



CHM 103 : EQUILIBRES EN SOLUTION AQUEUSE

Domaine :	<i>Sciences et Technologies (ST)</i>
Parcours :	<i>CHIMIE (CHM) α PHYSIQUE (PHY)</i>
Etablissement :	<i>FDS</i>
Crédits :	<i>02</i>
Public cible :	<i>Etudiants de niveau Licence</i>
Semestre :	<i>2</i>
Pré-requis :	<i>BAC 2/CDE</i>
Disponibilité :	<i>Jeudi ; 11h – 16h ; Bureau CHM14</i>

Enseignant responsable de l'UE :

SABI Kokou

Maître de Conférences

Chimie Atmosphérique

Email : sabikokou@yahoo.fr / ksabi@univ-lome.tg

Tel : (228) 90 01 31 41

DESCRIPTION DE CHM 103

OBJECTIFS

▪ Objectif général :

A l'issue des enseignements, les étudiants devraient être capables d'étudier les équilibres en solution aqueuse et leurs diverses applications.

▪ Objectifs spécifiques :

A la fin de cette UE, les étudiants seront capables de :

- (1) Etablir les équilibres des réactions acido-basiques, calculer leur pH et maîtriser les applications portant aux solutions aqueuses diluées ainsi que les titrages acido-basiques visant la détermination de la concentration de l'acide ou de la base ;
- (2) Etablir les équilibres d'oxydoréduction en phase liquide et maîtriser les diverses applications ;
- (3) Maîtriser les équilibres des différentes réactions de complexation et les méthodes de calcul de leur pH ;
- (4) Maîtriser les équilibres les réactions de précipitation et les méthodes de calcul de leur pH.

CONTENU DE L'UNITE D'ENSEIGNEMENT

Les équilibres chimiques présentent les généralités sur les réactions acido-basiques (hypothèses et concepts, réactions acido-basiques et forces des couples ainsi que l'acidité des solutions), les réactions « rédox » (échanges d'électrons entre des anions, des cations ou des molécules neutres) ; les différentes réactions de complexation et les réactions de précipitation ainsi que les méthodes de calcul et les diverses applications.

PLAN DU CONTENU D'ENSEIGNEMENT

Les équilibres en solutions aqueuses regroupent quatre (4) parties à savoir :

- PARTIE I - les équilibres acido-basiques (Ch1, Ch2, Ch3)
- PARTIE II - les équilibres d'oxydoréduction (Ch4)
- PARTIE III - les équilibres de complexation (Ch5)
- PARTIE IV - les équilibres de précipitation (Ch6)

Les parties sont subdivisées en 06 chapitres :

- Chapitre 1 : RÉACTIONS ACIDO-BASIQUES EN SOLUTION AQUEUSE (4H)
- Chapitre 2 : CALCUL DU pH DES SOLUTIONS AQUEUSES (4H)
- Chapitre 3 : TITRAGES ACIDO-BASIQUES DES SOLUTIONS AQUEUSES (4H)
- Chapitre 4 : EQUILIBRES D'OXYDOREDUCTION (4H)
- Chapitre 5 : REACTIONS DE COMPLEXATION EN SOLUTION AQUEUSE (4H)
- Chapitre 6 : REACTIONS DE PRECIPITATION (4H)

Les enseignements sont programmés sur 12 séances :

Séance n°	Rappel des objectifs spécifiques	Titres des parties / chapitres
1	Etablir les équilibres des réactions acido-basiques	PARTIE I / Chapitre 1
2	Etablir les équilibres des réactions acido-basiques	PARTIE I / Chapitre 1
3	Calculer leur pH et maîtriser les applications portant aux solutions aqueuses diluées	PARTIE I / Chapitre 2
4	Calculer leur pH et maîtriser les applications portant aux solutions aqueuses diluées	PARTIE I / Chapitre 2
5	Maîtriser les titrages acido-basiques visant la détermination de la concentration de l'acide ou de la base	PARTIE I / Chapitre 3
6	Maîtriser les titrages acido-basiques visant la détermination de la concentration de l'acide ou de la base	PARTIE I / Chapitre 3
7	Etablir les équilibres d'oxydoréduction en phase liquide et maîtriser les diverses applications	PARTIE II / Chapitre 4
8	Etablir les équilibres d'oxydoréduction en phase liquide et maîtriser les diverses applications	PARTIE II / Chapitre 4
9	Maîtriser les équilibres des différentes réactions de complexation et les méthodes de calcul de leur pH	PARTIE III / Chapitre 5
10	Maîtriser les équilibres des différentes réactions de complexation et les méthodes de calcul de leur pH	PARTIE III / Chapitre 5
11	Maîtriser les équilibres les réactions de précipitation et les méthodes de calcul de leur pH	PARTIE IV / Chapitre 6
12	Maîtriser les équilibres les réactions de précipitation et les méthodes de calcul de leur pH	PARTIE IV / Chapitre 6

Modalités d'évaluation

Type d'évaluation	Contribution à la note finale	Critères d'évaluation	Matériels pédagogiques
Travail individuel	10%	Devoir de maison ou exposé	Support de cours, calculatrice, tables des grandeurs thermodynamiques
Contrôle continu (DST)	30%	01 Devoirs	Calculatrice
Examen	60%	01 Partiel	Calculatrice

Bibliographie

N°	Titre	Références
01	EQUILIBRES CHIMIQUES EN SOLUTION	Marie-Odile DELCOURT, Nicole BOIS et Fouad CHOUAB De Boeck université, 2001
02	CHIMIE GENERALE	6 ^e édition entièrement refondue, René DIDIER et Pierre GRECIAS Technique α Documentation - Lavoisier - Avril 1997
03	THERMODYNAMIQUE ET EQUILIBRE CHIMIQUES	Cours et exercices résolus DEUG SCIENCES, Alain GRUGER DUNOD Paris 1997
04	EQUILIBRES EN SOLUTION	Didier BERNACHE-ASSOLANT, Michel COURNIL, MASSON - Paris - 1997
05	Cours de Chimie	Jean-Claude MALLET, Roger FOURNIE, DUNOD, Paris 1995
06	THERMODYNAMIQUE CHIMIQUE	Jean TUECH, Michèle DUBUSC et Mireille MOSOYAN, Masson - Armand Colin, Armand Colin Editeur, Paris, Avril 1995
07	THERMODYNAMIQUE ET EQUILIBRES CHIMIQUES	F. CHOUAIB, A. M. HUNTZ, C. LARCHER et J.P. MICHAUT, De Boeck université, 1994
08	THERMODYNAMIQUE ET EQUILIBRES CHIMIQUES	André BURNEAU, InterEditions, Paris, 1991

SEANCE N°1 à 2

C_{HAPITRE} 1 :

RÉACTIONS ACIDO-BASIQUES EN SOLUTION AQUEUSE

Ce chapitre présente les généralités sur réactions acido-basiques : Hypothèses et concepts, réactions acido-basiques et forces des couples ainsi que l'acidité des solutions.

1. HYPOTHESES ET DEFINITIONS

1.1. Aspects thermodynamique et cinétique

Dans le cadre de notre étude :

- le pH est donné ou calculé pour des solutions diluées où l'activité du soluté est assimilée à sa concentration molaire exprimée en mol.l⁻¹.
- les réactions en solution aqueuse seront à une température T et sous pression extérieure d'une atmosphère.
- le solvant est en excès et le volume de la solution reste constant pour toute réaction.

1.2. Différents concepts des acides et des bases

Le concept acide-base a connu trois théories successives :

- **Concept d'Arrhénius (1885)**

Acide = électrolyte libérant H⁺, base = électrolyte libérant OH⁻

Exemples : HCl et HNO₃ sont des acides ; NaOH et KOH sont des bases.

- **Concept de Brönsted et de Lowry (1923)**

Acide = composé protonique, *donneur de protons H⁺*, base = protophile, *accepteur de protons H⁺*. Dans cette théorie, les ions comme les molécules peuvent être doués de propriétés acide ou basique. L'acide et la base qui lui correspondent, forment un *couple acide/base*.

Exemples :

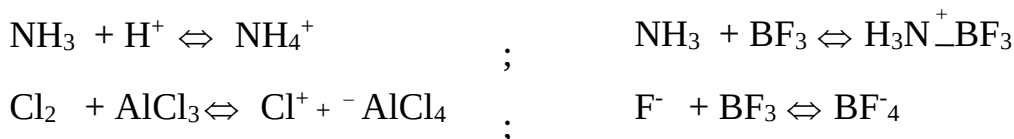
- AH/A⁻ : HF/F⁻, CH₃COOH/CH₃COO⁻, etc.
- BH⁺/B : NH₄⁺/NH₃, etc.
- AH⁻/A²⁻ : HCO₃⁻ / CO₃²⁻ etc.

NB : On distingue les monoacides et monobases des polyacides et de polybases.

- **Concept de Lewis (1923) complété par Pearson (1963)**

Acide = *composé comportant un atome disposant d'une orbitale vide (atome électrophile)*,
Base = *composé qui possède un atome disposant d'un doublet libre (atome nucléophile)*.

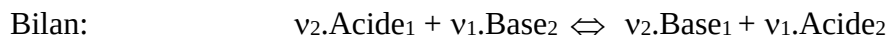
Une réaction acido-basique, selon ce concept, correspond à la mise en commun d'un doublet d'électrons. Ainsi BF₃, AlCl₃, ... sont des acides de Lewis (lacune électronique sur le bore, l'aluminium, ...) tandis que NH₃, Cl₂, ...sont des bases de Lewis (doublets libres sur l'azote, le chlore, ...). Les réactions suivantes sont des réactions acido-basiques de Lewis :



2. REACTIONS ACIDO-BASIQUES EN THEORIE DE BRÖNSTED

2.1. Echange protonique

Un acide ne peut céder de protons que s'il est en présence d'une base (à défaut le solvant) :
A chacun de ces couples correspond une demi-réaction donnant un bilan:



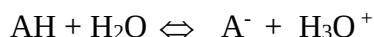
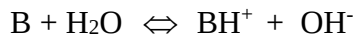
2.2. Rôle de l'eau dans les réactions acido-basiques

2.2.1. L'eau agit en tant que solvant

Le soluté ionique donne avec l'eau une solution dite électrolytique. Celle-ci est électriquement neutre ($[+] = [-]$). Si la dissociation ionique du soluté est totale, on dit que c'est un *électrolyte fort* et dans le cas contraire c'est un *électrolyte faible*.

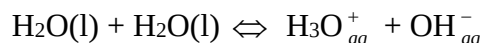
2.2.2. L'eau, solvant amphotère

L'eau possède deux couple : $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$ et couple $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$: *amphotère ou ampholyte*



2.2.3. L'autoprotolyse de l'eau

L'eau pure est le siège d'un équilibre acido-basique :



Soit : $2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}_{\text{aq}}^+ + \text{OH}_{\text{aq}}^-$ équilibre d'autoprotolyse de l'eau.

La constante thermodynamique, constante d'ionisation de l'eau ou encore le **produit ionique de l'eau** (K_e) dépend de la température T :

$$K_e = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{C^0} \cdot \frac{[\text{OH}^-]}{C^0} \quad \text{avec } C^0 = 1 \text{ mol.l}^{-1}$$

$$\text{p}K_e = -\log K_e$$

A 298 K, $K_e = 10^{-14}$ et $\text{p}K_e = 14$.

On déduit donc : $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = C^0 \sqrt{K_e}$ avec $C^0 = 1 \text{ mol.l}^{-1}$

3. FORCE ACIDE (OU BASIQUE) DES COUPLES ACIDE/BASE CONJUGUEE

3.1. Définition

Soit l'équation-bilan : $\text{Acide}_1 + \text{Base}_2 \rightleftharpoons \text{Base}_1 + \text{Acide}_2$

La constante d'équilibre à la température T a pour expression :

$$K_T = \frac{([\text{Base}_1] / C^\circ) \cdot ([\text{Acide}_2] / C^\circ)}{([\text{Acide}_1] / C^\circ) \cdot ([\text{Base}_2] / C^\circ)} \text{ avec } C^\circ = 1 \text{ mol.l}^{-1}.$$

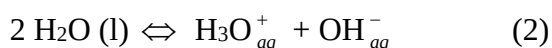
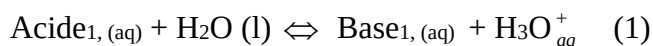
Pour $K_T > 1$, la réaction s'effectuant de la gauche vers la droite est thermodynamiquement favorisée : la forme acide₁ a une force acide supérieure à celle de la forme acide₂.

Pour $K_T < 1$, c'est l'inverse.

3.2. Constante d'acidité, de basicité

3.2.1. Constante d'acidité

Par convention, on a choisi comme couple de référence le couple $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$. Considérons :



L'eau étant le solvant, K_T de (1) est appelée constante d'acidité du couple acide₁/base₁ et notée K_a :

$$K_a (\text{acide}_1/\text{base}_1) = \frac{([\text{Base}_1]_{eq} / C^\circ) \cdot ([\text{H}_3\text{O}^+]_{eq} / C^\circ)}{([\text{Acide}_1]_{eq} / C^\circ)}.$$

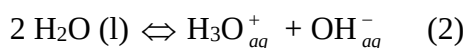
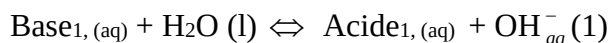
NB :

- ✓ $[\text{H}_3\text{O}^+]_{eq}$ représente la concentration totale des espèces H_3O^+ présentes dans le milieu. Elles proviennent des réactions (1) et (2).
- ✓ La constante d'acidité du couple $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$ associée à la pseudo-transformation $\text{H}_3\text{O}_{aq}^+ + \text{H}_2\text{O} (l) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} (l) + \text{H}_3\text{O}_{aq}^+$ est égale à 1 à toute température.

$$K_a (\text{H}_3\text{O}^+ / \text{H}_2\text{O}) = 1 \text{ à toute température}$$

3.2.2. Constante de basicité

On définit la force basique d'un couple acide/base à l'aide du couple $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$:



$$K_b (\text{acide}_1/\text{base}_1) = \frac{([\text{Acide}_1]_{eq} / C^\circ) \cdot ([\text{OH}^-]_{eq} / C^\circ)}{([\text{Base}_1]_{eq} / C^\circ)}.$$

NB : $[\text{OH}^-]_{eq}$ est la concentration totale des espèces OH^- provenant des réactions (1) et (2).

3.2.3. Relation entre K_a et K_b d'un même couple

$K_a \cdot K_b = K_e$ et à l'échelle logarithmique : $\text{p}K_a = -\log K_a$

3.3. Différents types d'acide et de base

Les acides et les bases sont classés dans deux groupes selon leur dissociation.

3.3.1. Groupe des acides forts et des bases fortes

Définition : Si la constante K_a (ou K_b) a une valeur supérieure à 1, soit si la valeur du pK_a est inférieure à 0 (ou supérieure à 14), on estime que la réaction acido-basique que représente K_a (ou K_b) est pratiquement totale dans le sens direct.

On appelle acide fort (ou base forte), toute forme acide (ou basique) d'un couple acide/base entièrement dissocié dans l'eau.

NB : Dans ces conditions l'espèce conjuguée est dite *indifférente* par rapport à l'eau ou bien *spectatrice* par rapport au phénomène acido-basique mise en jeu.

Exemples : HCl, HNO₃, NaOH, l'ion amidure NH₂⁻

NB : Il ya nivellement de la force des acides forts et des bases fortes dans l'eau.

3.3.2. Groupe des acides faibles, des bases faibles

Lorsque les constantes K_a et K_b ont une valeur inférieure à 1, c'est-à-dire lorsque la valeur du pK_a du couple acide/base est comprise entre 0 et 14, les acides ou les bases concernés ont des forces acide ou basique inférieures à celle de H₃O⁺ ou de OH⁻. Ils sont appelés acides ou bases faibles.

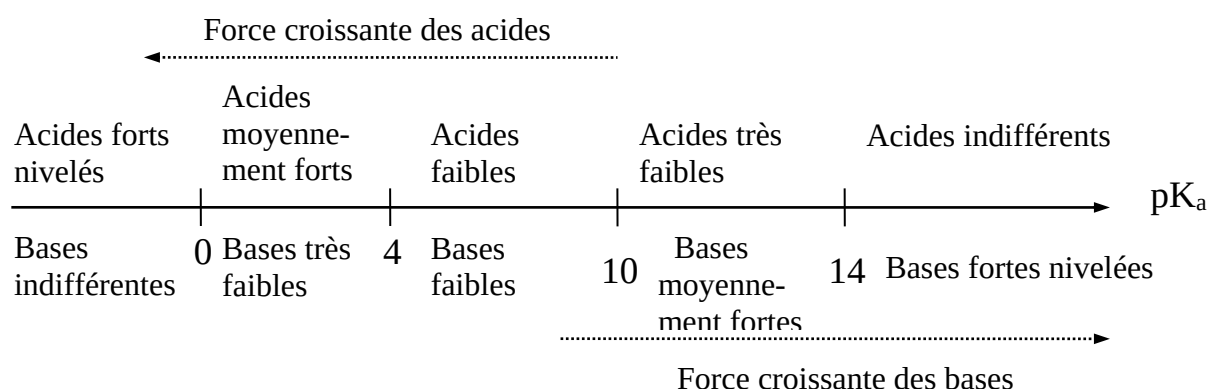
NB :

Si $pK_a \leq 4$, on qualifie la forme acide d'acide moyennement fort

Si $pK_a \geq 10$, la forme basique est une base moyennement forte

Si $4 > pK_a > 10$ on parle d'acide et de base conjuguée faibles.

3.3.3. Classification des acides forts, bases fortes, acides faibles, bases faibles



4. ACIDITE DES SOLUTIONS D'ACIDE OU DE BASE

4.1. Définition du pH

Le pH d'une solution aqueuse est une mesure de son acidité, c'est-à-dire de sa capacité à fournir ou à capter des protons lors d'une réaction acido-basique.

$$\text{pH} = -\log([\text{H}_3\text{O}^+]/C^\circ)$$

4.2. Domaine du pH d'une solution acide ou basique

4.2.1. pH de l'eau pure :

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} = [\text{OH}^-]_{\text{eq}} = C^\circ \cdot \sqrt{K_e} \quad \text{soit} \quad \text{pH} = -\log \sqrt{K_e}$$

A 298 K, le produit ionique de l'eau est $K_e = 10^{-14}$.

4.2.2. pH d'une solution acide :

Si l'on dissout dans l'eau un acide: $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} > [\text{OH}^-]_{\text{eq}}$,

$$\text{avec } [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} = \frac{K_e (C^\circ)^2}{[\text{OH}^-]_{\text{eq}}} \quad \text{soit} \quad \text{pH} < -\log \sqrt{K_e}$$

4.2.3. pH d'une solution basique :

Dans une solution basique : $[\text{OH}^-]_{\text{eq}} > [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}$,

$$\text{avec } [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} = \frac{K_e (C^\circ)^2}{[\text{OH}^-]_{\text{eq}}} \quad \text{soit} \quad \text{pH} > -\log \sqrt{K_e}.$$

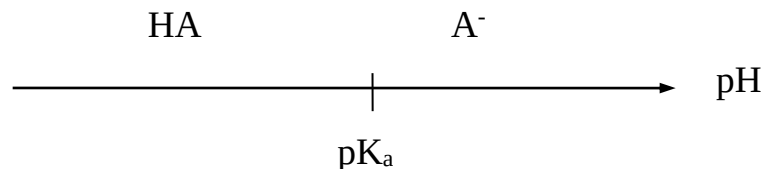
4.3. Domaines de prédominance d'espèces

4.3.1. Monoacide ou monobase

Pour un monoacide HA (ou monobase A⁻) :

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{A}^-]_{\text{eq}}}{[\text{HA}]_{\text{eq}}}$$

Sur un axe gradué en pH, portons la valeur $\text{pH} = \text{pK}_a$:



- Si $\text{pH} = \text{pK}_a$, $\log \frac{[\text{A}^-]_{\text{eq}}}{[\text{HA}]_{\text{eq}}} = 0$ et $[\text{HA}]_{\text{eq}} = [\text{A}^-]_{\text{eq}}$, il y a égalité

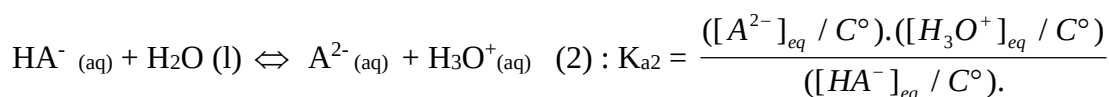
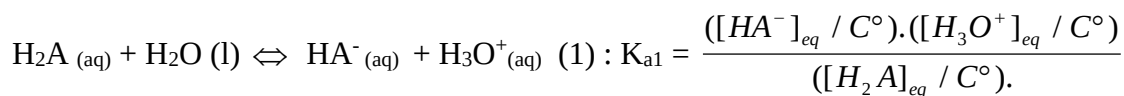
- Si $\text{pH} < \text{pK}_a$, $\log \frac{[\text{A}^-]_{\text{eq}}}{[\text{HA}]_{\text{eq}}} < 0$ et $[\text{HA}]_{\text{eq}} > [\text{A}^-]_{\text{eq}}$, il y a *prédominance* de HA sur A⁻

- Si $\text{pH} > \text{pK}_a$, il y a *prédominance* de A⁻ sur HA.

Par conséquent, le pH d'une solution détermine l'espèce prédominante.

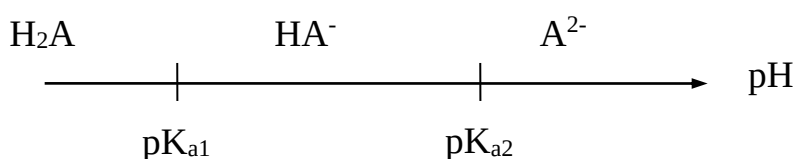
4.3.2. Polyacides ou polybases

Autant de couples acido-basiques, autant de pK_a (que de protons échangés). Pour un diacide H_2A , on peut écrire :



$$pH = pK_{a1} + \log \frac{[HA^-]_{eq}}{[H_2A]_{eq}} \quad \text{et} \quad pH = pK_{a2} + \log \frac{[A^{2-}]_{eq}}{[HA^-]_{eq}}$$

Sur l'axe gradué en pH, les valeurs pK_{a1} et pK_{a2} déterminent 3 domaines de prédominance :



- $pH < pK_{a1}$ pour H_2A
- $pK_{a1} < pH < pK_{a2}$ pour HA^-
- $pH > pK_{a2}$ pour A^{2-}

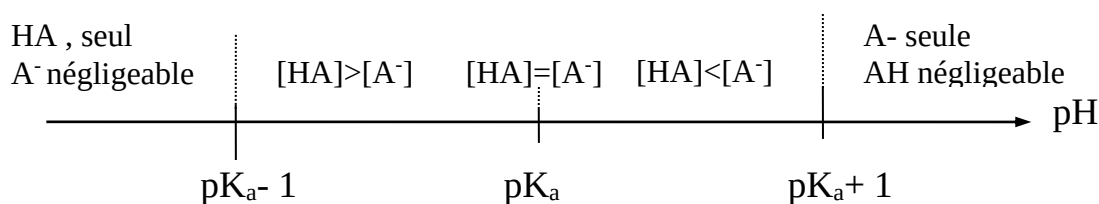
4.3.3. Espèces majoritaires, minoritaires, ultraminoritaires

L'espèce majoritaire est celle dont la concentration est supérieure ou égale à 10 fois celle de l'espèce minoritaire. Pour tout couple acido-basique :

$$pH = pK_a + \log \frac{[A^-]_{eq}}{[HA]_{eq}}$$

- Pour $[HA]_{eq} = [A^-]_{eq}$, $pH = pK_a$.
- Pour $[HA]_{eq} \leq 0,1 \cdot [A^-]_{eq}$, $pH \geq pK_a + 1$.
- Pour $[HA]_{eq} \geq 10 \cdot [A^-]_{eq}$, $pH \leq pK_a - 1$.

