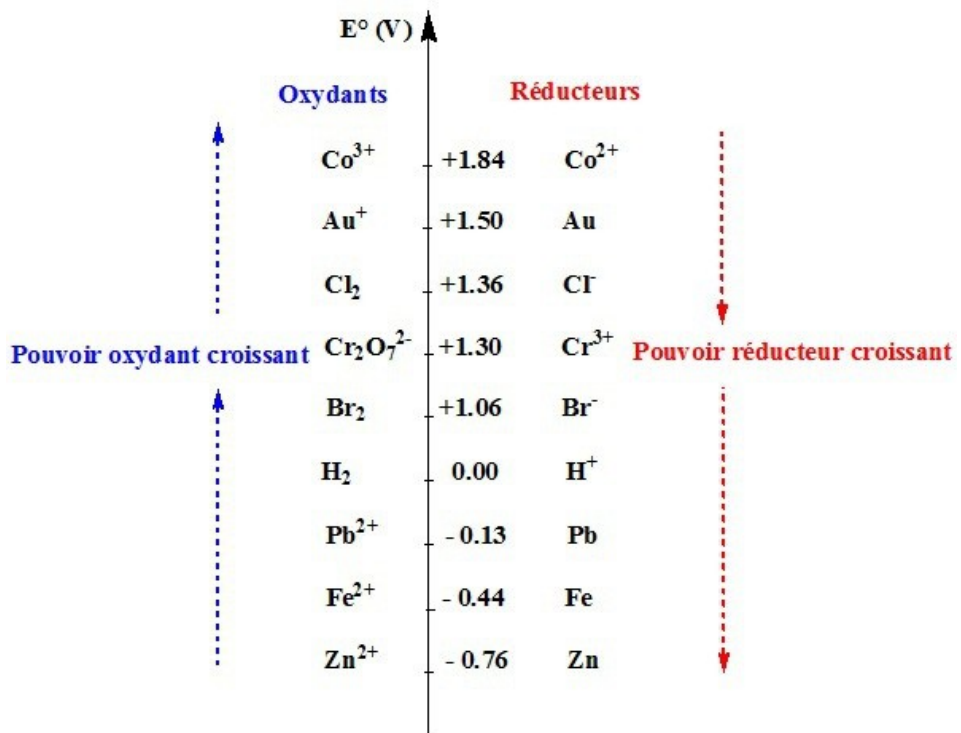
La f.é.m de cette pile est donnée par la relation :

$$f.é.m = E_{Cathode} - E_{Anode} = E^0_{(Ag^+/Ag)} + \frac{0.059}{1} \log [Ag^+] - E^0_{(H^+/H_2)} - \frac{0.059}{2} \log \frac{P_{H_2}}{[H^+]^2}$$

avec : $[H^+] = 1M$; $[Ag^+] = 1M$; $P_{H_2} = 1atm$; $E^0_{(H^+/H_2)} = 0V$

$\implies F.é.m = E^0_{(Ag^+/Ag)} \implies$ La valeur lue sur le voltmètre

Les différents potentiels standards des couples (Ox/Red) sont déterminés par la même méthode. Ils sont classés sur un axe verticale :



D. Prédiction le sens d'une réaction d'oxydoréduction



Méthode

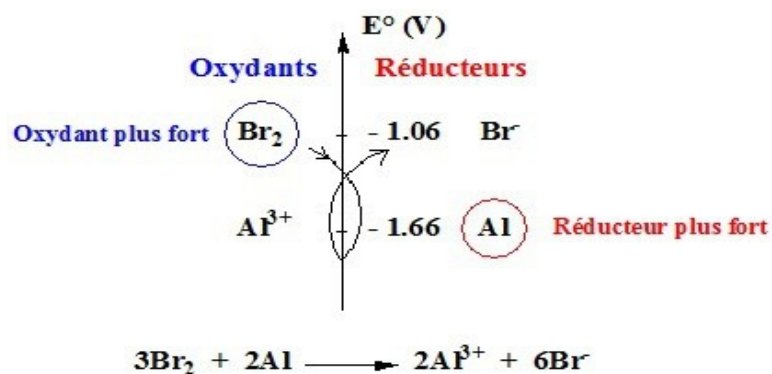
Soit la réaction d'oxydoréduction : $3\text{Br}_{2(l)} + 2\text{Al}_{(s)} \rightleftharpoons 6\text{Br}^-_{(aq)} + 2\text{Al}^{3+}_{(aq)}$

Les couples correspondants sont : $(\text{Br}_2/\text{Br}^-)$ et $(\text{Al}^{3+}/\text{Al})$

- Sur l'échelle de potentiels standards E° :

- 1- Placer les couples mis en jeu.
- 2- Entourer les espèces qui réagissent.
- 3- En partant de l'espèce la plus haute sur l'échelle.