On résume cette discussion sur le diagramme de prédominance :



L'espèce minoritaire est celle dont la concentration est au plus égale au dixième de l'espèce majoritaire et supérieure au moins à 10 fois celle de l'espèce ultraminoritaire.

L'espèce ultraminoritaire a sa concentration au plus égale au dixième de l'espèce minoritaire.

NB : dans une équation bilan (matière, de charge), les espèces minoritaires sont négligeables devant celle des espèces majoritaires, les espèces ultraminoritaires sont éliminées.

APPLICATIONS AU CHAPITRE 1

1. Donner la définition d'un acide et d'une base selon la théorie de Brønsted ; l'ammoniac est-il un acide ou une base ? l'ion ammonium est-il un acide ou une base ? Écrire l'équation de la réaction de l'ion ammonium sur l'eau et l'interpréter, au sens de la théorie de Brønsted.
2. Écrire l'équation de la réaction d'ionisation de l'acide éthanoïque (CH_3COOH) dans l'eau ; expliquer pourquoi l'acide éthanoïque est un acide faible ; indiquer toutes les espèces chimiques présentes à l'équilibre ; donner la définition de la constante d'acidité K_A du couple acide-base acide éthanoïque / ion éthanoate ; écrire l'équation de neutralité électrique ; écrire l'équation de conservation de la matière ; donner la définition du pH ; calculer la concentration molaire de chacune des espèces chimiques présentes dans la solution d'acide éthanoïque de pH de 2,38 sachant que la constante d'acidité du couple est $K_A = 1,75 \cdot 10^{-5}$. **Donnée :** $K_e = 10^{-14}$
3. Le pK_a de l'acide chlorhydrique est de -7. Calculer le pK_b de Cl^- . En solution aqueuse ($0 < \text{pH} < 14$) HCl peut-il être prédominant ? Majoritaire ?
Réponse: $\text{pK}_b = 21$
4. Pour l'éthanol $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, on mesure $\text{pK}_a = 15,9$. Quelle est la base conjuguée ? Calculer son pK_b . Que peut-on dire de l'ion $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$?
5. L'acide phosphorique H_3PO_4 est un triacide dont les pK_a valent respectivement 2,2 ; 7,2 et 12,3. Définir et tracer les domaines de prédominance. Définir les domaines de majorité des 4 espèces phosphorés.
6. On se propose de préparer une solution de $\text{pH}=8,3$ en ajoutant à un litre de solution de $\text{HCl } 10^{-2} \text{ M}$, "m" grammes de cyanure de potassium (KCN). Donner les espèces chimiques présentes en solution. Écrire les différentes relations entre les molarités des espèces chimiques.

SEANCE N°3 à 4

C_{HAPITRE} 2 :

CALCUL DU pH DES SOLUTIONS AQUEUSES

Il sera présenté dans ce chapitre les méthodes de calcul de pH et leurs applications aux solutions aqueuses diluées.

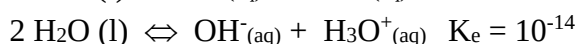
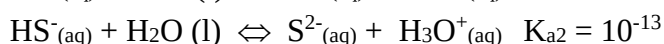
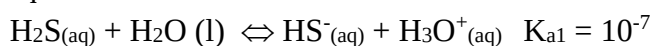
1. METHODES DE CALCUL DE pH DES SOLUTIONS AQUEUSES

1.1. Méthode déductive ou de système de n équations à n inconnues

Pour établir les équations nécessaires à la résolution du problème il faut repérer les espèces acide et basique présentes, écrire les équations-bilan des réactions, établir les relations liant les espèces (constantes thermodynamiques des équations-bilan, la *neutralité électrique* et la *conservation de la matière*).

Exemple de la dissolution à 298 K, dans un litre d'eau, de 10^{-2} mol de H_2S gaz diacide on a :

(a) les équilibres en solution :



(b) la liste des espèces présentes à l'équilibre :

H_2S ; HS^- ; S^{2-} ; H_3O^+ ; et OH^- soit $n = 5$.

(c) la liste des 5 relations :

- les constantes d'équilibre :

$$K_{a1} (H_2S/HS^-) = \frac{([HS^-]_{eq} / C^\circ) \cdot ([H_3O^+]_{eq} / C^\circ)}{([H_2S]_{eq} / C^\circ)} \quad (1)$$

$$K_{a2} (S^{2-}/HS^-) = \frac{([S^{2-}]_{eq} / C^\circ) \cdot ([H_3O^+]_{eq} / C^\circ)}{([HS^-]_{eq} / C^\circ)} \quad (2)$$

$$K_e = ([H_3O^+]_{eq} \cdot [OH^-]_{eq}) / (C^\circ)^2 \quad (3)$$

- Conservation de l'atome de soufre : $[H_2S]_0 = 10^{-2} = [H_2S]_{eq} + [HS^-]_{eq} + [S^{2-}]_{eq}$ (4)
- l'électroneutralité : $[H_3O^+]_{eq} = [OH^-]_{eq} + [HS^-]_{eq} + 2 \cdot [S^{2-}]_{eq}$ (5)

(d) Les approximations que l'on peut faire sont:

- H_2S qui est un diacide, on postule un milieu acide : $[H_3O^+]_{eq} \gg [OH^-]_{eq}$;
- K_a faibles : non-dissociation de H_2S : $[H_2S]_{eq} \gg [HS^-]_{eq} \gg [S^{2-}]_{eq}$.

(e) On calcule:

Les relations (4) et (5) deviennent : $[H_2S]_0 = 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1} = [H_2S]_{eq}$ et $[H_3O^+]_{eq} = [HS^-]_{eq}$.

$$\text{D'où } K_{a1} (H_2S/HS^-) = \frac{[H_3O^+]_{eq}^2}{10^{-2}} \text{ et donc } pH = 4,5.$$

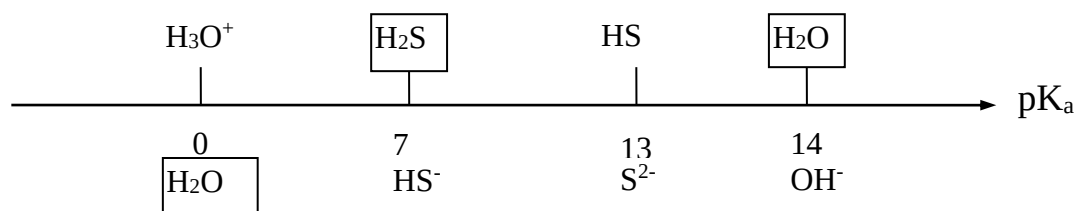
1.2. Méthode inductive ou de réaction(s) prépondérante(s) R.P.

Le système chimique est simplifié en cherchant les réactions prépondérantes (R.P.). On utilise l'échelle d'acidité pour connaître l'acide le plus fort et la base la plus forte présents dans le milieu à l'état initial et l'on traduit leur réaction en terme d'équilibre chimique pour obtenir l'état final. Si l'état final obtenu n'est pas stable du point de vue acido-basique, on recherche

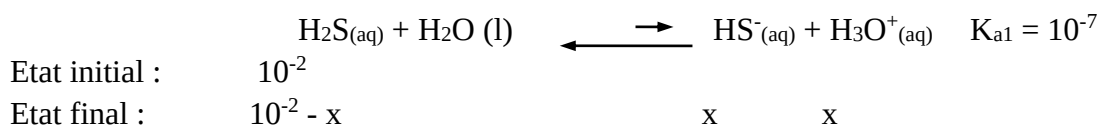
- l'étude d'une réaction prépondérante
- l'étude de plusieurs réactions prépondérantes successives
- l'étude de plusieurs réactions prépondérantes simultanées

- La réaction d'un acide HA sur une base B₁ est dite prépondérante vis-à-vis de la réaction du même acide HA sur une base B₂ si le rapport des constantes d'équilibre est de l'ordre de 10³ à 10⁴.
- Il n'est pas nécessaire que la constante d'équilibre d'une R.P. soit grande. Si elle est forte (de l'ordre de 10⁺³ à 10⁺⁴) la R.P. est dite quasi totale dans le sens direct. Si au contraire la constante est faible (de l'ordre de 10⁻³ à 10⁻⁴) la R.P. est dite quasi totale dans le sens inverse.

(a) Représentons l'échelle d'acidité et les espèces présentes initialement, avant toute réaction (espèces encadrées) :



(b) La R.P. est sans ambiguïté :


$$K_{a1} = 10^{-7} = \frac{[H_3O^+]^2}{10^{-2}} \text{ et donc } \text{pH} = 4,5.$$

Il est conseillé de procéder à la vérification *de toutes les hypothèses émises*.

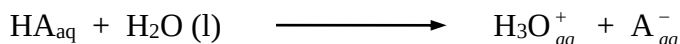
2. CALCUL DE pH DES SOLUTIONS AQUEUSES DILUEES

La méthode des réactions prépondérantes présente plus d'avantages.

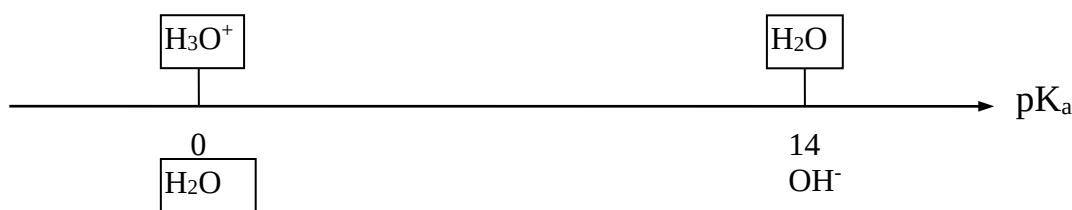
2.1. pH des solutions d'acides forts ou de bases fortes

2.1.1. Solution d'un monoacide fort HA

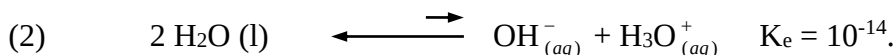
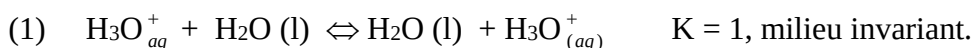
A 298 K, la réaction de protolyse de l'acide HA est à l'équilibre totalement déplacée vers la droite :



Il vient donc: $[\text{A}^-]_{\text{eq}} = C = [\text{H}_3\text{O}^+]$



Les deux réactions possibles sont :



Les ions H₃O⁺ présents à l'équilibre dans la solution, proviennent à la fois de la dissociation de l'acide et de l'autoionisation de l'eau :

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq,HA}} + [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq,eau}}.$$

- **(1) est la seule R.P. :**

L'autoprotolyse de l'eau est négligeable (cas usuel) : $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq,HA}} = [\text{A}^-]_{\text{eq}} = C$,

soit $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} = C$ et $\text{pH} = -\log(C/C^\circ)$ soit $\text{pH} = \text{pC}$

Vérification : On néglige $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq,eau}} = [\text{OH}^-]_{\text{eq,eau}}$ provenant de la réaction (2) devant $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq,HA}} = C$, soit $[\text{OH}^-]_{\text{eq}}$ devant C. La limite correspondant est :

$$[\text{OH}^-]_{\text{eq}} = \frac{1}{10} [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} \text{ soit } [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} = \sqrt{10 \cdot K_e} = 10^{-6,5} \text{ mol.l}^{-1}.$$

$$C_{\text{limite}} = 10^{-6,5} = 3 \cdot 10^{-7} \text{ mol.l}^{-1}$$

- **(2) est la seule R.P. :**

Dans ce cas, la solution d'acide est extrêmement diluée et donc la quantité d'ions H₃O⁺ provenant de la dissociation totale de l'acide est faible.

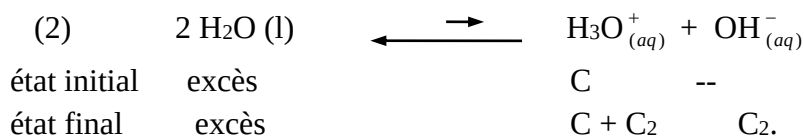
$$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq,eau}} = [\text{OH}^-]_{\text{eq}} = 10^{-7} \text{ mol.l}^{-1}$$

et donc le pH est : $\text{pH} = 7$

Vérification : On néglige $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq,HA}} = C$ devant $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq,eau}} = 10^{-7} \text{ mol.l}^{-1}$, la limite correspond est $C = \frac{1}{10} \cdot 10^{-7}$, soit $C_{\text{limite}} = 10^{-8} \text{ mol.l}^{-1}$

- **(1) et (2) sont en compétition :**

On tiend compte des deux R.P. pour $10^{-8} < C < 3 \cdot 10^{-7} \text{ mol.l}^{-1}$. La réaction (1) crée $C \text{ mol.l}^{-1}$ de H_3O^+ auquel se superpose l'autoprotolyse de l'eau (2) :



Par identification : $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} = C + C_2$ et $[\text{OH}^-]_{\text{éq}} = C_2 = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} - C$ et de K_e on obtient :

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}^2 - C \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} - K_e \cdot (C^\circ)^2 = 0$$

La résolution de l'équation du second degré donne $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}$ et le pH. Seule la solution positive de cette équation a un sens physique.

NOTES IMPORTANTES :

- **Classement des espèces par ordre de prédominance**

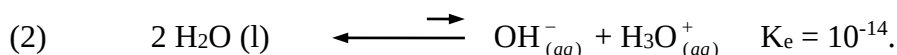
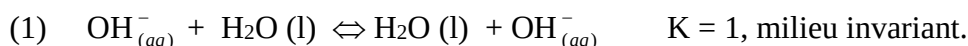
Si l'autoionisation de l'eau est négligeable, on a : $[\text{H}_2\text{O}] \gg [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} = [\text{A}^-]_{\text{éq}} \gg [\text{OH}^-]_{\text{éq}}$ et dans le cas contraire : $[\text{H}_2\text{O}] \gg [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} > [\text{A}^-]_{\text{éq}} > [\text{OH}^-]_{\text{éq}}$.

- **Récapitulatif - diagramme de Flood $\text{pH} = f(C)$**

2.1.2. Solution d'une monobase forte

A 298 K, la base forte B donne : $\text{B}_{\text{aq}} + \text{H}_2\text{O} (\text{l}) \longrightarrow \text{BH}^+_{\text{aq}} + \text{OH}^-_{\text{aq}}$

La solution présente à l'état initial deux bases $[\text{OH}^-]_0 = C$ et H_2O et un acide H_2O . Les deux réactions possibles sont donc :



On retrouve les trois cas possibles en remplaçant $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}$ par $[\text{OH}^-]_{\text{éq}}$ et pH par pOH :

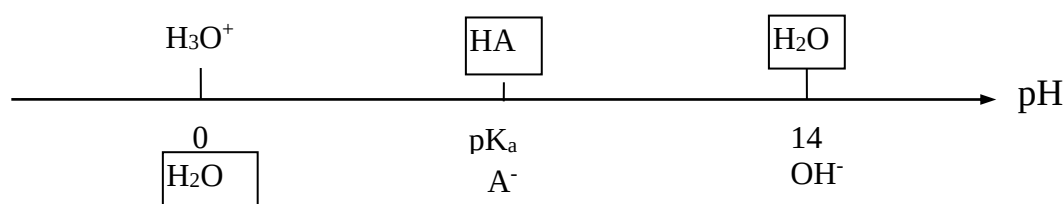
- $C \geq 3 \cdot 10^{-7} \text{ mol.l}^{-1}$, on a $\text{pOH} = \text{pC}$ et $\text{pH} = 14 - \text{pC}$
- $C \leq 10^{-8} \text{ mol.l}^{-1}$, on a $\text{pOH} = 7$ et $\text{pH} = 7$
- $10^{-8} < C < 3 \cdot 10^{-7} \text{ mol.l}^{-1}$, on doit résoudre l'équation du second degré :

$$[\text{OH}^-]_{\text{éq}}^2 - C \cdot [\text{OH}^-]_{\text{éq}} - K_e \cdot (C^\circ)^2 = 0$$

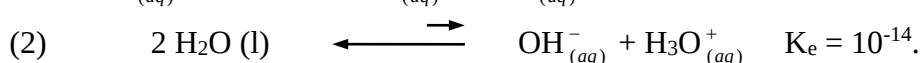
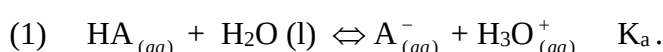
NOTES : Si (1) est la R.P. $[\text{H}_2\text{O}] \gg [\text{OH}^-]_{\text{éq}} = [\text{BH}^+]_{\text{éq}} \gg [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}$ et dans le cas contraire on a $[\text{H}_2\text{O}] \gg [\text{OH}^-]_{\text{éq}} > [\text{BH}^+]_{\text{éq}} > [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}$.

2.2. pH des solutions d'acides faibles ou de bases faibles

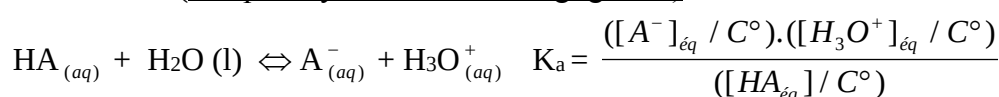
2.2.1. Monoacide faible HA (C mol.l-1 en solution).



On assiste donc à deux réactions en solution :



- **(1) est la seule R.P** (autoprotolyse de l'eau est négligeable)



état initial C excès -- --

état final C-x x x $K_a = \frac{x^2}{C-x}$

$$x = [\text{H}_3\text{O}^+] \text{ d'où: } K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}^2}{C - [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}} \text{ soit } K_a = \frac{C\alpha^2}{1-\alpha} \text{ si on introduit le coefficient de}$$

dissociation α de l'acide où $\alpha = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}/C$.

On distingue trois cas possibles :

1er cas: l'acide est très faiblement dissocié ($\alpha < 0,1$)

$$\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}{C} < 0,1 \text{ ou } [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} \ll C \text{ donc } K_a \approx \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}^2}{C} \text{ et } [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} = \sqrt{K_a C}$$

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_a + \text{p}C)$$

Condition : $[\text{HA}]_{\text{éq}} \geq 10 \cdot [\text{A}^-]_{\text{éq}}$, donc si $\text{pH} \leq \text{p}K_a - 1$ soit $\frac{1}{2} (\text{p}K_a + \text{p}C) \leq \text{p}K_a - 1$:

$$(\text{p}K_a - \text{p}C) \geq 2$$

2em cas : l'acide est très fortement dissocié ($\alpha > 0,9$)

Dans ce cas $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} \rightarrow C$ qui se lit $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}$ tend vers C d'où :

$$\text{pH} = \text{p}C$$

Condition : $[\text{HA}]_{\text{éq}} \leq \frac{1}{10} \cdot [\text{A}^-]_{\text{éq}}$, donc si $\text{pH} \geq \text{p}K_a + 1$ soit :

$$(\text{p}K_a - \text{p}C) \leq -1$$

3em cas : l'acide est partiellement dissocié ($0,1 < \alpha < 0,9$)

On résoud l'équation du second degré $K_a = \frac{[H_3O^+]_{\text{éq}}^2}{C - [H_3O^+]_{\text{éq}}}$ soit :

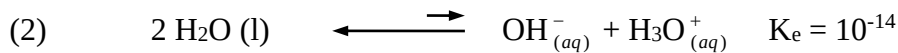
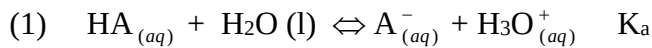
$$[H_3O^+]_{\text{éq}}^2 - K_a \cdot [H_3O^+]_{\text{éq}} - K_a \cdot C = 0$$

- **(2) est la seule R.P.** :

Lorsque la concentration de l'acide faible est trop faible ($C \leq 10^{-8} \text{ mol.l}^{-1}$), le pH est alors imposé par la seule dissociation de l'eau : **pH = 7**

- **(1) et (2) sont des R.P.** :

Le pH se situe entre 6,5 et 7 et les deux R.P. sont :



Dressons le tableau d'évolution :

	HA	A ⁻	H ₃ O ⁺	OH ⁻
état initial	C	--	--	--
état final	C - x	x	x + y	y
ou	C(1-α)	C.α	C.α + C ₂	C ₂

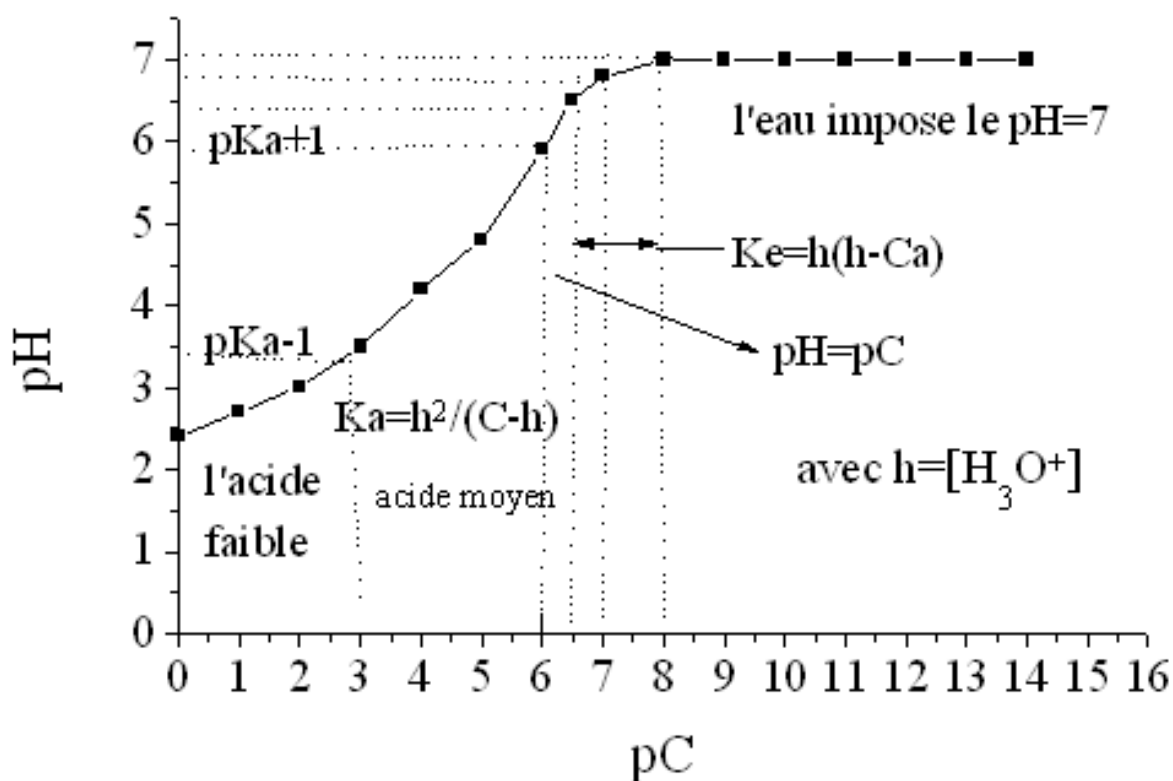
On voit bien que : $[H_3O^+] = C \cdot \alpha + C_2$ et $[OH^-] = C_2$ et donc $C_2 = [H_3O^+] - C \cdot \alpha$.