⇒ La réaction qui se produit le mieux en solution, appelée **réaction prépondérante**, est celle entre l'oxydant le plus fort et le réducteur la plus forte entre les deux couples pour donner l'oxydant et le réducteur les plus faibles.



E. Détermination de K_{éq} d'une réaction Rédox



Méthode : Détermination de la constante d'équilibre d'une réaction Redox

Soit la réaction d'oxydoréduction : $3Zn_{(aq)}^{2+} + 2Al_{(s)} \rightleftharpoons 3Zn_{(s)} + 2Al_{(aq)}^{3+}$

Les couples correspondants sont : $E_{(Zn^{2+}/Zn)}^0 = -0.76V$ et $E_{(Al^{3+}/Al)}^0 = -1.66V$

La constante d'équilibre de la réaction est donnée par la relation : $K_{éq} = \frac{[Al^{3+}]_{éq}^2}{[Zn^{2+}]_{éq}^3}$

à l'équilibre, il existe un seul potentiel : $E_{(Al^{3+}/Al)} = E_{(Zn^{2+}/Zn)}$

$$\Rightarrow E_{(Al^{3+}/Al)}^0 + \frac{0.059}{3} \log [Al^{3+}] = E_{(Zn^{2+}/Zn)}^0 + \frac{0.059}{2} \log [Zn^{2+}]$$

$$\Rightarrow E_{(Al^{3+}/Al)}^0 - E_{(Zn^{2+}/Zn)}^0 = \frac{0.059}{2} \log [Zn^{2+}] - \frac{0.059}{3} \log [Al^{3+}]$$

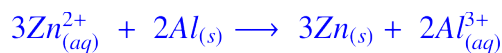
$$\Rightarrow E_{(Al^{3+}/Al)}^0 - E_{(Zn^{2+}/Zn)}^0 = \frac{0.059}{6} \log [Zn^{2+}]^3 - \frac{0.059}{6} \log [Al^{3+}]^2$$

$$\Rightarrow E_{(Al^{3+}/Al)}^0 - E_{(Zn^{2+}/Zn)}^0 = \frac{0.059}{6} \log \frac{[Zn^{2+}]^3}{[Al^{3+}]^2} = \frac{0.059}{6} \log \frac{1}{K_{éq}}$$

$$\Rightarrow K_{éq} = 10^{\frac{6}{0.059} (E_{(Zn^{2+}/Zn)}^0 - E_{(Al^{3+}/Al)}^0)}$$

Application numérique :

$$\Rightarrow K_{éq} = 10^{\frac{6}{0.059} (-0.76 - (-1.66))} = 10^{+91.52} \gg 10^4 \Rightarrow \text{Réaction Totale}$$

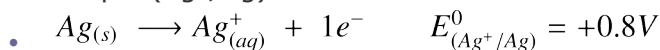


F. Complexes et oxydoréduction

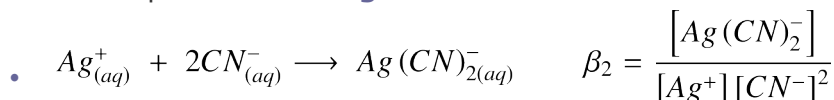


Méthode : Complexes et oxydoréduction

Soit le couple (Ag⁺/Ag) :

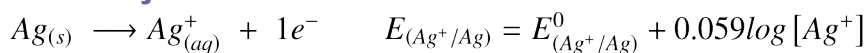


L'ion **CN⁻** complexe les ions **Ag⁺** dans une réaction totale :