De K_e on a $C \cdot \alpha = [H_3O^+]_{\text{éq}} - \frac{K_e}{[H_3O^+]_{\text{éq}}}$ et K_a donne :

$$[H_3O^+]_{\text{éq}}^3 + K_a \cdot [H_3O^+]_{\text{éq}}^2 - (K_a \cdot C + K_e) \cdot [H_3O^+]_{\text{éq}} = 0$$

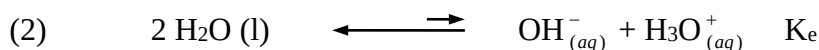
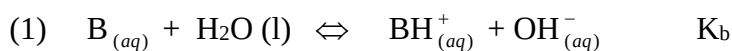
C'est le cas le plus lourd à résoudre soit par programmation machine soit par tâtonnement dans la zone de pH $\in]6,5 ; 7[$

NB : Diagramme de Flood



2.2.2. Monobase faible B

Pour une solution contenant une base faible B de molarité C mol.l⁻¹, le problème est équivalent au précédent en remplaçant [H₃O⁺]_{éq} par [OH⁻]_{éq}, soit pH par pOH et K_a par K_b ou pK_a par pK_b. On rappelle qu'à 298 K, pH + pOH = 14 = pK_a + pK_b.



- Si $pH > 7,5$ ($pOH < 6,5$) : (1) est la R.P

☞ $(pK_b - pC) \geq 2$: $pOH = \frac{1}{2}(pK_b + pC)$ et $pH = 7 + \frac{1}{2}(pK_a - pC)$

☞ $(pK_b - pC) \leq -1$: $pOH = pC$ et $pH = 14 - pC$

☞ $-1 < (pK_b - pC) < 2$: résolution de l'équation $K_b = \frac{[OH^-]_{éq}^2}{(C - [OH^-]_{éq})}$ donnant [OH⁻]_{éq} et l'on déduit pOH et pH.

- Si $pH > 7,5$ ($pOH < 6,5$) : il faut tenir compte de l'autoprotolyse de l'eau.

2.3. pH des polyacides ou des polybases

Les forces des différentes fonctions acides d'un polyacide sont en général très différentes et lorsque les forces des différentes acidités sont suffisamment différentes, on ne tient compte que de la première fonction acide dans le calcul de pH.

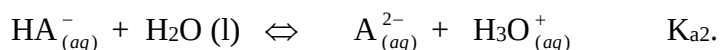
Soit un diacide H_2A de concentration $C \text{ mol.l}^{-1}$. On doit connaître les deux constantes : K_{a1} (H_2A/HA^-) et K_{a2} (HA^-/A^{2-}) et le diagramme de prédominance des espèces. Le calcul du pH fait apparaître deux cas :

2.3.1. La première acidité est prépondérante



Cette hypothèse suppose que $K_{a2} \ll K_{a1}$ et que le pH trouvé reste inférieur à $pK_{a1}-1$.

2.3.2. Les deux acidités se manifestent simultanément



Le pH trouvé devra être supérieur $pK_{a2}-1$ et inférieur à 6,5

NB : Pour les polybases le problème est équivalent au précédent en remplaçant $[H_3O^+]_{\text{eq}}$ par $[OH^-]_{\text{eq}}$, soit pH par pOH et les constantes d'acidités K_a par les constantes de basicités K_b ou les pK_a par les pK_b .

2.4. pH des solutions de mélange d'acides ou de bases

2.4.1. Mélanges des solutions d'acides forts ou de bases fortes

Pour un mélange de deux solutions aqueuses de monoacides forts notés HA_1 (C_1) et HA_2 (C_2), on a : $[H_3O^+]_{\text{eq}} = [H_3O^+]_{\text{eq,eau}} + [H_3O^+]_{\text{eq},HA1} + [H_3O^+]_{\text{eq},HA2}$.

En négligeant l'autoprotolyse de l'eau on aura : $[H_3O^+]_{\text{eq}} = C_1 + C_2$ soit :

$$pH = p(C_1 + C_2)$$

NB : Dans le cas de bases fortes :

$$pOH = p(C_1 + C_2) \text{ et } pH = 14 - p(C_1 + C_2)$$

2.4.2. Mélange d'une solution de monoacide fort HA_1 (C_1) et d'une solution de monoacide faible HA_2 (C_2).

A l'équilibre, on a : $[H_3O^+]_{\text{eq}} = [H_3O^+]_{\text{eq,eau}} + [H_3O^+]_{\text{eq},HA1} + [H_3O^+]_{\text{eq},HA2}$.

C'est l'acide fort qui impose le pH : $[H_3O^+]_{\text{eq},HA1} \gg [H_3O^+]_{\text{eq},HA2} \gg [H_3O^+]_{\text{eq,eau}}$,

et donc :

$$[H_3O^+]_{\text{eq}} = [H_3O^+]_{\text{eq},HA1} = C_1 \text{ d'où : } pH = pC_1$$

NB : Le pH d'une solution contenant à la fois une monobase faible de concentration C_2 et une monobase forte de concentration C_1 peu différente, est imposé par cette dernière :

$$pOH = pC_1 \text{ et } pH = 14 - pC_1$$

2.4.3. Mélange de deux acides faibles dont l'un est plus fort que l'autre

L'autoprotolyse de l'eau et la dissociation de l'acide faible étant négligeables, l'acide le plus fort, de constante K_a et de concentration C , impose son pH :

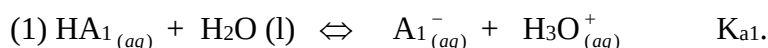
$$pH = \frac{1}{2} (pK_a + pC)$$

NB : Dans le cas de deux bases faibles dont l'une est plus forte que l'autre on arrive à :

$$pOH = \frac{1}{2} (pK_b + pC) \text{ et } pH = 7 + \frac{1}{2} (pK_a - pC)$$

2.4.4. Mélange de deux acides faibles de forces semblables

Ici les deux acidités simultanées sont prises en compte, mais l'autoprotolyse de l'eau est négligée. Soient deux acides HA_1 et HA_2 de concentrations respectives C_1 et C_2 . Les deux R.P. sont :



	HA_1	HA_2	A_1^-	A_2^-	H_3O^+
état initial	C_1	C_2	---	---	---
état final	$C_1(1 - \alpha_1)$	$C_2(1 - \alpha_2)$	$C_1\alpha_1$	$C_2\alpha_2$	$C_1\alpha_1 + C_2\alpha_2$

$$\text{à l'équilibre } K_{a1} = \frac{C_1\alpha_1 \cdot ([H_3O^+]_{\text{éq}} / C^\circ)}{C_1 \cdot (1 - \alpha_1)} \quad \text{et } K_{a2} = \frac{C_2\alpha_2 \cdot ([H_3O^+]_{\text{éq}} / C^\circ)}{C_2 \cdot (1 - \alpha_2)}$$

Si on fait l'hypothèse d'acides faiblement dissociés $\alpha_1 < 0,1$ et $\alpha_2 < 0,1$, alors :

$$K_{a1} \cdot C_1 \approx C_1\alpha_1 \cdot [H_3O^+]_{\text{éq}} \quad \text{et} \quad K_{a2} \cdot C_2 \approx C_2\alpha_2 \cdot [H_3O^+]_{\text{éq}}$$

donc $K_{a1} \cdot C_1 + K_{a2} \cdot C_2 \approx [H_3O^+]_{\text{éq}} (C_1\alpha_1 + C_2\alpha_2) \approx [H_3O^+]_{\text{éq}}^2 \quad \text{et}$

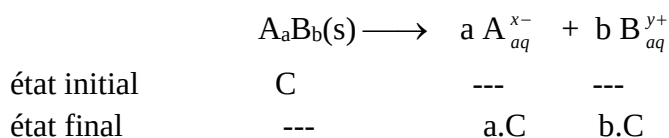
$$pH = \frac{1}{2} p(K_{a1} \cdot C_1 + K_{a2} \cdot C_2)$$

NB : On tient les mêmes raisonnements au cas des mélanges de bases de forces équivalentes.

2.5. pH des mélanges d'acides et de bases

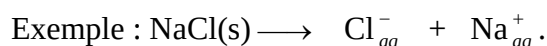
2.5.1. Mise en solution d'un sel

A l'état solide, un sel A_aB_b se présente sous la forme d'un cristal ionique d'ions A^{x-} et B^{y+} . L'hydrolyse totale d'un tel sel conduit à un mélange :



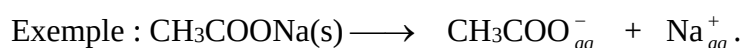
Selon les propriétés acido-basiques des ions en présence, on obtient une solution neutre, basique ou acide :

- **Solution neutre** : On a une solution neutre quand l'anion et le cation sont indifférents.



La R.P. reste : $2 H_2O(l) \rightleftharpoons OH_{(aq)}^{-} + H_3O_{(aq)}^{+}$ $K_e = 10^{-14}$ à 298 K, et le **pH = 7**

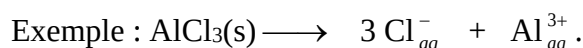
- **Solution basique** : L'anion est basique et le cation indifférent.



La R.P. est : $CH_3COO_{aq}^{-} + H_2O(l) \rightleftharpoons CH_3COOH_{aq} + OH_{(aq)}^{-}$ $K_b = \frac{K_e}{K_a} = 10^{-9,2}$.

On établit : **pOH = ½ (pK_b + pC)** dans l'hypothèse $(pK_b - pC) \geq 2$

- **Solution acide** : L'anion est indifférent et le cation acide .



L'ion Al_{aq}^{3+} existe sous forme hexahydratée dans l'eau $Al(H_2O)_6^{3+}$ et se comporte comme un acide faible ($pK_a = 5$)

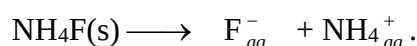
La R.P. est : $Al(H_2O)_6^{3+} + H_2O(l) \rightleftharpoons Al(H_2O)(OH)_{aq}^{2+} + H_3O_{(aq)}^{+}$ $K_a = 10^{-5}$.

On établit **pH = ½ (pK_a + pC)** dans l'hypothèse $(pK_a - pC) \geq 2$

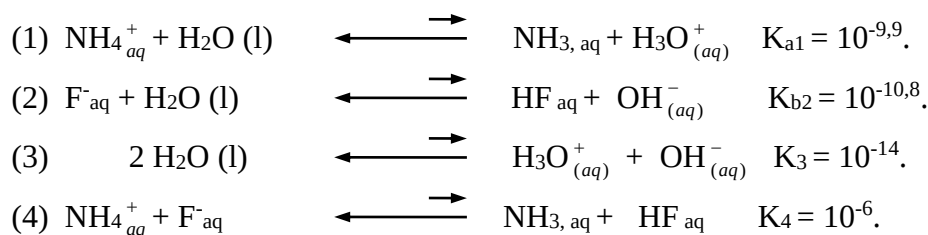
- **Solution à déterminer** : L'anion est basique et le cation acide (*sels mixtes*).



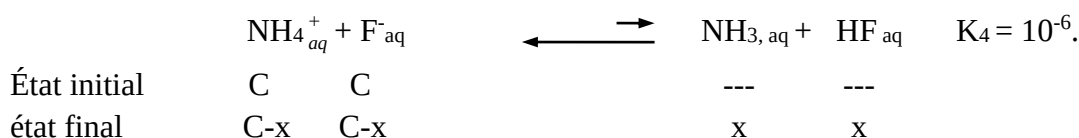
Pour $C = 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$ de NH_4F ($pK_{a1}(NH_4^+ / NH_3) = 9,2$ et $pK_{a2}(HF / F^-) = 3,2$) on a :



Il y a à l'état initial deux acides (NH_4^+ , H_2O) et deux bases (F^- , H_2O). Les diverses réactions possibles sont :



La R.P., action de l'acide le plus fort sur la base la plus forte est (4) K_4 est nettement supérieure aux autres constantes :



Réaction quasi totale vers la gauche : $C \gg x$, donc $K_4 = \frac{x^2}{C^2}$, soit $x = C \cdot \sqrt{K_4} = 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$.

Le pH est donné par tout couple présent dans le milieu :

$$\text{pH} = \text{pK}_{a1} + \log \frac{[\text{NH}_3]_{\text{éq}}}{[\text{NH}_4^+]_{\text{éq}}} \quad \text{et} \quad \text{pH} = \text{pK}_{a2} + \log \frac{[\text{F}^-]_{\text{éq}}}{[\text{HF}]_{\text{éq}}} \quad \text{soit} \quad 2\text{pH} = \text{pK}_{a1} + \text{pK}_{a2}$$

ou

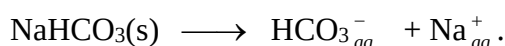
$$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{pK}_{a1} + \text{pK}_{a2}) = 6,2$$

Ce pH est indépendant de la concentration C.

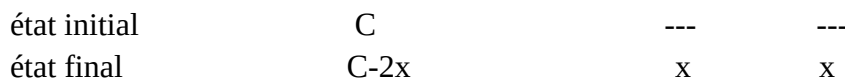
Remarque : Cette formule n'est plus valable si :

- le sel mixte n'est pas de stoechiométrie AB
- l'on ne peut négliger les réactions (1), (2) et (3) devant (4).

- **L'anion est amphotère :** L'anion possède à la fois un caractère basique et acide.
Exemple : NaHCO_3 (hydrogénocarbonate de sodium)



Les deux couples sont : $\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-$, $\text{pK}_{a1} = 6,3$ et $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$, $\text{pK}_{a2} = 10,3$.



La réaction est quasi totale vers la gauche ($C \gg x$), le pH s'obtient à partir des deux couples en présence :

$$\text{pH} = \text{pK}_{a1} + \log \frac{[\text{HCO}_3^-]_{\text{éq}}}{[\text{H}_2\text{CO}_3]_{\text{éq}}} \quad \text{et} \quad \text{pH} = \text{pK}_{a2} + \log \frac{[\text{CO}_3^{2-}]_{\text{éq}}}{[\text{HCO}_3^-]_{\text{éq}}}$$

$$\text{soit} \quad 2.\text{pH} = \text{pK}_{a1} + \text{pK}_{a2} + \log \frac{[\text{CO}_3^{2-}]_{\text{éq}}}{[\text{H}_2\text{CO}_3]_{\text{éq}}} = \text{pK}_{a1} + \text{pK}_{a2} + \log \frac{x}{x}$$

d'où :

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

Ce pH est indépendant de la concentration et analogue à celui d'un sel mixte du type AB.

2.5.2. Mélange d'un acide faible et de sa base conjuguée

- **Cas général :**

On prépare, à une température T, une solution en introduisant dans l'eau les espèces conjuguées HA et A⁻. A⁻ vient de la dissociation totale de NaA. A l'état initial : [HA]₀ = C₁ et [Na⁺]₀ = [A⁻]₀ = C₂. On obtient le pH par la méthode déductive :

- conservation de matière : $[HA]_{\text{éq}} + [A^-]_{\text{éq}} = C_1 + C_2$ (1)

- électroneutralité : $[OH^-]_{\text{éq}} + [A^-]_{\text{éq}} = [Na^+]_{\text{éq}} + [H_3O^+]_{\text{éq}}$ avec $[Na^+]_{\text{éq}} = C_2$ (2)

- constantes d'équilibres : $K_a = \frac{[A^-]_{\text{éq}} \cdot [H_3O^+]_{\text{éq}}}{[HA]_{\text{éq}}}$ (3)

$$K_e = [OH^-]_{\text{éq}} \cdot [H_3O^+]_{\text{éq}} \quad (4)$$

Sans faire d'approximations on a :

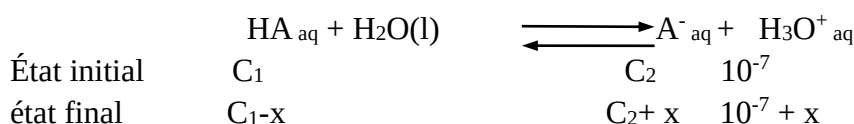
de (2) et (4) $[A^-]_{\text{éq}} = C_2 + [H_3O^+]_{\text{éq}} - \frac{K_e}{[H_3O^+]_{\text{éq}}}$ (5)

de (1) et (5) $[HA]_{\text{éq}} = C_1 + C_2 - [A^-]_{\text{éq}} = C_1 - [H_3O^+]_{\text{éq}} + \frac{K_e}{[H_3O^+]_{\text{éq}}}$ (6)

de (3) et (6) :

$$K_a = \frac{(C_2 + [H_3O^+]_{\text{éq}} - \frac{K_e}{[H_3O^+]_{\text{éq}}}) \cdot [H_3O^+]_{\text{éq}}}{(C_1 - [H_3O^+]_{\text{éq}} + \frac{K_e}{[H_3O^+]_{\text{éq}}})}$$

- Approximation d'Henderson : A l'équilibre, l'état du système est représenté par le bilan suivant :



Initialement les ions H₃O⁺ proviennent de l'autoprotolyse de l'eau. A l'équilibre, la concentration de ces ions est :

$$[H_3O^+]_{\text{éq}} = [H_3O^+]_{\text{éq,eau}} + [H_3O^+]_{\text{éq,HA}} \text{ avec } [H_3O^+]_{\text{éq,eau}} = [OH^-]_{\text{éq}} = 10^{-7} \text{ mol.l}^{-1}.$$

$$\text{Soit } [H_3O^+]_{\text{éq}} = [OH^-]_{\text{éq}} + x \quad \text{ou} \quad x = [H_3O^+]_{\text{éq}} - [OH^-]_{\text{éq}}$$

Si l'espèce HA a une force acide plus importante que la force basique de sa base conjuguée A⁻ (pK_a < 7) ou bien si la concentration de HA est beaucoup plus grande que celle de A⁻ (C₁ >> C₂), la réaction évolue dans le sens direct (x > 0) : dans le cas contraire, elle évolue en sens inverse (x < 0).

A l'équilibre, les concentrations en espèces HA , A^- , H_3O^+ et OH^- doivent vérifier à la fois la constante d'acidité du couple HA/A^- et le produit ionique de l'eau.

L'acide HA , déjà peu dissocié s'il est seul en solution dans l'eau, l'est encore moins lorsqu'il est en présence de sa base conjuguée. De même dans le mélange, la base est moins protonée qu'elle ne le serait seule en solution dans l'eau. Il est donc raisonnable de faire les approximations $C_1 \gg x$ et $C_2 \gg x$, soit :

$$C_1 \gg [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} - [\text{OH}^-]_{\text{éq}} \quad \text{et} \quad C_2 \gg [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} - [\text{OH}^-]_{\text{éq}}$$

donc $[\text{HA}]_{\text{éq}} = C_1$ et $[\text{A}^-]_{\text{éq}} = C_2$ d'où $K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} \cdot C_2}{C_1} \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} = K_a \frac{C_1}{C_2}$; soit :

$$\text{pH} = \text{p} K_a + \log \frac{C_2}{C_1}$$

Cette relation est appelée *relation d'Henderson - Hasselbalch* et l'hypothèse qui a permis de l'établir, *approximation d'Henderson*.

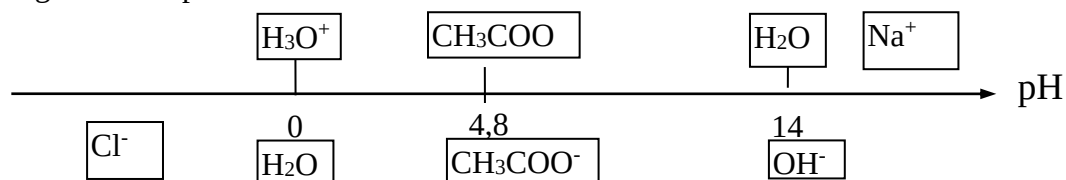
2.5.3. Mélanges divers

Les opérations de mélange quelconque d'acides et des bases doivent permettre de préciser les concentrations des espèces à l'état initial dans la solution.

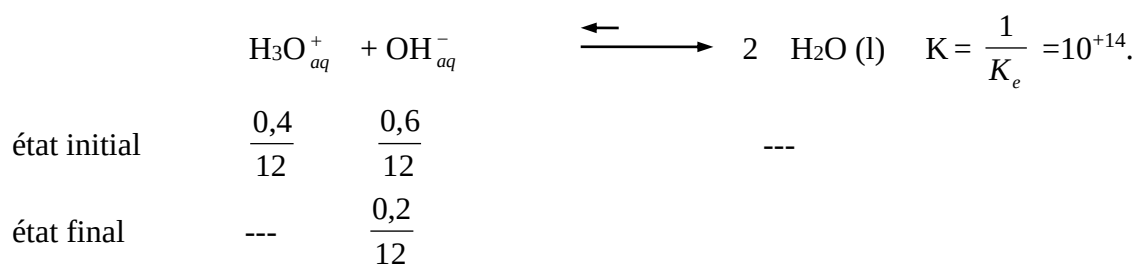
Exemple : on mélange 3 litres de CH_3COOH $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$ avec 2 litres de HCl $0,2 \text{ mol.l}^{-1}$, 3 litres de CH_3COONa $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$ et 4 litres de NaOH $0,15 \text{ mol.l}^{-1}$. Quel est le pH de la solution ?

Il faut d'abord estimer les concentrations des espèces à l'état initial selon la loi de la dilution (On néglige l'autoprotolyse de l'eau) : $[\text{CH}_3\text{COOH}]_0 = 0,025 \text{ mol.l}^{-1}$; $[\text{H}_3\text{O}^+]_0 = [\text{Cl}^-]_0 = 0,033 \text{ mol.l}^{-1}$; $[\text{CH}_3\text{COO}^-]_0 = 0,025 \text{ mol.l}^{-1}$; $[\text{OH}^-]_0 = 0,05 \text{ mol.l}^{-1}$; $[\text{Na}^+]_0 = [\text{CH}_3\text{COO}^-]_0 + [\text{OH}^-]_0 = 0,075 \text{ mol.l}^{-1}$.

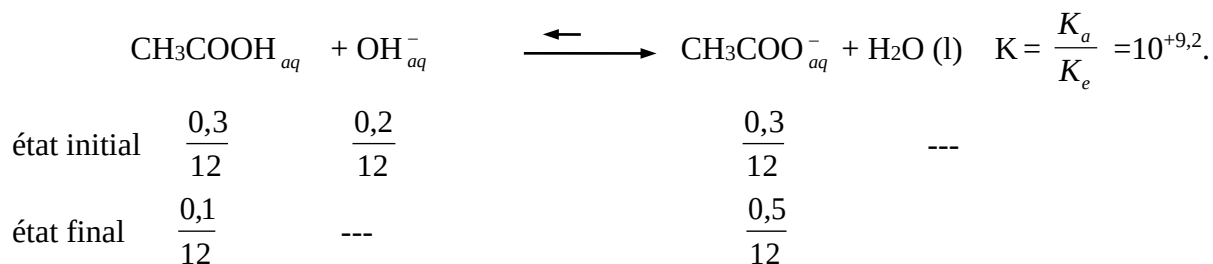
Le diagramme se présente comme suit :



⇒ La première R.P. est l'action de l'acide le plus fort sur la base la plus forte



⇒ La seconde R.P. est :



⇒ La troisième R.P. est :



Le milieu est invariable et le $\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{éq}}}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{éq}}} = 5,5.$

APPLICATIONS AU CHAPITRE 2

1. Calculons le pH d'une solution contenant 0,4 M d'acide formique HCO_2H et 0,1 M de sa base conjuguée HCO_2Na avec $\text{pK}_a = 3,75$.

Réponse: $\text{pH} = \text{pK} + \log [\text{B}] / [\text{A}] = 3,75 + \log (0,1 / 0,4) = 3,14$

2. Déterminons le pH:

- a) d'une solution d'acide chlorhydrique HCl à 0,01 M
b) d'un mélange d'une solution d'acide chlorhydrique HCl à 0,01 M à une solution d'acide acétique $[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}] = [\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}] = 0,1$ M. ($\text{pK}_a = 4,8$)

Réponses :

- a) $[\text{H}^+] = 0,01$ M alors $\text{pH} = -\log [\text{H}^+] = 2$
b) $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$, $\text{pH} = 4,8 + \log [(0,1 - 0,01) / (0,1 + 0,01)] = 4,71$

3. Déterminons le pH:

- a) d'une solution de NaOH à 0,01 M
b) d'un mélange d'une solution de NaOH à 0,01 M à une solution d'acide acétique $[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}] = [\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}] = 0,1$ M. ($\text{pK}_a = 4,8$)

Réponses :

- a) solution de soude dans l'eau (H_2O), $[\text{OH}^-] = 0,01$ M comme
 $\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] = 2$ et $\text{pH} = \text{pK}_e - \text{pOH} = 14 - 2 = 12$
b) pour $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$, $\text{pH} = 4,8 + \log [(0,1 + 0,01) / (0,1 - 0,01)] = 4,88$

4. Comment préparer une solution tampon de 1 L avec un $\text{pH} = 4,50$ à l'aide d'acide acétique pur et une solution de soude NaOH à 1 M?

Données : densité de la solution d'acide acétique pur $d = 1,049 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$ et masse molaire de l'acide acétique = $60,05 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Réponses: Par définition: $\text{pH} = 4,50 = 4,8 + \log ([\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}]/[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}])$.

Alors $\log [\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}]/[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}] = 4,5 - 4,8 = -0,30$ et donc $[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}]/[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}] = 10^{-0,30} = 0,50$

Prenons un mélange d'une mole d'acide acétique $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ et de 0,50 mole de sa base conjuguée $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}$, de façon à avoir le rapport égal à 0,50. Il faudra au total 1,50 mole de $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ (1 + 0,50). Pour obtenir le $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}$ à partir de la solution d'acide pur, il faudra neutraliser l'acide acétique avec la soude NaOH à 1 M. Calculons le volume de solution d'acide acétique pur correspondant à 1,50 mole : $1,50 \text{ mol} \cdot 60,05 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} / 1,049 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1} = 85,86 \text{ mL}$. Pour obtenir 0,50 mole de $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}$, il faut autant de mole de NaOH : 0,50 mole de NaOH , soit 500 mL de la solution NaOH 1 M. Ainsi, il faudra ajouter 500 mL de la solution de NaOH à 1M à 85,86 mL de solution d'acide acétique pur. Cette solution sera ensuite diluée à 1 L avec de l'eau.

SEANCE N°5 à 6

C_{HAPITRE} 3 :

TITRAGES ACIDO-BASIQUES DES SOLUTIONS AQUEUSES

Les titrages acido-basiques visent la détermination de la concentration de l'acide ou de la base.

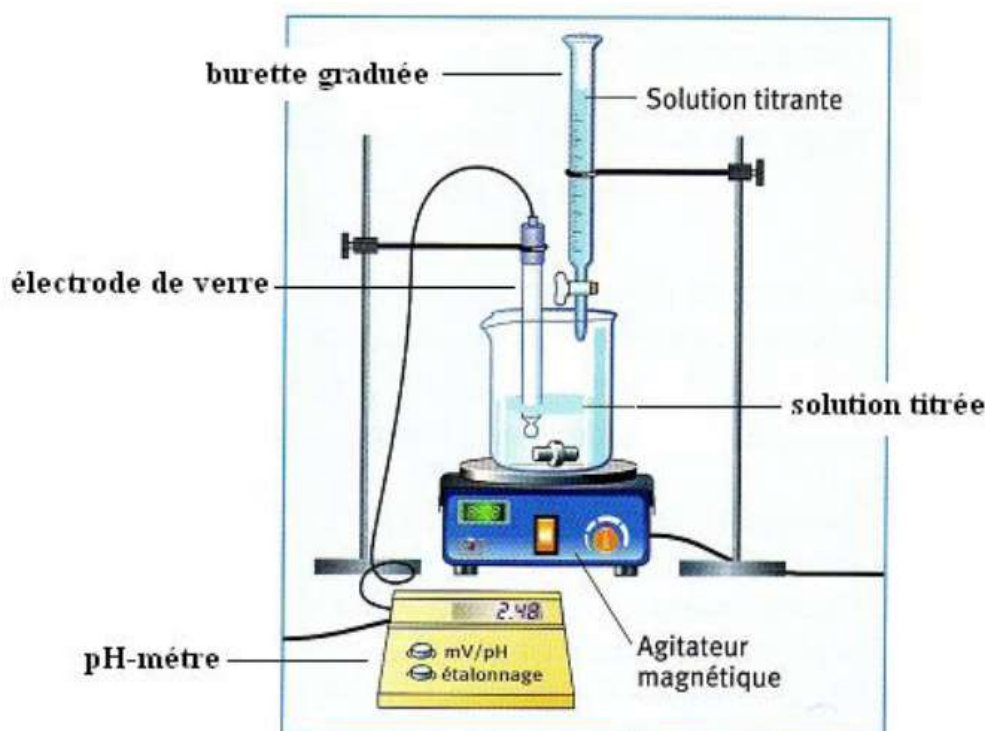
1. RAPPELS SUR LES DOSAGES

1.1. Définition

Le dosage ou titrage d'une espèce chimique en solution consiste à déterminer la concentration molaire de cette espèce

1.2. Principe du titrage acido-basique

Le mode opératoire consiste à faire réagir la solution à doser (solution titrée de concentration inconnue) avec une solution contenant une solution titrante (réactif dont on connaît la concentration).



Le point d'équivalence sera atteint lorsqu'on aura ajouté autant d'équivalents de base (OH^-) qu'il y avait d'équivalents d'acide (H_3O^+) initialement et inversement. A ce point, c'est une solution de sel dans l'eau. Dans les proportions des nombres stœchiométriques on a :

$$\frac{n(A)_{\text{initiale}}}{\alpha} = \frac{n(B)_{\text{versée à l'équivalence}}}{\beta}$$

Le repérage de l'équivalence au cours d'un dosage expérimental s'observe par un changement à l'équivalence :

- Dans un dosage colorimétrique : on observe un changement de couleur (**indicateur coloré**)
- Dans un dosage conductimétrique : on observe un changement de variation de la conductivité
- Dans un dosage pH-métrique : on observe une brusque variation de pH

2. COURBES DE TITRAGE ACIDO-BASIQUE

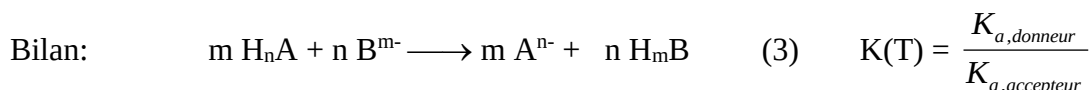
La courbe de titrage pH-métrique est la courbe donnant les variations du pH en fonction du volume V_s de solution titrante versée. Le point équivalent peut être déterminé par trois méthodes :

- la méthode des tangentes parallèles (méthode graphique)
- la méthode de la dérivée (méthode numérique qui nécessite l'utilisation d'un tableur)
- l'utilisation d'un indicateur coloré.

2.1. Réaction de titrage et calcul de la concentration de la solution titrée

Supposons que l'on cherche à déterminer la concentration C_1 d'une solution aqueuse d'acide H_nA à l'aide d'une solution aqueuse de base B^{m-} de concentration C_2 . On écrit une réaction de titrage en supposant que le transfert des protons de l'acide à la base est total :





Le repérage du point équivalent est d'autant plus précis que la réaction du titrage est complète (généralement $K(T)$ est au moins égale à 10^{+4}).

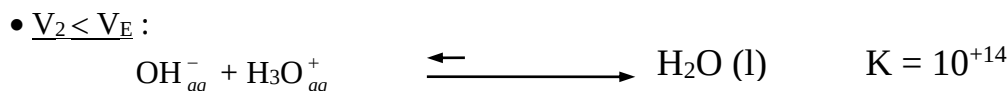
La stœchiométrie de la réaction de titrage donne : $\frac{C_1 V_1}{C_2 V_2} = \frac{m}{n}$ soit $C_1 = \frac{m}{n} \frac{C_2 V_2}{V_1}$

2.2. Variation de pH au cours d'un titrage

2.2.1. Acide fort par une base forte

Prenons HCl (C_1, V_1) à titrer par NaOH (C_2, V_2). A l'équivalence, V_2 ajouté est noté V_E .

• $V_2 \equiv 0$: le pH de la prise d'essai est celui d'une solution d'acide fort de concentration C_1 . (Cf Ch2)



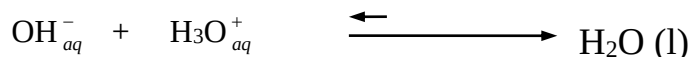
état initial $\frac{(C_2 V_2)}{(V_1 + V_2)} \quad \frac{(C_1 V_1)}{(V_1 + V_2)} \quad \dots$

$$\text{état final} \quad \text{----} \quad \frac{(C_1V_1 - C_2V_2)}{(V_1 + V_2)} \quad \text{---}$$

L'autoprotolyse de l'eau étant négligée, la solution obtenue après ajout est une solution d'acide fort HCl de concentration $\frac{(C_1V_1 - C_2V_2)}{(V_1 + V_2)}$ et $\text{pH} = \text{p}\left(\frac{(C_1V_1 - C_2V_2)}{(V_1 + V_2)}\right)$.

- $V_2 = V_E$: Le pH est égal à 7 et $C_1 = \frac{C_2V_E}{V_1}$.

- $V_2 > V_E$: Les ions OH^- sont en excès, le bilan s'écrit :



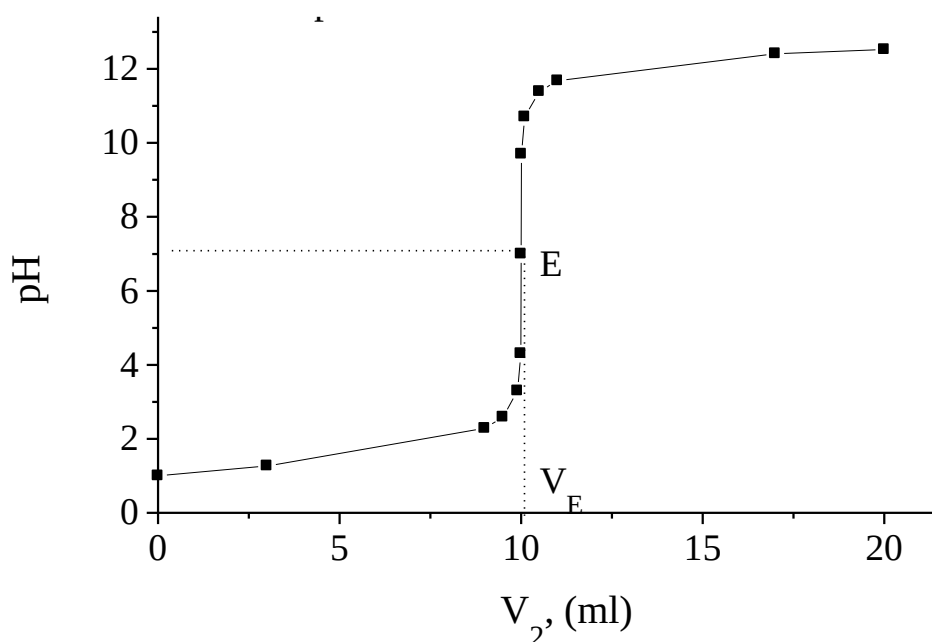
$$\text{état initial} \quad \frac{(C_2V_2)}{(V_1 + V_2)} \quad \frac{(C_1V_1)}{(V_1 + V_2)} \quad \text{---}$$

$$\text{état final} \quad \frac{(C_2V_2 - C_1V_1)}{(V_1 + V_2)} \quad \text{----} \quad \text{----}$$

Le pH est celui d'une solution de base forte : $\text{pH} = 14 - \text{p}\left(\frac{C_2V_2 - C_1V_1}{V_1 + V_2}\right)$

- Courbe de titrage:

La courbe rendant compte de l'évolution du pH de la solution titrée, en fonction des volumes croissants de base ajoutés a l'allure suivante :



Remarques :

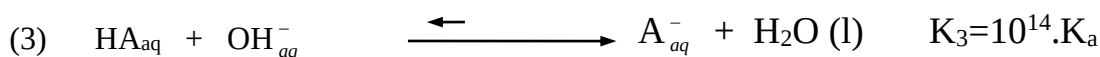
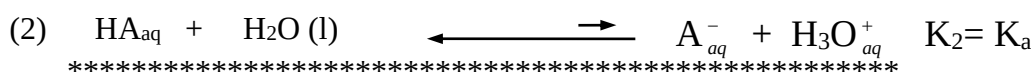
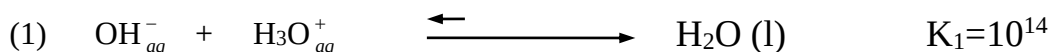
- La pente de la courbe est faible en début et après l'équivalence.
- Le pH varie très rapidement au voisinage du point d'équivalence. Le saut de pH observé, qui s'étend sur six unités, a lieu lors de l'ajout d'un infime volume de la solution de NaOH. Ce saut permet une détermination aisée du volume V_E .

2.2.2. Monoacide faible par une base forte

Acide faible HA (C_1, V_1) et base forte de concentration C_2 . A l'équivalence V_2 est noté V_E .

- $V_2 = 0$: La solution initiale est une solution de monoacide faible : $\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_a + \text{p}C_1)$. (Cf Ch2 pour plus de détails).

- $V_2 < V_E$: La réaction mise en jeu est la somme des deux réactions :



$$\text{état initial} \quad \frac{(C_1 V_1)}{(V_1 + V_2)} \quad \frac{(C_2 V_2)}{(V_1 + V_2)} \quad \text{---}$$

$$\text{état final} \quad \frac{(C_1 V_1 - C_2 V_2)}{(V_1 + V_2)} \quad \text{----} \quad \frac{(C_2 V_2)}{(V_1 + V_2)}$$

La solution obtenue est un mélange d'acide faible HA et de sa base conjuguée A^- . Dans le domaine où l'approximation d'Henderson est vérifiée on a :

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log\left(\frac{C_2 V_2}{C_1 V_1 - C_2 V_2}\right).$$

A la demi-équivalence $C_2 V_2 = \frac{C_1 V_1}{2}$ et $\text{pH} = \text{p}K_a$.

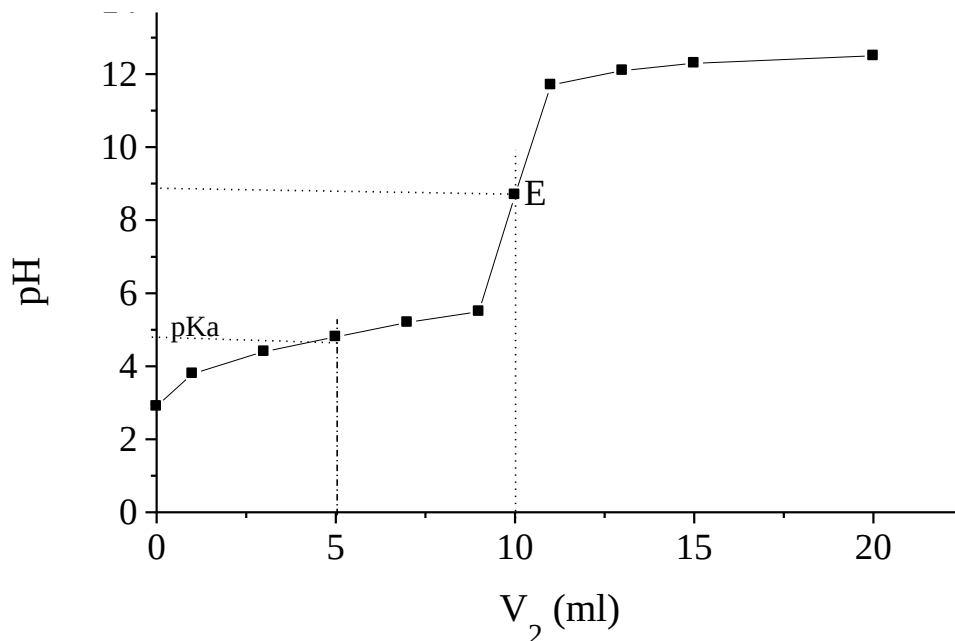
- $V_2 = V_E$: A l'équivalence, toutes les molécules d'acide présentes dans la prise d'essai ont été transformées en ions A^- : $C_2 V_E = C_1 V_1$. La solution obtenue est une solution de base faible A^- de concentration initiale (avant sa dissociation) :

$$C_0 = \frac{C_2 V_E}{(V_1 + V_E)} = \frac{C_1 V_1}{(V_1 + V_E)}$$

Si on néglige l'autoionisation de l'eau et la dissociation de la base A^- on obtient le pH d'après : $\text{pH} = 7 + \frac{1}{2}(\text{p}K_a + \text{p}C_0)$. (Cf Ch2)

- $V_2 > V_E$: La solution est un mélange de base forte OH^- et de base faible A^- . Le pH de la solution est imposé par la base forte : $\text{pH} = 14 - \text{p}\left(\frac{C_2 V_2 - C_1 V_1}{V_1 + V_2}\right)$. (Cf Ch2)

- **Allure de la courbe de titrage** : CH_3COOH par NaOH

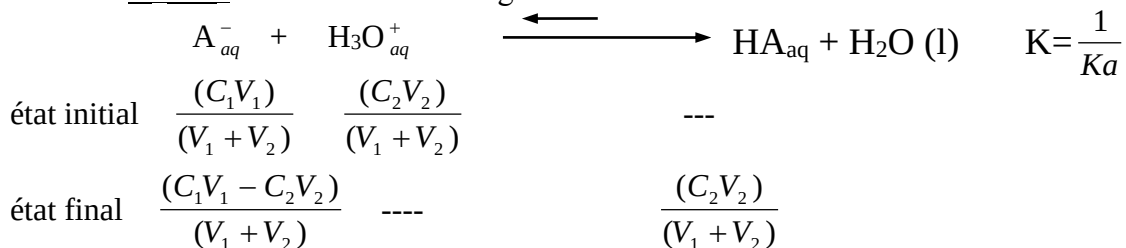


2.2.3. Titrage d'une solution aqueuse de monobase faible par une solution de d'acide fort

Base faible A^- (C_1, V_1) par HCl (C_2, V_2). A l'équivalence E, V_2 est noté V_E .

- $V_2 = 0$: Le pH de la solution initiale est celui d'une base faible. le pH est, selon les approximations: $\text{pH} = 7 + \frac{1}{2}(\text{pK}_a - \text{pC}_1)$. (Cf Ch2)

- $V_2 < V_E$: La réaction de titrage s'écrit :



La réaction de titrage est totale si $K > 10^4$. La solution obtenue est un mélange de base faible A^- et de son acide conjugué HA . Dans le domaine où l'approximation d'Henderson est vérifiée on a :

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log\left(\frac{C_1 V_1 - C_2 V_2}{C_2 V_2}\right)$$

A la demi-équivalence

$$V_2 = \frac{V_E}{2} \quad \text{et} \quad \text{pH} = \text{pK}_a$$

- $V_2 = V_E$: A l'équivalence, toutes les espèces A^- présentes dans la prise d'essai ont été transformées en espèces HA : $C_2V_E = C_1V_1$. La solution obtenue est une solution d'acide faible HA de concentration initiale (avant sa dissociation) :

$$C_0 = \frac{C_2V_E}{(V_1 + V_E)} = \frac{C_1V_1}{(V_1 + V_E)}$$

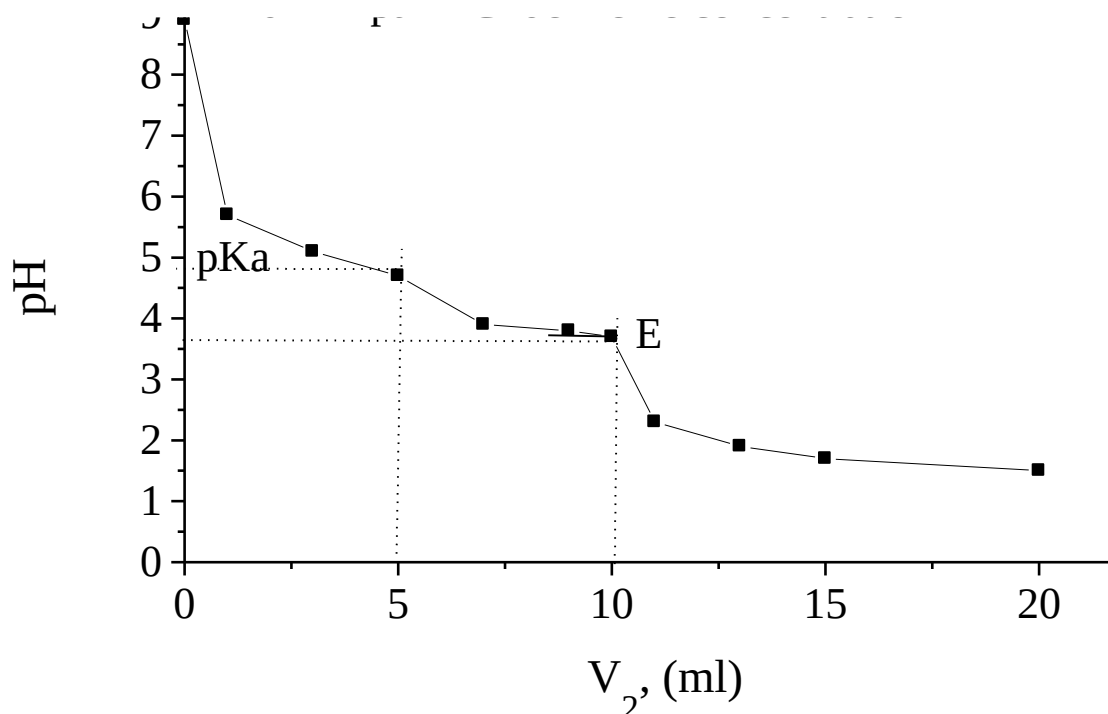
Si on néglige l'autoionisation de l'eau et la dissociation de l'acide faible HA on obtient le pH d'après : $pH = \frac{1}{2} (pK_a + pC_0)$. (Cf Ch2)

- $V_2 > V_E$: La solution est un mélange d'acide fort et de base faible. Le pH de la solution est imposé par l'acide fort :

$$pH = p\left(\frac{C_2V_2 - C_1V_1}{V_1 + V_2}\right)$$

- Courbe de titrage : Solution aqueuse d'acétate de sodium (CH_3COO^- , Na^+) et HCl

L'allure des courbes est inversée par rapport à celle des courbes de titrage acide faible- base forte, mettant en jeu les mêmes couples.