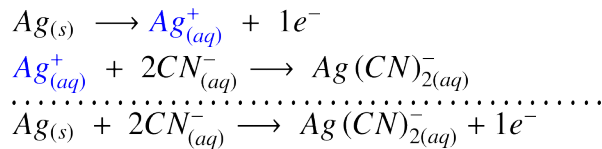


Les potentiels des couples sont donnés par les relations suivantes :

• **Avant l'ajout de CN⁻ :**



• **Après l'ajout de CN⁻ :**



$$\begin{aligned}
 E_{(\text{Ag}(\text{CN})_2^-/\text{Ag})} &= E_{(\text{Ag}(\text{CN})_2^-/\text{Ag})}^0 + 0.059 \log \frac{[\text{Ag}(\text{CN})_2^-]}{[\text{CN}^-]^2} \\
 \implies E_{(\text{Ag}(\text{CN})_2^-/\text{Ag})} &= E_{(\text{Ag}(\text{CN})_2^-/\text{Ag})}^0 + 0.059 \log \beta_2 [\text{Ag}^+]
 \end{aligned}$$

à l'équilibre, il y a un seul potentiel : $E_{(\text{Ag}(\text{CN})_2^-/\text{Ag})} = E_{(\text{Ag}^+/\text{Ag})}$

$$\implies E_{(\text{Ag}(\text{CN})_2^-/\text{Ag})}^0 = E_{(\text{Ag}^+/\text{Ag})}^0 - 0.059 \log \beta_2$$

Application numérique :

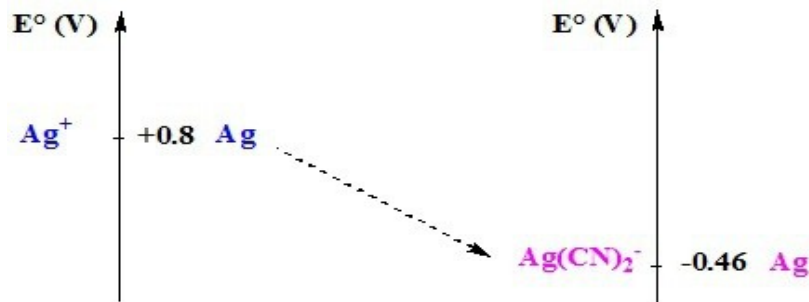
$$\implies E_{(\text{Ag}(\text{CN})_2^-/\text{Ag})}^0 = 0.8 - 0.059 \log 10^{21}$$

$$\implies E_{(\text{Ag}(\text{CN})_2^-/\text{Ag})}^0 = -0.46 \text{ V}$$

Conclusion :

La complexation de l'oxydant (**Ag⁺**) diminue fortement son potentiel standard **E°**, ce qui favorise :

- Diminution du pouvoir oxydant de **Ag⁺**
- Augmentation du pouvoir réducteur de **Ag**

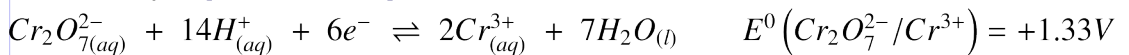


G. pH et oxydoréduction



Méthode : pH et oxydoréduction

Soit le couple (**Cr₂O₇²⁻/Cr³⁺**) :



Le potentiel du couple est donné par la relation suivante :

$$E_{(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+})} = E_{(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+})}^0 + \frac{0.059}{6} \log \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}][\text{H}^+]^{14}}{[\text{Cr}^{3+}]^2}$$

$$\implies E_{(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+})} = E_{(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+})}^0 + \frac{0.059 \times 14}{6} \log [\text{H}^+] + \frac{0.059}{6} \log \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]}{[\text{Cr}^{3+}]^2}$$

$$\implies E_{(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+})} = E_{(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+})}^0 - \frac{0.059 \times 14}{6} \text{pH} + \frac{0.059}{6} \log \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]}{[\text{Cr}^{3+}]^2}$$

$$\Rightarrow E_{(Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+})} = E_{(Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+})}^{0/} + \frac{0.059}{6} \log \frac{[Cr_2O_7^{2-}]}{[Cr^{3+}]^2}$$

$$\text{Avec : } E_{(Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+})}^{0/} = E_{(Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+})}^0 - 0.137 \text{ pH}$$