3. INDICATEURS COLORES ACIDO-BASIQUES

On utilise les indicateurs colorés pour repérer le volume de la solution titrante versée.

3.1. Définition

Les *indicateurs colorés acido-basiques* sont des couples acido-basiques dont la forme acide HIn a une couleur différente de la forme basique In⁻, ou dont au moins une des formes HIn ou In⁻ est colorée. On peut écrire : $\text{HIn}_{\text{aq}} + \text{H}_2\text{O} (\text{l}) \rightleftharpoons \text{In}^-_{\text{aq}} + \text{H}_3\text{O}^+_{\text{aq}}$

$$K_a(\text{HIn}/\text{In}^-) = \frac{[\text{In}^-]_{\text{eq}} [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}}{[\text{HIn}]_{\text{eq}}} \quad \text{soit} \quad \text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{In}^-]_{\text{eq}}}{[\text{HIn}]_{\text{eq}}}$$

Le rapport des concentrations des espèces HIn et In⁻ va donc dépendre de la valeur du pH.

Pour $\text{p}K_a - 1 \leq \text{pH} \leq \text{p}K_a + 1$, la couleur est le mélange des deux espèces : *zone de virage* de l'indicateur et le **point de virage** de l'indicateur est le pH auquel les concentrations des deux formes HIn et In⁻ sont égales : $[\text{HIn}] = [\text{In}^-]$, $\text{pH} = \text{p}K_a$.

Exemples d'indicateurs colorés :

Indicateurs	Couleurs		Zone de virage
	HIn	In ⁻	
Bleu de thymol	rouge	jaune	1,3 --- 3,2
hélianthine	rouge	jaune	3,0 --- 4,4
rouge de méthyle	rouge	jaune	4,0 --- 6,2
bleu de bromothymol	jaune	bleu	6,0 --- 7,6
phénolphtaléine	incolore	rouge	9,2 --- 10,4
jaune d'alizarine	jaune	violet	11,0 --- 13,3

3.2. Choix de l'indicateur coloré

Un indicateur coloré convient pour repérer l'équivalence d'un titrage si sa zone de virage contient le pH à l'équivalence. En fait, le choix de l'indicateur et l'appréciation précise de la couleur à observer dépend de l'allure de la courbe de titrage qui lui correspond :

• **Titrage d'une solution aqueuse d'acide fort (base forte) par une solution de base forte (acide fort)** : Bleu de bromothymol.

Cependant en raison de la verticalité des courbes de titrage correspondant à ces types de dosage de part et d'autre du point d'équivalence sur un intervalle de plusieurs unités pH, il est possible d'utiliser tout indicateur dont la valeur de pK_a est compris entre 3 et 10 : l'hélianthine, le rouge de méthyle ou la phénolphtaléine.

• **Titrage d'une solution aqueuse d'acide faible (base faible) par une solution de base forte (acide fort)** :

Pour les titrages mettant en jeu les acides moyennement forts ($\text{p}K_a < 5$), pour lesquels la valeur du pH à l'équivalence est proche de 8, on utilise couramment le bleu de bromothymol ou la phénolphtaléine.

NB : Pour les dosages des solutions de bases moyennement fortes, des raisons identiques à celles avancées conduisent à utiliser l'hélianthine.

4. SOLUTIONS TAMPON

4.1. Définition d'une solution tampon

Une solution tampon est une solution dont le pH varie peu, soit par dilution, soit par addition d'acide ou de base (en quantité modérée).

4.2. Pouvoir tampon

On caractérise une solution tampon par son *pouvoir tampon* :

$$\beta = \frac{d[base]}{dpH} = \frac{-d[acide]}{dpH}$$

Le pouvoir tampon est de la quantité d'acide ou de base qu'il faut ajouter à la solution pour varier son pH d'une unité. Un *bon pouvoir tampon* correspond à un β élevé.

La relation permettant de calculer le pH d'une solution tampon est : $pH = pK_a + \log \frac{[base]_0}{[acide]_0}$.

Pratiquement, un mélange tampon conserve ses propriétés caractéristiques de solution tampon tant que le rapport de la concentration de la forme acide à celle de sa forme basique conjuguée reste compris entre 0,1 et 10. Avec un couple acide/base donné, on peut donc préparer des solutions tampon dont le pH se situe entre $pK_a + 1$ et $pK_a - 1$.

4.3. Préparation des solutions tampon

Il s'agit d'obtenir dans la solution tampon préparée, une proportion d'espèces conjuguées du couple acide/base constitutif du tampon, telle que le pH imposé à la solution obéisse à la

relation : $pH = pK_a + \log \frac{[base]_{\text{éq}}}{[acide]_{\text{éq}}}$.

Si l'approximation d'Henderson est vérifiée, la dissociation des espèces constitutives du tampon est vérifiée : $[acide]_{\text{éq}} = [acide]_0$ et $[base]_{\text{éq}} = [base]_0$.

Trois méthodes de préparation sont utilisées :

- Mélange d'une solution aqueuse d'acide faible et d'une solution de sa base conjuguée.

- Action d'une base forte sur une solution d'acide faible HA : l'addition de la base forte provoque la réaction $HA_{aq} + OH^-_{aq} \rightleftharpoons A^-_{aq} + H_2O(l)$. Dans la solution d'acide, les espèces A^- sont en très faible quantité ($\alpha \ll 1$), la réaction transforme partiellement HA en A^- .

- Action d'un acide fort sur une solution de base faible : la réaction quantitative $A^-_{aq} + H_3O^+_{aq} \rightleftharpoons HA_{aq} + H_2O(l)$ va transformer partiellement A^- ($\alpha \ll 1$) en son acide conjugué HA.

APPLICATIONS AU CHAPITRE 3

1. Afin de connaître la quantité d'acide contenue dans 500 cm^3 de la solution d'acide chlorhydrique (HCl) on en effectue le dosage avec une solution de soude (NaOH) contenant 0,1 mole par litre. A une prise d'essai de 10 cm^3 de la solution d'acide, il faut ajouter $7,3\text{ cm}^3$ de la solution de soude pour obtenir l'équivalence indiquée par un indicateur coloré, le bleu de bromothymol (B.B.T., $\text{pH} = 6,2\text{--}7,6$). Calculer la normalité et la molarité de la solution de HCl. En déduire le nombre de moles et la masse de HCl dans 500 cm^3 . On donne : $\text{Cl}=35,453$; $\text{H}=1,00797$

Réponses: $N_{\text{HCl}}=0,073\text{ eq.l}^{-1}$; $M_{\text{HCl}}=0,073\text{ mol.l}^{-1}$; $n=0,0365\text{ mole}$ $m=1,33\text{ g}$

2. 0,4 gramme de borax hydraté $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ de masse moléculaire 381,2 g ont neutralisé 12,5 ml d'une solution de H_2SO_4 en présence de rouge de méthyle. Quelle est la normalité de la solution de H_2SO_4 ? La masse molaire de H_2SO_4 est 98 g.

Réponses: $N=0,168\text{ eq.l}^{-1}$; $V=1,164\text{ ml}$.

3. Pour une prise d'essai $V_E = 10\text{ cm}^3$ d'un mélange H_2SO_4 et H_3PO_4 , le titrage par la soude $0,1\text{ mol.l}^{-1}$ est fait en présence d'héliantine et de phénolphthaléine. Le virage au jaune franc est observé pour $V_1 = 15\text{ cm}^3$, puis le virage à l'orangé est observé pour $V_2 = 25\text{ cm}^3$. En déduire les titres C_1 et C_2 de H_2SO_4 et H_3PO_4 respectivement.

Réponses: $C_1=0,025\text{ mol.l}^{-1}$; $C_2=0,1\text{ mol.l}^{-1}$.

4. Un volume V_0 d'une solution aqueuse d'acide éthanóïque est dosée par une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium. Lors du dosage, on mesure le pH de la solution à l'aide d'un pHmètre. Les résultats expérimentaux sont rassemblés dans le tableau suivant :

$V_{\text{NaOH}} (\text{ mL})$	0	1,00	3,00	6,00	9,00	9,50	9,90	10,00	10,10	11,00
pH	2,9	3,8	4,4	5,0	5,8	6,1	6,8	8,7	10,7	11,7

a. Tracer la courbe $\text{pH} = f(V)$. **Echelle** : 1cm pour 1mL et 1cm pour une unité pH.

b. Donner deux (2) particularités de la courbe qui indiquent que l'on a affaire à un dosage d'un acide faible par une base forte.

c. Déterminer graphiquement la valeur du pK_a de l'acide éthanóïque.

d. A partir du point ($V_{\text{NaOH}} = 0$; $\text{pH} = 2,9$) de la courbe, calculer la concentration de la solution d'acide éthanóïque.

e. Retrouver, par le calcul, la valeur du pH à l'équivalence en faisant les approximations utiles (le volume de la prise d'essai est 10 mL et $V_E = 10\text{ mL}$).

SEANCE N°7 à 8

C_{HAPITRE} 4 :

EQUILIBRES D'OXYDOREDUCTION

Les réactions « rédox » sont des échanges d'électrons entre des anions, des cations ou des molécules neutres. Elles se produisent en phase gazeuse (réactions photochimiques), en phase liquide (eau ou autres solvants) et en phase solide (rarement). Il sera principalement question dans ce chapitre de maîtriser les équilibres d'oxydoréduction en phase liquide et leurs diverses applications.

1. GENERALITE

1.1. Oxydation et réduction

• L'oxydation (d'un élément, d'un ion ou d'un groupe d'atomes) est la perte d'un ou de plusieurs électrons.

• La réduction est le gain d'un ou plusieurs électrons.

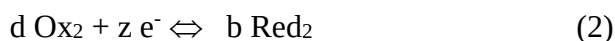
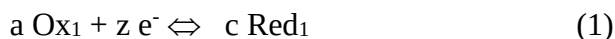
NB : ne réduction est toujours accompagnée d'une oxydation et inversement.

1.2. Couples redox

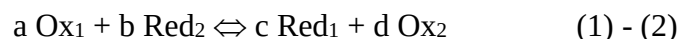
Ecriture: ox/red. Exemples : Na^+/Na , O_2/O^{2-} , Cl_2/Cl^-

1.3. Réaction d'oxydoréduction

Elle met en jeu deux couples redox :



Bilan *****



NB : Les nombres stœchiométriques figurant dans l'équation-bilan sont tels que le nombre d'électrons mis en jeu dans chacune des demi-réactions de réduction est identique. Ce nombre z , est le *nombre de charge* associé à l'équation-bilan.

1.4. Nombre d'oxydation (N.O.) et écriture de l'équation-bilan

1.4.1. Nombre d'oxydation (N.O.)

Le **nombre d'oxydation (N.O.)** en chiffre romain représente la charge que prendrait l'élément si toutes les liaisons sont brisées en tenant compte de l'électronégativité des atomes.

Le nombre d'oxydation est évalué à partir des règles suivantes :

- Le N.O des éléments dans tous les corps simples tels que H_2 , Cl_2 , O_2 , S_8 , etc., est nul ;
- Le N.O des ions monoatomiques (I^- , Cl^- , Na^+ , etc.) est égal à leur charge ;
- Le N.O de l'oxygène est égal à -II dans tous les composés, sauf dans OF_2 et dans les peroxydes type H_2O_2 , dans lesquels il est respectivement égal à +II et -I.
- Le N.O de l'hydrogène est égal à +I sauf dans les hydrures tel que LiH , dans lesquels sa valeur est -I.
- Les nombres d'oxydation des éléments autres que l'oxygène et l'hydrogène sont évalués de telle sorte que leur somme algébrique soit égale à la charge réelle de l'espèce chimique dont ils sont constitutifs.

1.4.2. Ecriture d'une équation-bilan redox

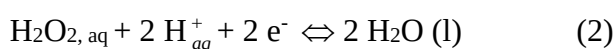
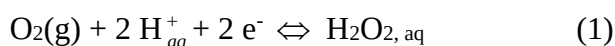
Utiliser les demi-équations-bilan en tenant compte à la fois de la conservation des charges électriques et de la conservation de la matière (faire intervenir des protons hydratés, des ions hydroxydes ou les molécules d'eau).

- **Cas particulier de réaction de dismutation**

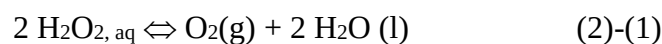
Lorsqu'au cours d'une réaction redox un même élément est oxydé et réduit, cette réaction est dite de *dismutation*.

Exemple : Décomposition de l'eau oxygénée selon : $2 \text{H}_2\text{O}_{2, \text{aq}} \Leftrightarrow \text{O}_2(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O} (\text{l})$

Dans H_2O_2 le n.o. de l'oxygène est -I. Il devient zéro dans O_2 (il est oxydé) et -II dans H_2O (il est réduit). Les deux couples mis en jeu sont $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ et $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$. Les deux demi-réactions nécessitent l'intervention du solvant :



Bilan : *****



2. REACTION D'OXYDOREDUCTION

2.1. Electrode ou demi-cellule

Un conducteur métallique plongé dans une solution électrolytique conduit à un équilibre dynamique entre le métal et la solution dans lequel les forces électriques se superposent à une réaction chimique qualifié d'*équilibre électrochimique*.

Le système diphasé que constituent le métal (conducteur électronique) et la solution (conducteur ionique) est appelé *électrode* ou *demi-cellule* et schématisé par l'écriture : métal | électrolyte.

Le trait vertical représente par convention l'interface métal-solution ionique. La différence de potentiel à l'interface est le *potentiel d'équilibre électrochimique* de l'électrode.

2.2. Pile galvanique

L'appareil particulier permettant de récupérer de l'énergie électrique, au moins en partie, libérée par une réaction d'oxydoréduction est appelé *pile galvanique*.

2.2.1. Description et schématisation

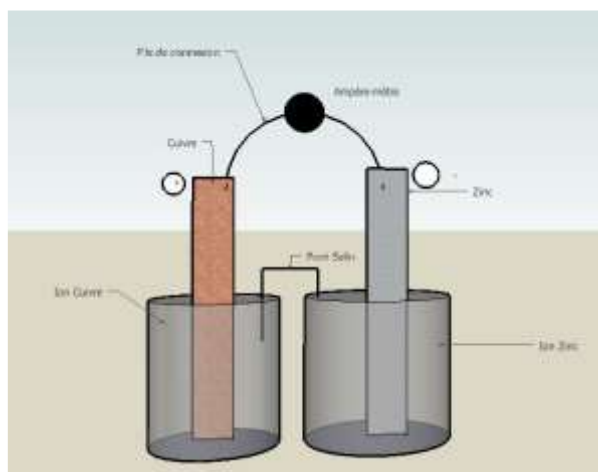
Une pile est constituée par deux électrodes de potentiels différents reliées extérieurement par un conducteur métallique et dont les solutions sont mises en contact par un *joint électrolytique*.

Les électrons circulent dans le fil conducteur, de l'électrode siège d'une oxydation appelée *anode*, vers l'électrode siège d'une réduction, appelée *cathode*. L'anode dont le potentiel est le plus bas est noté $\ominus$, la cathode dont le potentiel est le plus haut est notée $\oplus$. Le mouvement des charges dans le circuit extérieur est donc équivalent à un courant électrique se déplaçant du pôle $\oplus$ au pôle $\ominus$.

Une pile est schématisé en écrivant à la suite les conducteurs en allant de l'électrode de gauche vers celle de droite. On écrit la pile Daniell :



NB : Il y a donc oxydation au niveau du compartiment anodique et une réduction au niveau de l'électrode du compartiment cathodique.



2.2.2. Force électromotrice d'une pile galvanique (cellule électrochimique)

La force électromotrice (f.é.m) d'une pile galvanique à une température T et sous une pression P est la valeur limite de la différence des potentiels d'équilibre électrochimique des deux électrodes qui la constituent, lorsque le courant électrique qui la traverse tend vers zéro Ampère :

$$E_{f.é.m.} = \Delta E_{(I \rightarrow 0)}$$

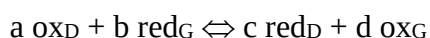
Par convention, la f.é.m d'une cellule électrochimique représentée par un diagramme est égale, en valeur algébrique, à la différence des potentiels d'équilibre électrochimique de l'électrode de droite et de l'électrode de gauche de la représentation :

$$E_{f.é.m.} = E_{(ox/red)_D} - E_{(ox/red)_G}$$

Par convention :

- l'électrode de droite est le siège d'une réduction (pôle $\oplus$):
 $a \text{ ox}_D + z e^- \longrightarrow c \text{ red}_D \quad (1)$
- l'électrode de gauche est le siège d'une oxydation (pôle $\ominus$):
 $d \text{ ox}_G + z e^- \longleftarrow b \text{ red}_G \quad (2).$

L'équation-bilan conventionnelle relative à un diagramme de représentation s'écrit donc :



Le courant circule dans le circuit extérieur du pôle $\oplus$ au pôle $\ominus$.

3. THERMODYNAMIQUE ET REACTION ELECTROCHIMIQUE

3.1. Critère d'évolution spontanée dans une pile galvanique

Soit la pile galvanique (solvant S à T et P constantes), siège d'une transformation réversible :



L'équation-bilan s'écrit : $a \text{ox}_D + b \text{red}_G \rightleftharpoons c \text{red}_D + d \text{ox}_G$

Soit z est le nombre de charge associé à cette. Lorsque l'avancement de la réaction augmente de $d\xi$, la quantité élémentaire de charge électronique dq , transférée de l'électrode G à l'électrode D est égale à :

$$dq = -z.e.N_A.d\xi$$

Avec :

N_A représente le nombre d'Avogadro et $-e$ la charge de l'électron.

On pose $F = e \cdot N_A = (1,6022 \cdot 10^{-19}) \cdot (6,022 \cdot 10^{23}) = 96485 \approx 96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$.

F appelé constante de Faraday, est la valeur absolue de la quantité de charge par mol d'électron. Il vient :

$$dq = -z.F.d\xi$$

Le travail électrique mis en jeu au cours du transfert entre les deux électrodes est :

$$\delta W_{el} = [E(\text{ox/red})_D - E(\text{ox/red})_G] \cdot [-z.F.d\xi] = -z.F.E_{f.é.m}.d\xi$$

En utilisant la fonction enthalpie libre du système :

$$G = H - TS = U + PV - TS = Q + W + PV - TS$$

Soit $dG(T,P) = \delta Q + \delta W_p + \delta W_{el} + PdV + VdP - TdS - SdT$

Le processus mis en jeu par la transformation étant réversible on a :

$$\delta W_p = -PdV \text{ et } \delta Q = TdS$$

d'où $dG(T,P) = \delta W_{el} + VdP - SdT$

A T et P constantes : $dG(T,P) = \delta W_{el}$

Le travail électrique effectué s'identifie à la variation élémentaire d'enthalpie libre du système, soit :

$$dG(T,P) = \delta W_{el} = -z.F.E_{f.é.m}.d\xi$$

Ou

$$\left(\frac{dG}{d\xi} \right)_{T,P} = -z.F.E_{f.é.m}$$

La condition d'évolution de la cellule en tant que *générateur* implique que δW_{el} (donc dG) soit négatif : la cellule fournit de l'énergie électrique reçue par le dipôle extérieur. Il vient donc :

$E_{f.é.m} > 0$ entraîne $d\xi > 0$ soit une évolution dans le sens direct

$E_{f.é.m} < 0$ entraîne $d\xi < 0$ soit une évolution dans le sens inverse

Si la f.é.m. de la pile, calculée à partir d'une de ses représentations, a une valeur positive, il y a coïncidence entre le sens conventionnel de fonctionnement et le sens réel d'évolution spontané de la pile. Si $E_{f.é.m} < 0$, le sens réel de fonctionnement est l'inverse du sens conventionnel.

3.2. Force électromotrice d'une pile galvanique

Les solutions étudiées étant suffisamment diluées pour obéir au modèle de la solution idéale, l'enthalpie libre de réaction précédente relative à l'équation-bilan du système s'écrit :

$$\Delta_r G(T,P) = \Delta_r G^\circ(T) + RT \cdot \ln \left(\frac{\left(\frac{[ox_G]}{C^\circ} \right)^d \cdot \left(\frac{red_D}{C^\circ} \right)^c}{\left(\frac{ox_D}{C^\circ} \right)^a \cdot \left(\frac{red_G}{C^\circ} \right)^b} \right)$$

$\Delta_r G^\circ(T)$ est l'enthalpie libre standard de réaction associée à l'équation-bilan. On a :

$$E_{f.é.m.} = - \frac{\Delta_r G^\circ(T)}{z \cdot F} - \frac{RT}{zF} \cdot \ln \left(\frac{\left(\frac{[ox_G]}{C^\circ} \right)^d \cdot \left(\frac{red_D}{C^\circ} \right)^c}{\left(\frac{ox_D}{C^\circ} \right)^a \cdot \left(\frac{red_G}{C^\circ} \right)^b} \right)$$

Par définition, la force électromotrice standard $E^\circ_{f.é.m.}$ d'une pile, à la température T est égale à la différence des potentiels standard des couples redox ox_D/red_D , ox_G/red_G dans le solvant :

$$E^\circ = E^\circ_D - E^\circ_G = - \frac{\Delta_r G^\circ(T)}{z \cdot F}$$

Les valeurs des potentiels standards des couples redox, mesurées à 298 K dans l'eau, sont données dans les tables. La valeur de E° , grandeur intensive, est indépendante de l'écriture de l'équation-bilan du phénomène.

Soit :

$$E_{f.é.m.} = E^\circ - \frac{RT}{zF} \cdot \ln \left(\frac{\left(\frac{[ox_G]}{C^\circ} \right)^d \cdot \left(\frac{red_D}{C^\circ} \right)^c}{\left(\frac{ox_D}{C^\circ} \right)^a \cdot \left(\frac{red_G}{C^\circ} \right)^b} \right)$$

3.3. Potentiel d'équilibre électrochimique d'une électrode. Relation de Nernst

$$E_{f.é.m.} = E_D - E_G = \left[E^\circ_D - \frac{RT}{zF} \cdot \ln \left(\frac{\left(\frac{red_D}{C^\circ} \right)^c}{\left(\frac{ox_D}{C^\circ} \right)^a} \right) \right] - \left[E^\circ_G - \frac{RT}{zF} \cdot \ln \left(\frac{\left(\frac{red_G}{C^\circ} \right)^b}{\left(\frac{ox_G}{C^\circ} \right)^d} \right) \right]$$

Ce qui donne : $E_D = E^\circ_D - \frac{RT}{zF} \cdot \ln \left(\frac{\left(\frac{red_D}{C^\circ} \right)^c}{\left(\frac{ox_D}{C^\circ} \right)^a} \right)$ et $E_G = E^\circ_G - \frac{RT}{zF} \cdot \ln \left(\frac{\left(\frac{red_G}{C^\circ} \right)^b}{\left(\frac{ox_G}{C^\circ} \right)^d} \right)$

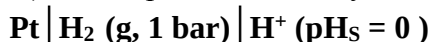
En général (**Relation de Nernst**) : $E = E^\circ - \frac{RT}{zF} \cdot \ln \prod_i \left(\frac{Y_i}{Y_{ref}} \right)^{\nu_i}$

Elle permet de calculer le potentiel d'équilibre électrochimique de toute électrode.

4. DETERMINATION DU POTENTIEL D'EQUILIBRE ELECTROCHIMIQUE D'UNE ELECTRODE

4.1. Electrode standard à hydrogène (E.S.H.) : électrode de référence

Elle est constituée de platine Pt plongeant dans une solution acide de pH égal à zéro ($pH_S = 0$, S est mis pour solvant). Sur le platine est envoyé un courant d'hydrogène sous une pression de 1 bar :



Par convention : $E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0 \text{ V}$ à toute température

4.2. Mesure du potentiel d'équilibre électrochimique d'une électrode

C'est la f.e.m de la cellule dont le diagramme représentatif est le suivant :



La réaction associée à ce diagramme s'écrit : $\text{ox}_S + \text{H}_2 (\text{g}) \Leftrightarrow 2 \text{H}_S^+ + \text{red}_S$

et par convention $E_{f.e.m.} = E(\text{ox/red}) - E(\text{H}^+/\text{H}_2) = E(\text{ox/red})$

A l'état standard (1 bar pour un gaz et à $C = 1 \text{ mol.l}^{-1}$ sous 1 bar pour un soluté) le *potentiel standard* est: $E_{f.e.m.} = E^\circ(\text{ox/red})$.

NB: Dans l'eau, les électrodes couramment utilisées comme électrode de référence sont l'*électrode au calomel* et l'*électrode au chlorure d'argent*.

- L'électrode au calomel : $\text{Hg}(\text{l}) \mid \text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) \mid \text{Cl}_{aq}^-$

La demi-réaction de réduction est : $\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) + 2 \text{e}^- \Leftrightarrow 2 \text{Hg}(\text{l}) + 2 \text{Cl}_{aq}^-$

- L'électrode au chlorure d'argent : $\text{Ag}(\text{s}) \mid \text{AgCl}(\text{s}) \mid \text{Cl}_{aq}^-$

La demi-réaction de réduction est : $\text{AgCl}(\text{s}) + \text{e}^- \Leftrightarrow \text{Ag}(\text{s}) + \text{Cl}_{aq}^-$

Le potentiel de chacune de ces électrodes a pour expression :

$$E(\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}) = E^\circ(\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}) - \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{[\text{Cl}^-]}{C^\circ} \right)^2$$

$$E(\text{AgCl}/\text{Ag}) = E^\circ(\text{AgCl}/\text{Ag}) - \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{[\text{Cl}^-]}{C^\circ} \right)$$

Si la solution aqueuse des deux électrodes est saturée en KCl, la concentration en chlorure ne varie pas. Il en est de même pour les potentiels d'électrode. A 298 K, ces potentiels sont respectivement : $E(\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}) = 0,244 \text{ V}$ et $E(\text{AgCl}/\text{Ag}) = 0,222 \text{ V}$.

4.3. Rôle du solvant et de ses ions dans les réactions d'oxydoréduction

4.3.1. Influence du pH - potentiel standard apparent

La notion de potentiel standard apparent intervient lorsque la transformation par oxydation ou réduction d'un couple redox met en jeu, en même temps que les électrons, des espèces ioniques du solvant.

Exemple : les couples redox $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$ et $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$.

Demi-équation de réduction (milieu acide): $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14 \text{H}_3\text{O}^+ + 6 \text{e}^- \rightleftharpoons 2 \text{Cr}^{3+} + 21 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$.

Le potentiel d'équilibre électrochimique de l'électrode $\text{Pt} | \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}, \text{Cr}^{3+}$ a pour expression :

A 298 K, $E^\circ(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}) = 1,36 \text{ V}$. Donc à cette température on a :

$$\text{Soit : } E(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}) = 1,36 - 0,14 \cdot \text{pH} - 4,28 \cdot 10^{-3} \cdot \ln \left(\frac{\left(\frac{[\text{Cr}^{3+}]}{C^\circ} \right)^2}{\left(\frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]}{C^\circ} \right)} \right)$$

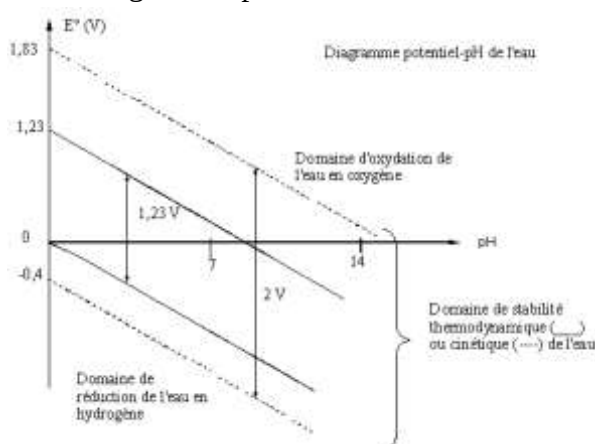
On définit donc pour le couple $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$ un potentiel standard apparent noté E_a^0 qui, à 298 K, a pour expression : $E_a^0(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}) = 1,36 - 0,14 \cdot \text{pH}$

4.3.2. Pouvoir nivelant du solvant eau

Le caractère amphotère redox de l'eau limite le domaine d'existence des oxydants et des réducteurs. On ne peut donc avoir dans l'eau, de potentiel d'oxydoréduction supérieur à une limite correspondant à la destruction de l'eau par oxydation (1) et on ne peut avoir de potentiel inférieur à une valeur limite (2) :

$$E(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 - 0,059 \text{ pH} \quad (1) \text{ et } E(\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2) = - 0,059 \text{ pH} \quad (2)$$

Le diagramme d'équilibre potentiel-pH dans l'eau des couples redox de l'eau ($\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$) et ($\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$) est représenté dans la figure ci-après.

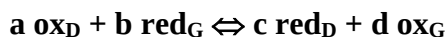


Dans ce domaine (1,2 V), l'eau est stable vis-à-vis des oxydants et des réducteurs ; au-dessus, elle est oxydée, en-dessous elle est réduite. En raison de la lenteur des réactions d'oxydation et de réduction de l'eau, on admet, en pratique, que le domaine de potentiel peut être étendu à environ 2 V.

5. APPLICATIONS DES POTENTIELS STANDARD

5.1. Calcul de la constante d'équilibre thermodynamique d'une réaction redox

Soit la cellule électrochimique : $\text{Pt} | \text{ox}_G, \text{red}_G \parallel \text{ox}_D, \text{red}_D | \text{Pt}$; son équation-bilan est :



A une température T,

$\Delta_r G^\circ(T) = -RT \ln K(T)$ et $\Delta_r G^\circ(T) = -z.F.E^\circ_{f.e.m.} = -z.F.[E^\circ(\text{ox/red})_D - E^\circ(\text{ox/red})_G]$ d'où :

$$\ln K(T) = \frac{z.F[E^\circ(\text{ox/red})_D - E^\circ(\text{ox/red})_G]}{RT}$$

5.2. Prédiction du sens d'évolution spontanée d'un système redox

5.2.1. Le mélange est constitué de ox1 et red2 de deux couples ox1/red1 et ox2/red2.

Equation-bilan telle que : $a \text{ox}_1 + b \text{red}_2 \rightleftharpoons c \text{red}_1 + d \text{ox}_2$

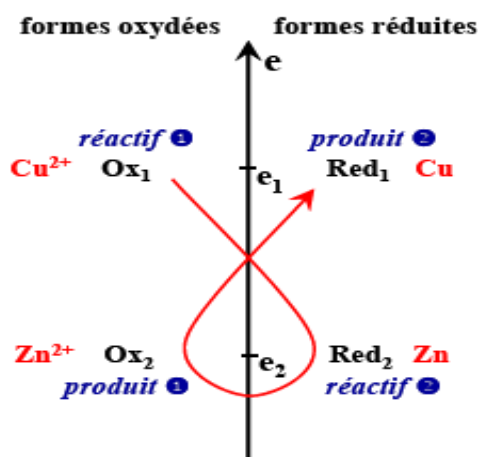
A la température T, l'évolution éventuelle du système va dépendre de la valeur de K(T) :

Si $K(T) < 1$, il n'y a pas de réaction notable. Les produits de réaction ne sont présents à l'équilibre qu'à l'état de traces.

Si $K(T) > 1$, la réaction s'effectue de façon notable.

La condition $K(T) > 1$ soit $\ln K(T) > 0$ s'identifie à $E^\circ_{f.e.m.} > 0$ soit $E^\circ(\text{ox}_1/\text{red}_1) > E^\circ(\text{ox}_2/\text{red}_2)$.

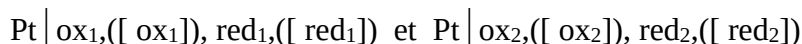
Pour déduire la réaction notable, on utilise la règle gamma γ pour laquelle le potentiel standard le plus élevé est au-dessus de l'autre, l'oxydant à gauche, le réducteur à droite :



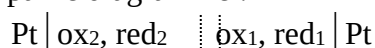
NB : Lorsque le solvant intervient dans la demi-réaction de réduction de l'un ou des deux couples redox (ox_1/red_1) et (ox_2/red_2), la condition d'évolution spontanée établie précédemment fait intervenir le potentiel standard apparent du ou des couples (ox_1/red_1) et (ox_2/red_2).

5.2.2. Le système est constitué par un mélange des quatre espèces des deux couples (ox1/red1) et (ox2/red2)

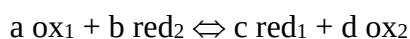
Le sens d'évolution spontanée de la réaction chimique mettant en jeu les quatre réactants ox₁, red₁, ox₂ et red₂ de concentration [ox₁], [red₁], [ox₂] et [red₂] est identique à celui de la réaction électrochimique s'effectuant dans la pile galvanique réalisée à partir de deux électrodes redox :



Si cette pile est représentée par le diagramme :



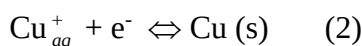
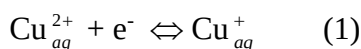
Il lui correspond, par convention, l'équation-bilan :



Le signe de la valeur de E_{f.é.m.} associée à cette représentation indique le sens réel d'évolution spontanée de la réaction électrochimique.

5.3. Calcul du potentiel standard d'un couple redox d'un élément à plusieurs N.O.

Prenons le cuivre Cu connu pour exister dans l'eau à l'état Cu, Cu⁺, Cu²⁺ :



Par combinaison linéaire, on a : $\Delta_r G(T)_2 = \Delta_r G(T)_3 - \Delta_r G(T)_1$ avec $\Delta_r G = -z.F.E^\circ_{f.é.m.}$

soit à T : $E^\circ(\text{Cu}^+/\text{Cu}) = 2.E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) - E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+)$

6. MESURE DU pH D'UNE SOLUTION AQUEUSE

Le pH d'une solution aqueuse X peut être obtenu à partir des mesures électrochimiques. La solution S, solution tampon de référence de pH connu (exemple de la solution d'hydrogénophthalate de sodium 0,05 mol.Kg⁻¹, à 298 K son pH = 4,005) permet la mesure.

7. ELECTROLYSE

En introduisant un générateur dans le circuit extérieur, on fournit l'énergie nécessaire pour que la réaction : $a \text{ ox}_D + b \text{ red}_G \rightleftharpoons c \text{ red}_D + d \text{ ox}_G$ s'effectue en sens inverse du sens spontané. Cette opération s'appelle une *électrolyse* et les cellules susceptibles de fonctionner dans les deux sens sont appelées *accumulateurs*.

8. TITRAGE REDOX EN MILIEU AQUEUX

Le titrage redox est l'opération qui permet d'évaluer la concentration d'une solution d'oxydant ox_1 ou de réducteur red_1 à l'aide d'une solution antagoniste de réducteur red_2 ou d'oxydant ox_2 de concentration connue. Le point d'équivalence est mis en évidence par :

• Mesures potentiométriques

On associe à cette électrode une électrode de référence et les deux reliées extérieurement par un voltmètre de forte résistance d'entrée. La partie expérimentale du dosage consiste à ajouter des volumes V_2 croissants de la solution de sel cérique à la solution de sel inconnu et à mesurer, après chacun des ajouts la valeur de la f.é.m. $E_{f.é.m.}$ de la cellule. Connaissant $E_{f.é.m.}$ et $E_{réf}$ de l'électrode de référence, il est aisé de calculer le potentiel à l'interface Pt | solution titrée après addition d'un volume V_2 de la solution titrante : $E(Pt | sol.) = E_{f.é.m.} + E_{réf}$

Pour se faire, on trace la courbe représentant la variation du potentiel à l'interface Pt | sol en fonction de V_2 et on exploite le point d'équivalence pour déterminer aisément V_E .

• Observation du changement de couleur de la solution

La solution titrée change de couleur grâce à un indicateur coloré ou parce qu'un des réactifs change de couleur au cours du titrage.

⇒ Utilisation d'un indicateur coloré

Exemple : Le titrage d'une solution aqueuse de sel ferreux par une solution aqueuse de sel cérique peut être réalisé en présence de l'orthophénantroline ferreuse ou ferroïne. A 298 K, dans l'eau $E^\circ(\text{ferroïne}) = 1,15 \text{ V}$, la forme réduite est rouge et la forme oxydée bleue.

⇒ Un des réactifs change de couleur au cours de la réaction

Exemples :

Manganimétrie : la solution de permanganate (violet) est ajoutée goutte à goutte à un volume connu de solution réductrice incolore. On observe d'abord une décoloration du permanganate (MnO_4^- réduits Mn^{2+} incolores) et la première goutte en excès colore le mélange réactionnel en rose (MnO_4^- en excès non réduits) indiquant le point d'équivalence.

Iodométrie : La solution d'iode I_2 (marron) au contact de la solution réductrice incolore se décolore (I^- sont incolores). La 1ere goutte d'iode I_2 en excès colore la solution en jaune clair : c'est l'équivalence. NB : L'empois d'amidon en présence de I_2 colore la solution en bleu.

APPLICATIONS AU CHAPITRE 4

1. Prévoir la réaction spontanée qui se produit dans les conditions standards entre les deux couples suivants $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / \text{Cr}^{3+}$ ($E^0_1 = 1,33 \text{ V}$) et $\text{ClO}^- / \text{Cl}_2$ ($E^0_2 = 1,72 \text{ V}$) et donner son écriture équilibrée.

2. Les ions permanganates MnO_4^- réagissent en solution aqueuse avec les ions manganoux Mn^{2+} pour donner un précipité d'oxyde MnO_2 , représentant la totalité du manganèse engagé dans la réaction. Ecrire la réaction équilibrée en distinguant: la réaction d'oxydation, la réaction de réduction et la réaction globale équilibrée.

3. Répondre par OUI ou NON si les équations-bilan suivantes représentent des réactions d'oxydoréduction. Si OUI, donner les deux couples redox mis en jeu :

- a. $2 \text{H}_2\text{S}(\text{g}) + \text{SO}_2(\text{g}) \longrightarrow 3 \text{S}(\text{s}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$
- b. $2 \text{CrO}_4^{2-}(\text{aq}) + 2 \text{H}^+(\text{aq}) \longrightarrow \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$
- c. $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s}) + 3 \text{HCl}(\text{aq}) \longrightarrow \text{AlCl}_3(\text{aq}) + 3 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$
- d. $2 \text{NH}_3(\text{g}) \longrightarrow \text{N}_2(\text{g}) + 3 \text{H}_2(\text{g})$
- e. $2 \text{H}_2\text{O}_{2, \text{aq}} \longrightarrow \text{O}_2(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$

4. Dans un demi-litre de solution de chlorure de cuivre II, on immerge une plaque d'étain (Sn). Après un certain temps, la solution est complètement décolorée et un dépôt rouge couvre la plaque. La plaque a perdu une masse $m = 55 \text{ mg}$. Expliquer le pourquoi d'une telle réaction et écrire l'équation bilan de la réaction. Calculer la masse m' du dépôt de cuivre. On donne : $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,342 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}) = -0,1375 \text{ V}$; $\text{Cu} : 63,54 \text{ g/mol}$; $\text{Sn} : 118,69 \text{ g/mol}$.

SEANCE N°9 à 10

C_{HAPITRE} 5 :

REACTIONS DE COMPLEXATION EN SOLUTION AQUEUSE

Ce chapitre présente les différentes réactions de complexation et les méthodes de calcul de leur pH.

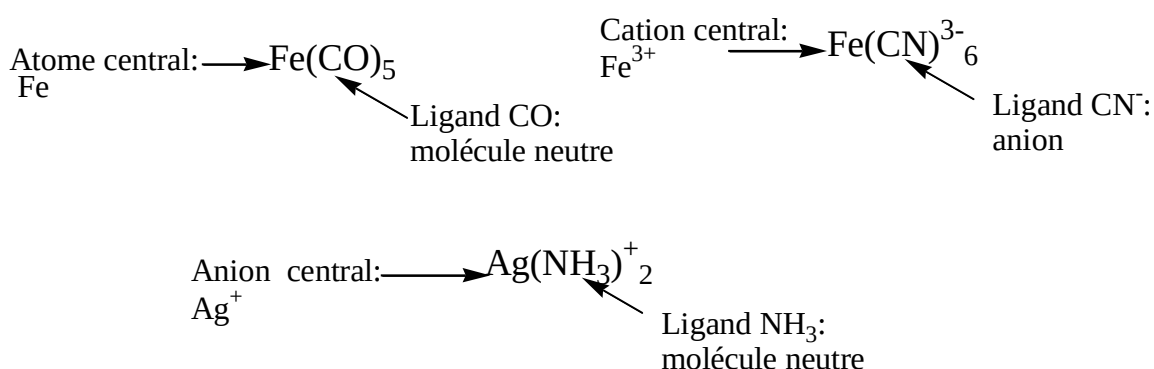
1. PRESENTATION DES COMPLEXES

1.1. Définition

Les *composés de coordination* ou *complexes*, sont des édifices polyatomiques dans lesquels, le plus souvent, un atome ou un ion d'un métal de transition (cation métallique) est lié ou coordonné à d'autres molécules neutres (H_2O , CO , NH_3 , ...) ou anions (Cl^- , F^- , NO_2^- , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, SCN^- , CN^- , ...) appelés *coordinats* ou *ligands*.

La propriété commune à tous les ligands est de disposer au moins d'une orbitale moléculaire non liante, doublement occupée, qui permet la liaison avec le métal central.

Les édifices des complexes peuvent être neutres, positifs ou négatifs :



On symbolise le complexe par ML_n (*donneur de ligands*), l'atome ou le cation métallique par M (*accepteur de ligands*) et le ligand par L : n est l'indice de coordination, c'est-à-dire le nombre de ligands liés à l'atome ou à l'ion central :



Remarque : le complexe ML_n est dit *mononucléaire*. Il existe des complexes *polynucléaires* possédant plusieurs centres métalliques (M_pL_n), des complexes *mononucléaires mixtes* ($\text{ML}_n\text{L}'_n$) où plusieurs types de ligands sont liés au métal central.

1.2. Nomenclature des complexes

1.2.1. Les différents types de ligands

La caractéristique commune des ligands est de *posséder un doublet d'électron non liant* permettant la formation d'une liaison de coordination entre le centre positif et le ligand.

Les ligands sont donc :

- soit des anions
- soit des molécules neutres avec atome(s) porteur(s) de doublet(s).

☞ Les noms des ligands *anioniques* comportent la *terminaison o* :

F ⁻ fluoro	O ²⁻ oxo	CN ⁻ cyano
Cl ⁻ chloro	H ⁻ hyro	SCN ⁻ thiocyanato
Br ⁻ bromo	HO ⁻ hydroxo	SO ₄ ²⁻ sulfato
I ⁻ iodo	S ²⁻ thio	S ₂ O ₃ ²⁻ thiosulfate

☞ Les noms des ligands neutres sont les noms usuels des molécules avec des exceptions :

exceptions :

H₂O aqua

NH₃ amine

CO carbonyle

noms usuels :

CH₃-NH₂ méthylamine

H₂N-CH₂-CH₂-NH₂ 1-2 diaminoéthane

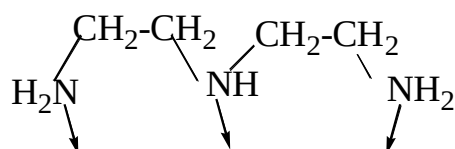
☞ Le nombre de ligand est précisé par le préfixe mono, di, tri, tétra, penta, hexa, ...

☞ On nomme également les ligands selon *leur nombre de points d'attache* avec le ou les centres, c'est-à-dire selon le nombre de doublets non liants mis en jeu :

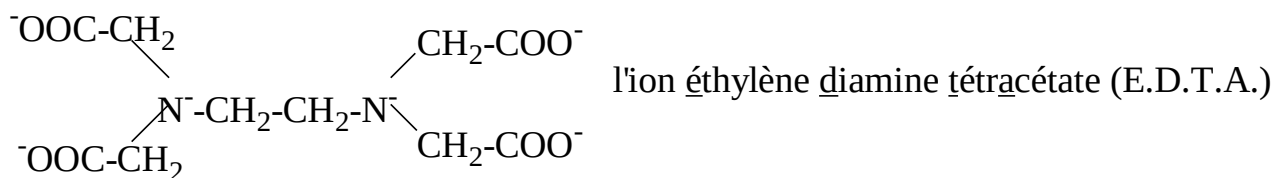
- ligands monodentates (une seule orbitale non liante) : H₂O, NH₃, CO, CN⁻, S₂O₃²⁻

- ligands bidentates (deux orbitales nons liantes) : H₂N-CH₂-CH₂-NH₂

ligands tridentates :



- ligands hexadentates :



Si l'aspect stérique est favorable, un ligand multidentate peut être lié à un seul ion central avec formation d'un cycle : on obtient ainsi des complexes dits *chélates* très stables.

1.2.2. Nom du complexe

On indique le nombre et la nature des ligands dans le complexe, puis l'atome ou l'ion central et un nombre romain précisant son nombre d'oxydation.