Le potentiel du couple ($Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$) peut être sensible au pH du milieu. On définit alors pour chaque valeur du **pH** un potentiel standard apparent $E^{\circ'}$

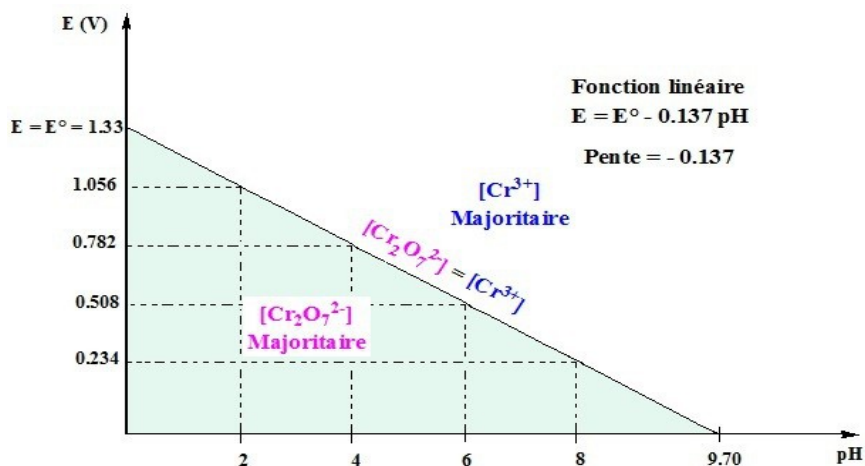
- $E^{\circ'} = E^{\circ} - 0.137 \text{ pH}$ est une équation d'une droite $y = ax + b$ avec : **a = -0.137** et **b = E[°]**

Si :

$$[Cr_2O_7^{2-}] = [Cr^{3+}] \Rightarrow E_{(Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+})} = E_{(Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+})}^{0/} = E_{(Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+})}^0 - 0.137 \text{ pH}$$

Traçons le courbe de l'équation linéaire :

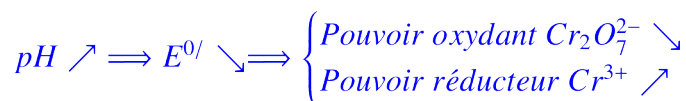
$$E_{(Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+})} = E_{(Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+})}^{0/} = E_{(Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+})}^0 - 0.137 \text{ pH}$$



Conclusion :

L'**augmentation** du **pH** du milieu engendre :

- Une **diminution** du potentiel standard apparent $E^{\circ'}$ du couple ($Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$).
- Une **augmentation** du pouvoir réducteur de réducteur Cr^{3+} .
- Une **diminution** du pouvoir oxydant de l'oxydant $Cr_2O_7^{2-}$.

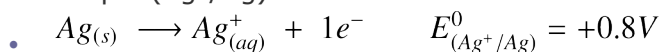


H. Produit de solubilité et oxydoréduction

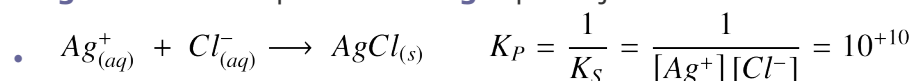


Méthode : Produit de solubilité et oxydoréduction

Soit le couple (Ag^+/Ag) :

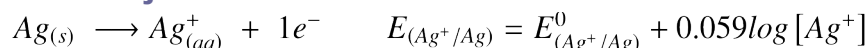


L'ion Ag^+ forme un sel peu soluble AgCl par l'ajout des ions Cl^- :

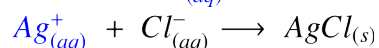


Les potentiels des couples sont donnés par les relations suivantes :

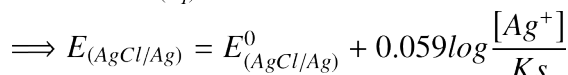
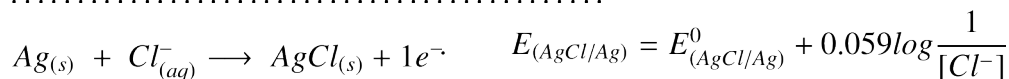
• **Avant l'ajout de Cl^- :**



• **Après l'ajout de Cl^- :**



.....



à l'équilibre, il y a un seul potentiel : $E_{(\text{AgCl}/\text{Ag})} = E_{(\text{Ag}^+/\text{Ag})}$

$$\implies E_{(\text{AgCl}/\text{Ag})}^0 = E_{(\text{Ag}^+/\text{Ag})}^0 - 0.059 pK_S$$

Application numérique :

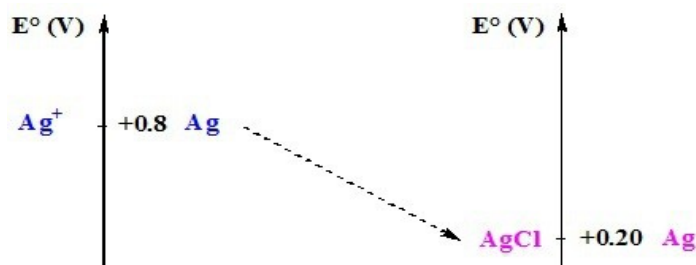
$$\implies E_{(\text{AgCl}/\text{Ag})}^0 = 0.8 - 0.059 \times 10$$

$$\implies E_{(\text{AgCl}/\text{Ag})}^0 = +0.21 \text{ V}$$

Conclusion :

La précipitation de l'oxydant (Ag^+) diminue fortement son potentiel standard E^0 , ce qui favorise :

- Diminution du pouvoir oxydant de Ag^+
- Augmentation du pouvoir réducteur de Ag



I. QCM

Q1

Un oxydant est une espèce chimique

capable de **céder** un ou plusieurs électrons

capable d'**accepter** un ou plusieurs électrons

Q2

Une **réaction d'oxydoréduction**

- consiste en un **transfert d'électrons** entre un **oxydant** et un **réducteur** du même couple.
- consiste en un **transfert d'électrons** entre un **oxydant** d'un couple et un **réducteur** d'un autre couple.

Q3

Une **pile électrochimique** est un **générateur**

- qui transforme de l'**énergie chimique** issue d'une réaction d'**oxydoréduction** non spontanée (forcée) en **énergie électrique**.
- qui transforme de l'**énergie chimique** issue d'une réaction d'**oxydoréduction** spontanée (naturelle) en **énergie électrique**.

Q4

le potentiel du couple (**Ox/Red**) est donné par la relation :

- $E_{(Ox/Red)} = E_{(Ox/Red)}^0 + \frac{0.059}{n} \log \frac{a_{Ox}}{a_{Red}}$
- $E_{(Ox/Red)} = E_{(Ox/Red)}^0 - \frac{0.059}{n} \log \frac{a_{Ox}}{a_{Red}}$

Q5

La **f.é.m** de cette pile est donnée par la relation :

- $f.é.m = E_{Cathode} - E_{Anode}$
- $f.é.m = E_{Anode} - E_{Cathode}$

Q6

Le potentiel du couple (**Cl₂/Cl⁻**) est donné par la relation :

- $Cl_{2(g)} + 2e^- \rightleftharpoons 2Cl_{(aq)}^- \implies E_{(Cl_2/Cl^-)} = E_{(Cl_2/Cl^-)}^0 + \frac{0.059}{2} \log \frac{P_{Cl_2}}{[Cl^-]^2}$
- $Cl_{2(g)} + 2e^- \rightleftharpoons 2Cl_{(aq)}^- \implies E_{(Cl_2/Cl^-)} = E_{(Cl_2/Cl^-)}^0 + \frac{0.059}{1} \log \frac{P_{Cl_2}}{[Cl^-]^2}$

Q7

Une réaction d'oxydoréduction prépondérante se fait entre :

- L'oxydant le plus fort et le réducteur le plus faible.
- L'oxydant le plus fort et le réducteur le plus fort.