☞ Complexe positif (ion central positif) :

$\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ tétraamine cuivre (II) ; $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ diamine argent (I)

$\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ hexaaqua fer (III) ; $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ hexaaqua aluminium (III)

$\text{Fe}(\text{SCN})_2^{2+}$ thiocyanato fer (III) ; $\text{Co}(\text{N}_2\text{C}_2\text{H}_8)_3^{3+}$ tri(1-2) diaminoéthane) cobalt (III)

☞ Complexe négatif : l'ion central est indiqué par la terminaison *ate* suivie du nombre d'oxydation :

$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ hexacyanoferrate (III), (anciennement ferricyannure),

$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ hexacyanoferrate (II), (anciennement ferrocyanure),

PtCl_6^{2-} hexachloroplatinate (IV), CuCl_4^{2-} tétrachlorocuprate (II)

☞ Complexe neutre : $\text{Fe}(\text{CO})_5$ pentacarbonyl fer (0)

☞ Complexe mononucléaire mixte : les ligands sont cités dans l'ordre alphabétique :

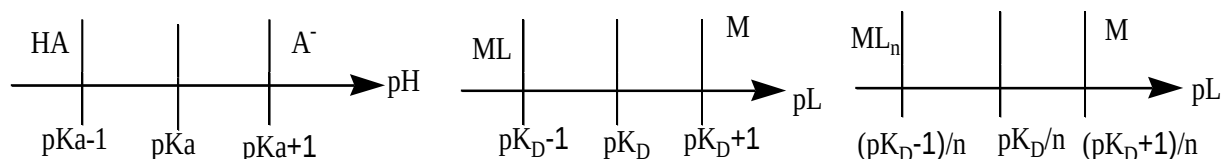
$\text{Al}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5^{2+}$ pentaquahydroxoaluminium (III).

1.2.3. Analogie « acide-base »

Il est aisé de noter l'analogie complexe-acide (réactions d'échange de particules) :

$\text{HA} \rightleftharpoons \text{A}^- + \text{H}^+$	$\text{ML} \rightleftharpoons \text{M} + \text{L}$	$\text{ML}_n \rightleftharpoons \text{M} + n \text{L}$
Particule H^+	Particule L	Particule n L
Acide HA: donneur de H^+	Complexe ML: donneur de L	Complexe ML_n : donneur de n L
Base A^- : accepteur de H^+	Ion métallique M: accepteur de L	Ion métallique M : accepteur de n L
couple HA/ A^-	couple ML/M	couple ML_n/M
constante d'acidité: $K_a = \frac{[\text{A}^-]_{\text{éq}} [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}{[\text{HA}]_{\text{éq}}}$	constante de dissociation: $K_D = \frac{[\text{M}]_{\text{éq}} [\text{L}]_{\text{éq}}}{[\text{ML}]_{\text{éq}}}$	constante de dissociation globale: $K_D = \frac{[\text{M}]_{\text{éq}} [\text{L}]_{\text{éq}}^n}{[\text{ML}_n]_{\text{éq}}}$
$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{A}^-]_{\text{éq}}}{[\text{HA}]_{\text{éq}}}$	$\text{pL} = \text{p}K_D + \log \frac{[\text{M}]_{\text{éq}}}{[\text{ML}]_{\text{éq}}}$	$\text{pL} = \frac{1}{n} [\text{p}K_D + \log \frac{[\text{M}]_{\text{éq}}}{[\text{ML}_n]_{\text{éq}}}]$

Diagramme de prédominance à 10 % :



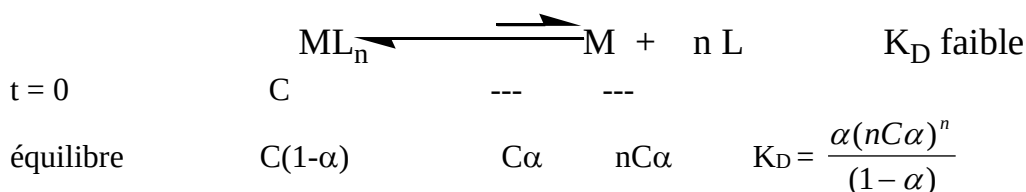
Un complexe très stable, donc infiniment peu dissocié, correspond à un acide très faible : pK_a ou pK_D élevé.

Si $n = 1$, toutes les formules établies dans le cas des réactions acide-bases, peuvent se transposer directement aux réactions de complexation.

1.2.4. Calcul de concentrations

La plupart des complexes sont parfaits : la réaction de formation est quasi totale ou la réaction de dissociation du complexe quasi négligeable. Si la concentration du ligand n'est pas en défaut par rapport à celle de l'ion métallique, ce dernier a une concentration généralement négligeable dans le milieu, car il est dissimulé sous forme de complexe.

• Calcul de pL



La faible valeur de K_D permet de supposer $\alpha \ll 1$, c'est-à-dire $[M]_{\text{éq}} \ll [ML_n]_{\text{éq}}$ dans l'équation de conservation de la masse :

$$C = [ML_n]_{\text{éq}} + [M]_{\text{éq}} \approx [ML_n]_{\text{éq}}$$

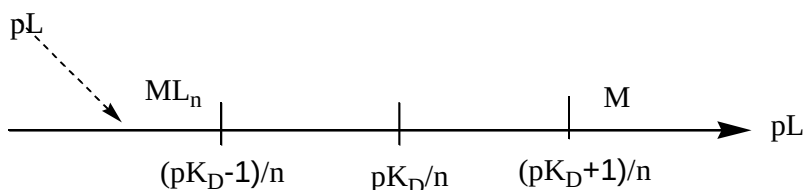
$$\text{On déduit } K_D = (nC)^n \cdot \alpha^{n+1} \Rightarrow \alpha = \sqrt[n+1]{\frac{K_D}{(nC)^n}}.$$

On résoud parfois l'équation en $[L]$ par analogie à $[H_3O^+]$:

$$[L]_{\text{éq}} = nC\alpha \quad \text{et donc} \quad K_D = \frac{\frac{[L]_{\text{éq}}}{n} \cdot [L]_{\text{éq}}^n}{C - \frac{[L]_{\text{éq}}}{n}} \approx \frac{[L]_{\text{éq}}^{n+1}}{nC}$$

$$pL = \frac{1}{n+1}(pK_D + pnC)$$

On doit vérifier l'approximation $\alpha \ll 1$ ou $[M]_{\text{éq}} \ll [ML_n]_{\text{éq}}$ au seuil des 10 % :



Dans le cas contraire il faut résoudre rigoureusement l'équation.

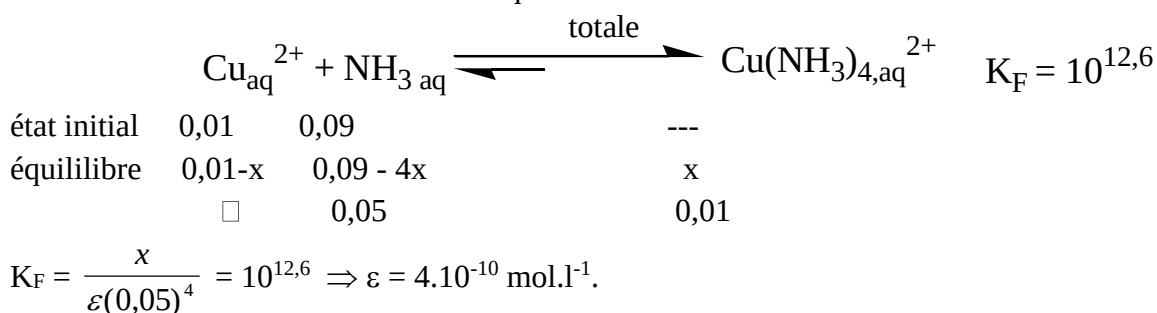
Remarque : pour $n = 1$ on trouve $pL = \frac{1}{2}(pK_D + pC)$, Banalogue à $pH = \frac{1}{2}(pK_A + pC)$.

- **Formation d'un complexe**

On mélange 10 ml d'une solution de sulfate cuivrique Cu^{2+}, SO_4^{2-} (0,1 mol.l⁻¹) et 90 ml d'une solution d'ammoniaque NH_3 (0,1 mol.l⁻¹). Déterminer les concentrations à l'équilibre en supposant que :

- $Cu(NH_3)_4^{2+}$ ($pK_F = 12,6$) est le seul complexe formé
- l'action de NH_3 sur l'eau est négligeable

La meilleure méthode de résolution du problème est celle des réactions prépondérantes : elle met mieux en évidence la réalité chimique



2. EQUILIBRE DE COMPLEXATION

2.1. Couple donneur-accepteur de ligands

Considérons un complexe ML_n susceptible de libérer des ligands L selon :



Le complexe ML_n est appelé donneur de ligands et le métal ou ion métallique M accepteur de ligands : ML_n et M forment le couple donneur/accepteur ML_n/M .

2.2. Constante d'équilibre de dissociation (ou de formation) du complexe

2.2.1. Solution aqueuse

La loi d'action des masses appliquée à la précédente équation-bilan, permet de définir :

- la constante de dissociation du complexe

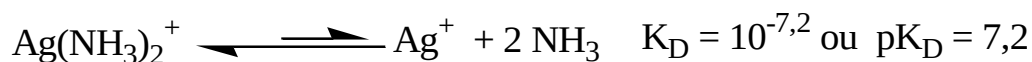
$$K_D(T) = \frac{\left(\frac{[M]_{\text{éq}}}{C^\circ}\right) \left(\frac{[L]_{\text{éq}}}{C^\circ}\right)^n}{\left(\frac{[ML_n]_{\text{éq}}}{C^\circ}\right)} \quad \text{avec } C^\circ = 1 \text{ mol.l}^{-1} \quad (\text{V-2})$$

- la constante de formation (stabilité) du complexe

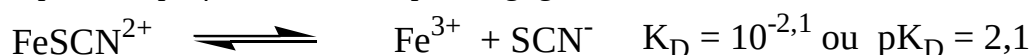
$$K_F(T) = \frac{\left(\frac{[ML_n]_{\text{éq}}}{C^\circ}\right)}{\left(\frac{[M]_{\text{éq}}}{C^\circ}\right) \left(\frac{[L]_{\text{éq}}}{C^\circ}\right)^n} = \frac{1}{K_D} \quad \text{avec } C^\circ = 1 \text{ mol.l}^{-1} \quad (\text{V-3}).$$

$K_D(T)$ et $K_F(T)$ (notés simplement K_D et K_F) ne dépendent que de la température, $[M]_{\text{éq}}$, $[L]_{\text{éq}}$, et $[ML_n]_{\text{éq}}$ étant les concentrations (en mol.l^{-1}) des espèces M , L et ML_n à l'équilibre. Plus un complexe est stable, plus sa constante de formation K_F est grande et sa constante de dissociation K_D est faible. On leur associe $pK_F = -\log K_F (< 0)$ et $pK_D = -\log K_D (> 0)$. Le pK_D est donc une fonction croissante de la stabilité du complexe ML_n .

On distingue les *complexes parfaits*, qui sont très stables (dissociation négligeable) :



et les *complexes imparfaits* dont on ne peut négliger la dissociation :



2.2.2. Solution aqueuse redox

Considérons une électrode constituée par un métal M plongeant dans une solution aqueuse contenant les espèces M^+ . A une température T , si E° représente le potentiel standard du couple M^+/M dans l'eau à cette température et $[M^+]$ la concentration en espèces M^+ dans l'électrode, le potentiel de cette électrode s'écrit :

$$E = E^\circ(M^+/M) - \frac{RT}{1.F} \ln \frac{1}{\left(\frac{[M^+]_{\text{éq}}}{C^\circ} \right)} \text{ avec } C^\circ = 1 \text{ mol.l}^{-1} \quad (\text{V-4})$$

Supposons que l'on ajoute à la solution des espèces L susceptibles de s'associer à l'ion M^+ avec formation d'un complexe ML_n . La complexation s'accompagne d'une diminution de la concentration en espèces M^+ libres et entraîne donc une diminution du potentiel de l'électrode. Cette diminution est d'autant plus importante que la quantité d'ions M^+ restant en solution est faible, donc que le complexe formé est stable. La mesure du potentiel d'équilibre électrochimique de l'électrode après complexation permet de calculer $[M^+]_{\text{éq}}$. A partir des valeurs de $[M^+]_{\text{éq}}$ et de $[M^+]_0$, il est possible de calculer la valeur de la constante de dissociation K_D du complexe étudié dans l'eau à cette température T .

3. COMPLEXATIONS SUCCESSIVES

3.1. Constantes de dissociation, de stabilité

Pour un complexe ML_n pouvant perdre ses n ligands pour donner successivement les complexes ML_{n-1} , ML_{n-2} , ... et finalement M , on peut :

- définir n constantes de dissociation : $K_n = \frac{[ML_{n-1}]_{\text{éq}}[L]_{\text{éq}}}{[ML_n]_{\text{éq}}}$,

$$K_{n-1} = \frac{[ML_{n-2}]_{\text{éq}}[L]_{\text{éq}}}{[ML_{n-1}]_{\text{éq}}}, \dots \quad K_1 = \frac{[M]_{\text{éq}}[L]_{\text{éq}}}{[ML]_{\text{éq}}}.$$

- définir la constante globale de stabilité (ou de formation) du complexe ML_n :

$$\beta_n = \frac{[ML_n]_{\text{éq}}}{[M]_{\text{éq}}[L]_{\text{éq}}^n}$$

- faire le produit des n constantes de dissociation donnant : $K_1.K_2...K_n = \frac{1}{\beta_n}$

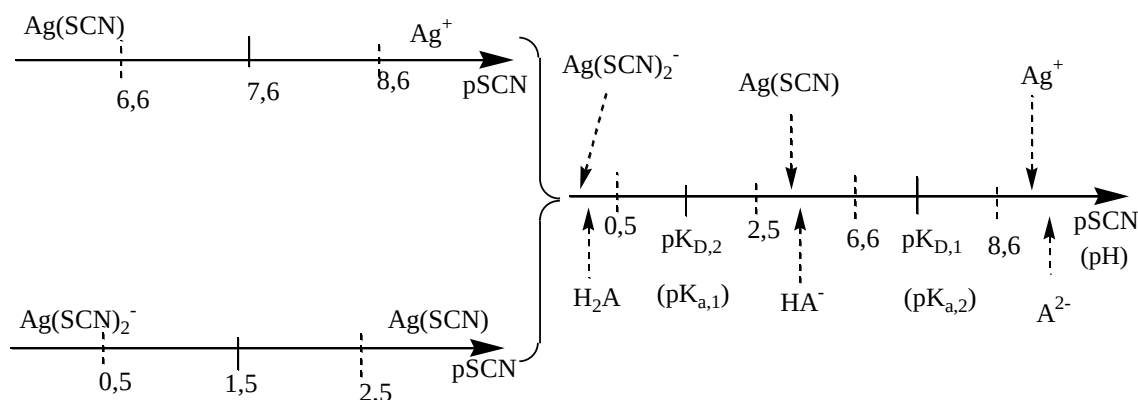
3.2. Complexes successifs non simultanés

Les tables donnent pour l'ion Ag^+ et le ligand SCN^- :

$$pK_{D,1}(\text{Ag}(\text{SCN})/\text{Ag}^+) = 7,6 \quad ; \quad pK_{D,2}(\text{Ag}(\text{SCN})_2^-/\text{Ag}(\text{SCN})) = 1,5$$

La réunion des deux diagrammes relatifs à chaque complexe conduit au diagramme de prédominance global, analogue à celui d'un diacide. Il existe une zone de prédominance pour chacune des espèces, au seuil des 10 % si $pK_{D,i-1} - pK_{D,i} > 2$.

Figure V-1: Diagramme de prédominance des espèces $\text{Ag}(\text{SCN})_2^-$, $\text{Ag}(\text{SCN})$ et Ag^+



L'espèce $\text{Ag}(\text{SCN})$ est donc à la fois un accepteur de ligand dans le couple $\text{Ag}(\text{SCN})_2^-/\text{Ag}(\text{SCN})$, et un donneur de ligand dans le couple $\text{Ag}(\text{SCN})/\text{Ag}^+$: on l'appelle un *amphotère*. La mise en présence d'ions Ag^+ et SCN^- en solution conduit donc *successivement* et *non simultanément* aux complexes $\text{Ag}(\text{SCN})$ puis $\text{Ag}(\text{SCN})_2^-$ en présence d'un excès de SCN^- :



Le premier complexe, en raison de la forte attraction électrostatique entre Ag^+ et SCN^- a une constante de formation très élevée, ce qui n'est pas le cas pour le second complexe.

3.3. Complexes successifs simultanés

Les tables donnent pour l'ion Ag^+ et le ligand amine les constantes de formation successives :

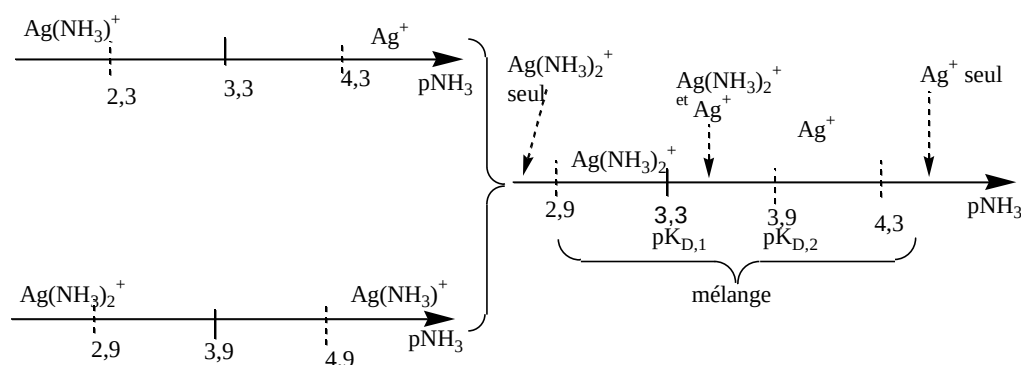
$$K_{F,1}(\text{Ag}(\text{NH}_3)^+/\text{Ag}^+) = 10^{3,3} \quad \text{et} \quad K_{F,2}((\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+)/\text{Ag}(\text{NH}_3)^+) = 10^{3,9}.$$

On constate que $pK_{D,1} - pK_{D,2} = -0,6 < 2$.

Il n'existe pas de zone de prédominance pour $\text{Ag}(\text{NH}_3)^+$.

Selon le $p\text{NH}_3$ cherchons l'espèce dominante :

Figure V-2: Diagramme de prédominance des espèces $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$, $\text{Ag}(\text{NH}_3)^+$ et Ag^+



* $p\text{NH}_3 > 4,3$: l'espèce Ag^+ est la seule espèce existante au seuil des 10 %. On vérifie que $[\text{Ag}^+] \gg [\text{Ag}(\text{NH}_3)^+] > [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]$.

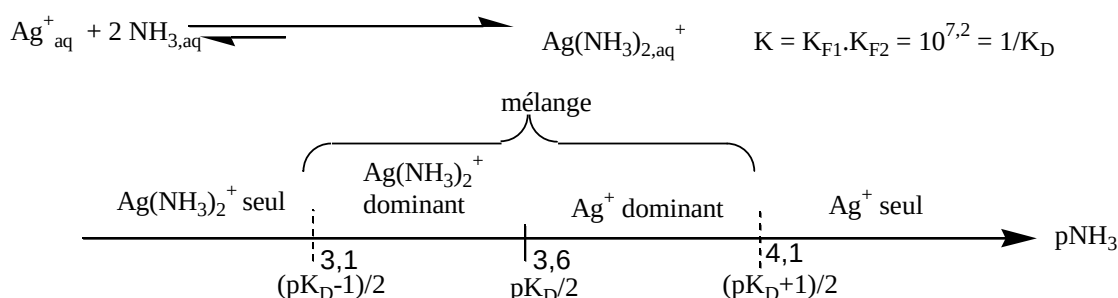
* $3,9 < p\text{NH}_3 < 4,3$: $\text{Ag}(\text{NH}_3)^+$ apparaît alors, mais il est transformé partiellement en $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$. On obtient un mélange tel que : $[\text{Ag}^+] > [\text{Ag}(\text{NH}_3)^+] > [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]$.

* $3,3 < p\text{NH}_3 < 3,9$: $[\text{Ag}^+] > [\text{Ag}(\text{NH}_3)^+]$ et $[\text{Ag}^+] > [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]$.

* $2,9 < p\text{NH}_3 < 3,3$: $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] > [\text{Ag}(\text{NH}_3)^+] > [\text{Ag}^+]$.

* $p\text{NH}_3 < 2,9$: $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ est la seule espèce existante au seuil des 10 % car $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] \gg [\text{Ag}(\text{NH}_3)^+] > [\text{Ag}^+]$.

On néglige souvent la formation de $\text{Ag}(\text{NH}_3)^+$ en utilisant le seul équilibre :

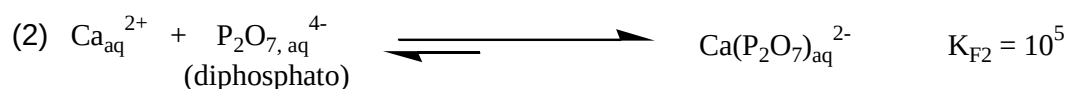
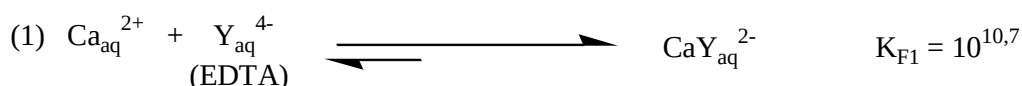


4. COMPLEXATIONS COMPETITIVES

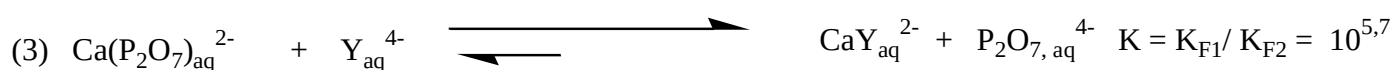
4.1. Permutation de ligands

Il s'agit de la compétition, entre deux *ligands*, pour un même ion central. La comparaison des constantes de stabilité (de formation des complexes) permet de prévoir aisément la réaction prépondérante.

Exemples :



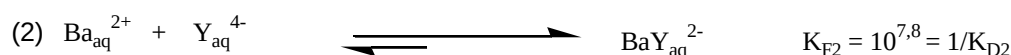
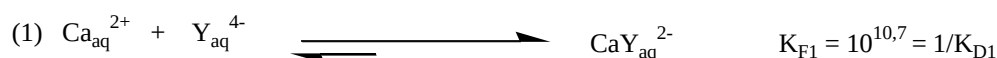
Si l'on met en présence simultanément Ca^{2+} , Y^{4-} et $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ la première RP sera (1) : $K_{F1} \gg K_{F2}$. Le complexe diphosphato-CaII ne se formera quantitativement que si Ca^{2+} est en excès par rapport à Y^{4-} , selon (2). Si l'on met en présence initialement Ca^{2+} et $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$, la réaction (2) sera quasi totale et l'ion Ca^{2+} sera dissimulé dans le complexe $\text{Ca}(\text{P}_2\text{O}_7)^{2-}$. L'ajout de Y^{4-} provoquera une destruction de ce complexe selon la réaction de permutation de ligands (3) :



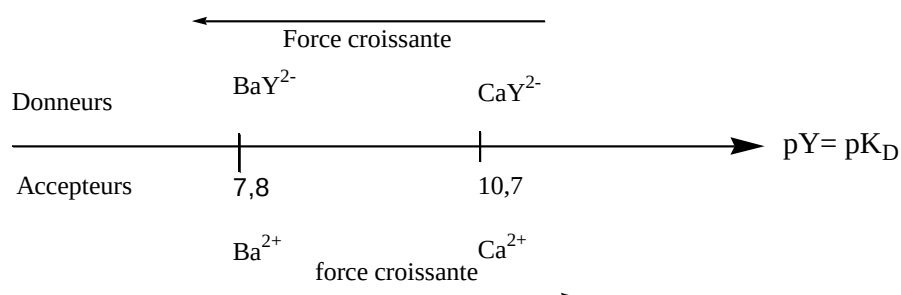
Cette dernière équation-bilan traduit le fait qu'il n'y a quasiment pas d'ions Ca^{2+} libres dans la solution.