Q8

La complexation de l'oxydant

- diminue son pouvoir oxydant (E° diminue)
- augmente son pouvoir oxydant (E° augmente)

Q9

La précipitation de l'oxydant d'un couple

- diminue fortement son potentiel standard E°
- augmente fortement son potentiel standard E°

Q10

L'équilibre d'une pile est atteint "pile usée" lorsque sa force électromotrice f.é.m est

- F.é.m < 0
- F.é.m = 0

J. Exercices d'application

Exercice 01 :

Préciser les nombres d'oxydation des éléments constitutifs des composés suivants :

Question

H_3PO_4 ; $K_2Cr_2O_7$; ClO_4^- ; LiH ; Br^- ; FeF_3 ; O_2 ; IO_3^- ; Al^{3+} , MgO ; SiO_2 ; BrO_4^-

Exercice 02 : (ES1-EPST Tlemcen-2016)

On réalise une pile électrochimique afin de déterminer le produit de solubilité du sulfate d'argent Ag_2SO_4 . On réalise pour cela deux demi-piles :

Première demi-pile (Born +) : On plonge une électrode d'Argent dans une solution **S**, cette solution est préparée en dissolvant 20,4 g de nitrate d'argent ($AgNO_3$) dans l'eau pure, le volume de la solution **S** est de 150 mL.

Deuxième demi-pile (Born -) : On plonge une électrode d'Argent dans une solution saturée de sulfate d'argent (Ag_2SO_4) en présence d'un excès de sulfate de

sodium Na_2SO_4 .

Les deux demi-piles sont reliées par un pont salin.

Données :

$M(\text{Ag}) = 108 \text{ g.mol}^{-1}$; $M(\text{N}) = 14 \text{ g.mol}^{-1}$; $M(\text{O}) = 16 \text{ g.mol}^{-1}$; $M(\text{S}) = 32 \text{ g.mol}^{-1}$; $E^0\text{Ag}^+/\text{Ag} = 0.80 \text{ V}$

Questions

1. Exprimer et calculer le potentiel de la première demi-pile.
2. La force électromotrice de la pile est égale à 0.12 V :
 - 2.1. Calculer le potentiel de la deuxième demi-pile et en déduire la concentration molaire des ions Ag^+ .
 - 2.2. Faire un schéma détaillé de la pile.
3. La concentration en ions SO_4^{2-} dans la deuxième demi-pile vaut 0.25 mol.L^{-1} . Calculer le produit de solubilité du sulfate d'argent Ag_2SO_4 .
4. Calculer la solubilité de Ag_2SO_4 dans l'eau pure.

Exercice 03 : (Concours 2016)

1. On considère la pile constituée des deux demi-piles ci-dessous reliés par un pont salin et un conducteur ohmique : $\text{Zn}/\text{Zn}^{2+} \parallel \text{Ag}^+/\text{Ag}$

Dans les deux compartiments, les solutions ioniques ont même volume $V = 100 \text{ mL}$ et même concentration molaire $C = 0.1 \text{ M}$.

Données : Constante de Nernst : $2.3RT/F = 0.06 \text{ V}$; $E^0 (\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}) = - 0.76 \text{ V}$; $E^0 (\text{Ag}^+ / \text{Ag}) = +0,8\text{V}$; $\text{Log } \beta_2 = 21.1$

Questions

- 1.1. Faire un schéma complet de la pile.
- 1.2. Écrire les demi-équations se produisant à chacune des électrodes et en déduire la réaction bilan de fonctionnement de cette pile.
- 1.3. Déterminer la force électromotrice de cette pile.
- 1.4. Déterminer la constante d'équilibre de cette réaction et commenter.
2. Dans la solution contenant les ions argent, on ajoute (sans variation de volume) 0.1 mole du cyanure de potassium (Na^+ ; CN^-). Il se forme alors l'ion complexe de formule $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$.
 - 2.1. Nommer l'ion complexe formé.
 - 2.2. Écrire l'équation de la réaction de formation du complexe.
 - 2.3. Exprimer β_2 , constante de formation du complexe en fonction des concentrations des espèces chimiques présentes à l'équilibre.
 - 2.4. Calculer les concentrations molaires des différentes espèces présentes en solution à l'équilibre.
 - 2.5. En déduire la nouvelle valeur $\Delta E'$ de la force électromotrice de la pile ainsi constituée.

Exercice 04 : (ES1-EPST Tlemcen-2016)

On réalise une pile avec les deux demi-piles suivantes : $\text{Pb}/\text{Pb}^{2+}_{(\text{aq})} \parallel \text{ClO}_3^-_{(\text{aq})}, \text{Cl}^-_{(\text{aq})} / \text{Pt}$

Données : $E^0 (\text{ClO}_3^- / \text{Cl}^-) = 1,450 \text{ V}$, $E^0 (\text{Pb}^{2+} / \text{Pb}) = - 0,126 \text{ V}$.

Questions

- 1.1. Écrire la demi-équation électronique correspondant au couple $\text{ClO}_3^- / \text{Cl}^-$ en milieu acide.
- 1.2. Calculer le potentiel pris par un fil de platine plongeant dans une solution contenant $0,200 \text{ mol.L}^{-1}$ d'ions ClO_3^- , $0,180 \text{ mol.L}^{-1}$ d'ions Cl^- , et de $\text{pH} = 1$.

- 2.1.** Écrire la demi-équation électronique correspondant au couple $\text{Pb}^{2+} / \text{Pb}$.
- 2.2.** Calculer le potentiel pris par une lame de plomb plongeant dans une solution de nitrate de plomb de concentration $0,500 \text{ mol.L}^{-1}$.
- 3.** Calculer la force électromotrice de la pile au début de son fonctionnement
- 4.** On réalise une pile avec les deux demi-piles précédentes :
- 4.1.** Faire un schéma de cette pile.
- 4.2.** Préciser les réactions qui s'effectuent dans chaque demi-pile et l'équation de fonctionnement de la pile.
- 4.3.** Où s'effectue la réaction de réduction ? La réaction d'oxydation ?
- 4.4.** Préciser les pôles positif et négatif de la pile, justifier la réponse.
- 4.5.** Préciser le sens du courant, le sens de circulation des électrons.
- 5.** Au bout de 30 min, il a disparu $0,150 \text{ mol.L}^{-1}$ d'ions ClO_3^- .
Au cours de cette transformation, le volume de chaque compartiment (100 mL) reste constant.
La solution étant très acide, on admet que les ions H^+ sont introduits en large excès et donc que leur concentration ne varie pas ($\text{pH} = 1$).
- 5.1.** A l'aide d'un tableau d'avancement, déterminer les concentrations des ions présents.
- 5.2.** Calculer la force électromotrice de la pile à ce moment là.
- 6.** Expliquer à quel moment une pile arrête de fonctionner ; on dit alors que la pile est usée.

Ressources annexes

- 1- Nordine HEBBAR ; Cours de chimie de solution ; École Supérieure en Génie Électrique et Énergétique d'Oran
- 2- Cécile VANHAVERBEKE ; Cours cinétique chimique ; Université Joseph Fourier de Grenoble.
- 3- Françoise BROCHARD-WAYART et *al* ; Chimie générale ; Edition DUNOD.
ISBN : 978.2.10.057827.6
- 4- André DURUPHTY et *al* ; Chimie MPSI-PCSI—PTSI ; Edition HACHETTE.
ISBN : 2.01.14.5562.6
- 5- Les cours de Paul ARNAUD ; Chimie Générale ; Edition DUNOD.
ISBN : 978-2-10-058802-2
- 6- A. ZRINEH et A. EL YAHAOUI ; Cours de Chimie Générale Université Mohamed-V-RABAT.
- 7- C. RACLOT ancien professeur du Lycée des Haberges 70014 Vesoul France ; Site Web : www.chimix.com
- 8- Y. VERCHIER , F. LEMAITRE ; De l'Oxydoréduction à l'Electrochimie ; Edition ELLIPSES. ISBN : 9782729830724
- 9- Jean-Philippe QADRI ; L'atelier - Blog de la PTSI-A du lycée Gustave Eiffel (Bordeaux).
- 10- B. VUILLEMIN ; Cours d'équilibres de complexation ; Université de Bourgogne-France.
- 11- Tous les documents de chimie - Classe PCSI-PSI Damas ; site web : <http://pcsi-chimie-damas.e-monsite.com/>
- 12- R. Duperray ; Cours d'équilibres de complexation ; Classe Prépa PTSI-PT du lycée Ferdinand Buisson de Voiron- Isère.
- 13- I. BOUYA ; cours de chimie - Classe Prépa PTSI-PT ; site web : <http://melusine.eu.org/syracuse/immae/>
- 14- A. DI MARCO ; Cours d'équilibres d'oxydoréduction ; site web: <http://www.meine-mathe.de/Chimie/eModules/>