4.2. Compétition entre deux ions métalliques

Il s'agit ici de comparer les complexes d'un même ligand avec divers ions métalliques. Prenons l'exemple des ions Ca^{2+} et Ba^{2+} et le ligand EDTA, Y^{4-} en milieu basique :

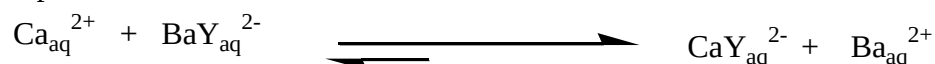


Par analogie acide-base, *construisons une échelle de pY*, équivalente à l'échelle d'acidité :



Un donneur (acide) est d'autant plus fort que son pK_D (pK_a) est faible. *Un donneur très faible (complexe stable) a un pK_D élevé.* Si ΔpK_D est suffisant, tout accepteur (par déplacement d'équilibre) détruit tout complexe situé en-dessous de lui dans l'échelle des pK_D .

Dans notre exemple, la R.P. est :



5. COUPLAGE COMPLEXATION - ACIDOBASICITE

5.1. Propriétés acides des aquacomplexes

Un ion métallique issu d'un sel anhydre, s'entoure de molécules d'eau lors de sa mise en solution.

Exemple $\text{Fe}^{3+}_{aq} \longrightarrow \text{Fe}(\text{H}_2\text{O})^{3+}_{6,aq}$ hexaqua fer (III).

Cette espèce possède des *propriétés acides* dans l'eau :



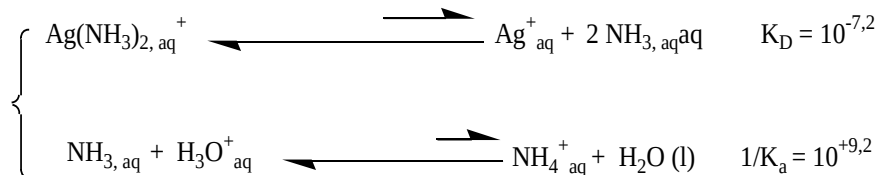
Fe^{3+}_{aq} est donc un acide de $\text{p}K_a = 2,2$ (acide moyen). On vérifie aisément que la solution aqueuse obtenue par dissolution d'un sel ferrique a un pH acide.

5.2. Propriétés basiques des ligands

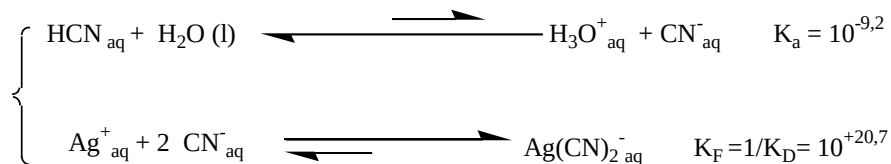
Le cas le plus fréquent est celui d'un *ligand à caractère basique dans l'eau*. Exemple $\text{Ag}(\text{NH}_3)^+_2$ contient le ligand NH_3 , basique.

D'après la loi des équilibres on peut prévoir que :

- Un complexe à ligand basique est détruit en milieu acide :



La R.P. est : $\text{Ag}(\text{NH}_3)^+_{2,aq} + 2 \text{H}_3\text{O}^+_{aq} \rightleftharpoons \text{Ag}^+_{aq} + 2 \text{NH}_4^+_{aq} + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \quad K = K_D/K_a^2 = 10^{+11,2}$ - Un acide faible devient fort par complexation de sa base conjuguée (et peut même se comporter comme un acide fort) :



La R.P. est : $\text{Ag}^+_{aq} + 2\text{HCN}_{aq} + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{CN})^-_{2,aq} + 2 \text{H}_3\text{O}^+_{aq} \quad K = K_a^2/K_D = 10^{+2,3}$

Les ligands sont en général des bases faibles. En l'absence d'acide dans l'eau, l'approximation classique consiste à négliger la réaction d'hydrolyse.

5.3. Influence simultanée du pH sur le ligand et l'accepteur

Les complexes dont le ligand a un caractère acidobasique et dont l'ion métallique accepteur peut en outre former des complexes avec l'ion OH^- , sont doublement sensibles au pH.

Ils sont en général stables pour les milieux ni très acides (car alors l'acide en réagissant sur le ligand basique détruit le complexe), ni très basiques (car alors le complexe est détruit pour former un nouveau complexe avec le ligand hydroxo).

6. TITRAGE COMPLEXOMETRIQUE

Le principe de titrage est analogue à celui des titrages acidobasiques :

- Il faut que la réaction soit quasi totale, donc corresponde à la formation d'un *complexe parfait*.

- Il faut *détecter le point équivalent*, c'est-à-dire la composition de la solution telle que l'ion métallique et les ligands se soient totalement transformés en complexe.

On utilise essentiellement deux méthodes :

- *Colorimétrie* : emploi d'indicateurs colorés, le plus souvent ligands plus faibles, formant au niveau du point d'équivalence un complexe coloré avec la première goutte d'ion métallique en excès.

- *Potentiométrie* : mesure de la d.d.p. entre une électrode de référence de potentiel constant (électrode au calomel) et une électrode de mesure (indicatrice de la concentration en ion métallique). On mesure une d.d.p. E , fonction affine de $pM = -\log[M]$. Cette méthode permet de suivre en continu, la variation de pM avec le volume de réactif versé. Le brusque saut de pM définit le point d'équivalence.

APPLICATIONS AU CHAPITRE 5

1. Calculer la valeur pL pour les deux complexes à la concentration de $0,1 \text{ mol/L}$.

- CaY^{2-} , $pK_D = 10,6$
- AgNO_3 , $pK_D = -0,3$. Conclusion

2. Lister dans l'ordre (1) à (10) et proposer les réponses sans justification.

$\text{HA} \rightleftharpoons \text{A}^- + \text{H}^+$	$\text{ML} \rightleftharpoons \text{M} + \text{L}$	(1)
Particule H^+	(2)	Particule $n \text{ L}$
Acide HA : donneur de H^+	Complexe ML : (4)	(3) donneur de $n \text{ L}$
Base A^- : accepteur de H^+	Ion métallique M : accepteur de L	(5) accepteur de $n \text{ L}$
couple HA/A^-	(6)	(7)
constante d'acidité: $K_a = \frac{[\text{A}^-]_{\text{eq}} [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}}{[\text{HA}]_{\text{eq}}}$	constante de dissociation: $K_D = \frac{[\text{M}]_{\text{eq}} [\text{L}]_{\text{eq}}}{[\text{ML}]_{\text{eq}}}$	constante de dissociation globale: (8)
$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{A}^-]_{\text{eq}}}{[\text{HA}]_{\text{eq}}}$	(9)	$\text{pL} = \frac{1}{n} [\text{pK}_D + \log \frac{[\text{M}]_{\text{eq}}}{[\text{ML}_n]_{\text{eq}}}]$
$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{pK}_A + \text{pC})$	$\text{pL} = \frac{1}{2} (\text{pK}_D + \text{pL})$	(10)

3. On mélange 10 ml de sulfate cuivrique Cu^{2+} , SO_4^{2-} ($0,1 \text{ mol.l}^{-1}$) et 90 ml de NH_3 ($0,1 \text{ mol.l}^{-1}$). On suppose que le $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ ($\text{pK}_F = 12,6$) est le seul complexe formé et l'action de NH_3 sur l'eau négligeable.

- Nommer le complexe : $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$.
- Déterminer la concentration de $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ à l'équilibre.
- Déterminer la concentration de NH_3 à l'équilibre.
- Déterminer la concentration de Cu^{2+} à l'équilibre.
- Par analogie au couple AH/A^- de $\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]}$, donner l'expression du pL du couple associé à $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}/\text{Cu}^{2+}$.

SEANCE N°11 à 12

C HAPITRE 6 :

REACTIONS DE PRECIPITATION

Ce chapitre présente les réactions de précipitation et les méthodes de calcul de leur pH.

1. PRODUIT DE SOLUBILITE

De nombreux composés ioniques, ou moléculaires, ont des limites de solubilité faibles. Lorsque la solution est saturée, il apparaît une phase solide (le précipité) coexistant avec la phase aqueuse.

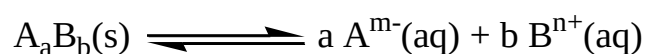
- Cas d'un composé ionique

La dissolution d'un sel noté A_aB_b pratiquement insoluble dans l'eau pure peut être représentée par une suite de deux équations-bilan :



avec $a.m = b.n$.

Si toutes les molécules de A_aB_b dissoutes sont dissociées en ions, l'équation-bilan est simplement :

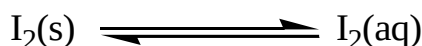


$$K(T) = \left(\frac{[A_{\text{eq}}^{m-}]}{C^\circ} \right)^a \left(\frac{[B_{\text{eq}}^{n+}]}{C^\circ} \right)^b \quad \text{avec } C^\circ = 1 \text{ mol.l}^{-1}$$

Par définition $K(T)$ notée K_s est appelée *produit de solubilité* du sel A_aB_b à la température T .

- Cas d'un composé moléculaire

Pour un solide qui n'est pas ionique, le raisonnement est identique. Soit une solution aqueuse saturée d'iode :



La condition d'équilibre se traduit par $K_s = \left(\frac{[I_{2,aq}]_{\text{eq}}}{C^\circ} \right)$ avec $C^\circ = 1 \text{ mol.l}^{-1}$.

Dans l'expression du produit de solubilité K_s régissant la loi d'action des masses, on ne fait intervenir que les concentrations des ions (ou molécules) en solution. Les tables thermodynamiques nous donnent les valeurs de $pK_s = -\log K_s$ à 25°C

2. SOLUBILITE DANS L'EAU PURE

2.1. Définition

On appelle solubilité molaire volumique d'un solide, exprimée en mol.l^{-1} , le nombre de moles de ce solide que l'on peut dissoudre dans un litre d'eau pure à une température T .

☞ Cas d'ions indifférents dans l'eau (exemple AgCl)

Pour tout sel dont les ions n'ont pas de caractère acidobasique, ou si ce caractère reste négligeable dans l'eau pure :



état initial	excès	---	---
état final	excès - S	a.S	b.S

La solubilité a pour expression $S = \frac{[A^{m-}]_{\text{éq}}}{a} = \frac{[B^{n+}]_{\text{éq}}}{b}$

Par application de la loi d'action des masses :

$$K_S = \left(\frac{[A^{m-}]_{\text{éq}}}{C^\circ} \right)^a \cdot \left(\frac{[B^{n+}]_{\text{éq}}}{C^\circ} \right)^b = \left(\frac{aS}{C^\circ} \right)^a \cdot \left(\frac{bS}{C^\circ} \right)^b = \frac{a^a \cdot b^b \cdot S^{(a+b)}}{C^{\circ(a+b)}}$$

Comme $C^\circ = 1 \text{ mol.l}^{-1}$ on a :

$$K_S = a^a \cdot b^b \cdot S^{(a+b)}$$

La connaissance de K_S permet de calculer S ou inversement.

☞ Cas d'ions à caractère acidobasique

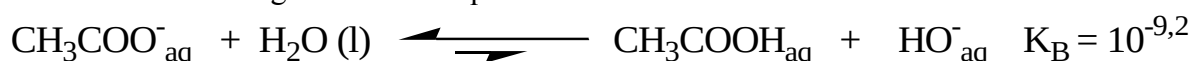
Dans ce cas, la solubilité doit *tenir compte de toutes les espèces en solution*.

Exemple de solution aqueuse d'acétate d'argent : solution basique faible

On dissout l'acétate d'argent CH_3COOAg dans l'eau pure jusqu'à saturation :



Les ions acétates réagissent en tant que base sur l'eau :



La solubilité est mesurée par :

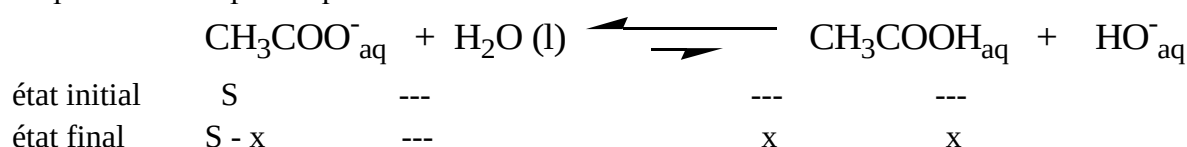
$$S = [\text{Ag}^+] = [\text{CH}_3\text{COO}^-]_0 = [\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{éq}} + [\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{éq}}$$

L'hypothèse de base faible permet de considérer que

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{éq}} \gg [\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{éq}}, \text{ donc } S = [\text{Ag}^+] = [\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{éq}}$$

$$\text{et } K_S = [\text{Ag}^+].[\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{éq}} = S^2 \Rightarrow S = \sqrt{K_S} = 4,47 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$$

Le pH est donné par l'équilibre :



$$K_B = \frac{x^2}{S - x} = \frac{[\text{HO}^-]_{\text{éq}}^2}{S - [\text{HO}^-]_{\text{éq}}} \approx \frac{[\text{HO}^-]_{\text{éq}}^2}{S}$$

$$[\text{HO}^-]_{\text{éq}} = \sqrt{S \cdot K_B} \Rightarrow \text{pOH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_B + \text{p}S) = \frac{1}{2}\left(\text{p}K_B + \frac{1}{2}\text{p}K_S\right) = 5,3$$

soit $\text{pH} = 8,7$.

On vérifie bien que $[\text{HO}^-]_{\text{éq}} \ll S$.

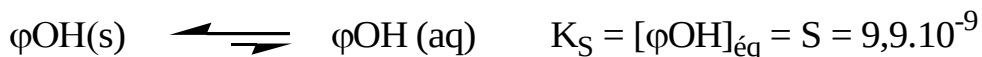
2.2. Cas des composés moléculaires

Pour un solide non ionique, la phase aqueuse est constituée de molécules :

Exemple 1 : solution saturée d'iode :



Exemple 2 : solution saturée de phénol :



mais le phénol manifeste un caractère acide faible dans l'eau :



$$S = [\phi\text{OH}]_{\text{éq}} + [\phi\text{O}^-]_{\text{éq}} = [\phi\text{OH}]_{\text{éq}} + \frac{K_a [\phi\text{OH}]_{\text{éq}}}{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}} = [\phi\text{OH}]_{\text{éq}} \left(1 + \frac{K_a}{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}} \right)$$

$$\text{soit } S = K_S \left(1 + \frac{K_a}{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}} \right).$$

- Dans l'eau pure, la dissociation sera faible :

$$[\phi\text{OH}]_{\text{éq}} \gg [\phi\text{O}^-]_{\text{éq}} \Rightarrow S = [\phi\text{OH}]_{\text{éq}} = K_S.$$

- Par contre la solubilité augmente en milieu basique par la transformation du phénol en phénate très soluble.

3. LES FACTEURS DE SOLUBILITE

Ce sont les différents paramètres susceptibles de modifier la solubilité d'un solide.

3.1. Influence de la température

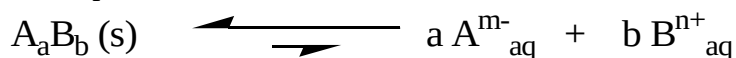
Le produit de solubilité est lié à la température par la relation de Van't Hoff :

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

En général K_S est une *fonction croissante de T*.

3.1.1. Effet d'ion commun

D'après la loi de modération des équilibres, un ajout d'un constituant actif, à volume constant, entraîne un déplacement dans le sens de sa consommation :



L'ajout dans le milieu d'ions A^{m-} en excès, par exemple, provoque la reformation du solide. On peut en tirer deux conséquences :

3.1.2. Formation d'un complexe

Soit une solution saturée de chlorure d'argent :



si on ajoute dans cette solution un ligand capable de complexer l'ion Ag^+ , la réaction de dissolution du sel sera favorisée.

3.2. Précipitation compétitive : préférentielle ou simultanée

Si une solution renferme deux cations pouvant précipiter avec un même anion, lors de l'ajout de ce dernier, on pourra observer (selon les produits de solubilité et les concentrations de diverses espèces) :

- La précipitation d'un seul solide : on sépare ainsi les constituants par précipitation préférentielle.

- La précipitation simultanée des deux solides (cas de l'anion en excès).

Une variante du premier cas consiste à redissoudre un précipité par formation d'un autre précipité.

4. PRECIPITATION ET ACIDOBASICITE

4.1. Application de la loi de modération

- La solubilité d'un sel basique augmente en milieu acide :



La consommation des ions acétate par un milieu acide, provoque un déplacement d'équilibre, dans le sens de leur régénération, c'est-à-dire dans le sens de dissolution du précipité.

- De même, la solubilité d'un sel acide augmente en milieu basique, et la solubilité d'un sel amphotère augmente dans les deux zones extrêmes de pH.

Pour un sel basique type CH_3COOAg on vérifie aisément la loi qualitative sur un plan quantitatif :

$$S = [\text{Ag}^+] = [\text{CH}_3\text{COO}^-]_0 = [\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{éq}} + [\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{éq}}.$$

$$S = [\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{éq}} \cdot \left(1 + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}{K_a} \right) \quad \text{et} \quad K_s = [\text{Ag}^+].[\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{éq}} = S \cdot \frac{S}{\left(1 + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}{K_a} \right)}$$

$$S^2 = K_s \cdot \left(1 + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}{K_a} \right)$$

La solubilité est une fonction croissante de $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}$. On visualise l'influence du pH sur le diagramme $pS = f(\text{pH})$.

4.2. Solubilité des carbonates

Les carbonates non alcalins sont des sels peu solubles. Prenons l'exemple du carbonate de zinc (ZnCO_3 , $pK_s = 10,8$) et exprimons sa solubilité en fonction de $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}$. On supposera qu'il n'y a pas de dégagement du diacide $\text{H}_2\text{CO}_{3,\text{aq}}$ ($pK_{a1} = 6,3$ et $pK_{a2} = 10,3$) qui reste dissous.

La dissolution de ZnCO_3 , dans un milieu de pH variable, conduit à :

$$S = [\text{Zn}^{2+}]_{\text{éq}} = [\text{CO}_3^{2-}]_0 = [\text{CO}_3^{2-}]_{\text{éq}} + [\text{HCO}_3^-]_{\text{éq}} + [\text{H}_2\text{CO}_3]_{\text{éq}}.$$

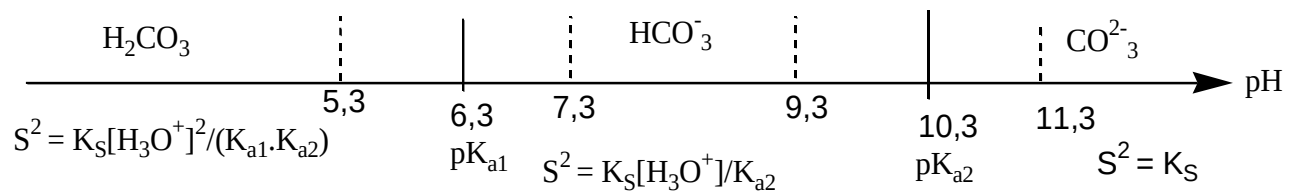
$$K_{a1} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} [\text{HCO}_3^-]_{\text{éq}}}{[\text{H}_2\text{CO}_3]_{\text{éq}}} \quad \text{et} \quad K_{a2} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} [\text{CO}_3^{2-}]_{\text{éq}}}{[\text{HCO}_3^-]_{\text{éq}}}$$

on obtient : $S = [Zn^{2+}] = [CO_3^{2-}]_{\text{éq}} \left(1 + \frac{[H_3O^+]_{\text{éq}}}{K_{a2}} + \frac{[H_3O^+]_{\text{éq}}^2}{K_{a1} \cdot K_{a2}}\right)$

Comme $K_s = [Zn^{2+}]_{\text{éq}} \cdot [CO_3^{2-}]_{\text{éq}} \Rightarrow [CO_3^{2-}]_{\text{éq}} = \frac{K_s}{[Zn^{2+}]_{\text{éq}}} = \frac{K_s}{S}$, on établit l'expression de S, valable pour tout $[H_3O^+]$:

$$S^2 = K_s \left(1 + \frac{[H_3O^+]_{\text{éq}}}{K_{a2}} + \frac{[H_3O^+]_{\text{éq}}^2}{K_{a1} \cdot K_{a2}}\right)$$

En utilisant le diagramme de prédominance des espèces, on obtient les expressions de pS :



• $pH \geq 11,3$ domaine de $CO_3^{2-} \Rightarrow S^2 = K_s \Rightarrow pS = \frac{1}{2} pK_s = 5,4$

• $pH = 10,3$; $[HCO_3^-] = [CO_3^{2-}] \Rightarrow S^2 = 2K_s \Rightarrow pS = 5,27$

• $7,3 \leq pH \leq 9,3$ domaine de HCO_3^- $S^2 \approx K_s \frac{[H_3O^+]_{\text{éq}}}{K_{a2}}$,

$$pS = \frac{1}{2} (pK_s + pH - pK_{a2}) \quad pS = 0,27 + 0,5 \text{ pH}$$

• $pH = 6,3$ $[HCO_3^-] = [H_2CO_3] \Rightarrow S^2 = 2K_s \frac{K_{a1}}{K_{a2}} \Rightarrow pS = 3,27$

• $pH \leq 5,3$ domaine de $H_2CO_3 \Rightarrow S^2 = K_s \frac{[H_3O^+]_{\text{éq}}^2}{K_{a1} \cdot K_{a2}}$

$$\Rightarrow pS = \frac{1}{2} (pK_s + 2pH - pK_{a1} - pK_{a2}) = -2,88 + pH.$$

4.3. Solubilité des hydroxydes amphotères

Etude de pS pour l'hydroxyde d'aluminium $Al(OH)_3$. Il se comporte :

- comme une base dans l'équilibre:



- et comme un acide en présence d'un excès de soude par formation du complexe tétrahydroxoaluminate(III) :



Partons d'une solution de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ $10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$ et ajoutons, sans variation de volume de la soude concentrée, nous verrons le précipité d'hydroxyde se former selon (1) et se redissoudre selon (2).

- Domaine d'existence du précipité

Calculons la valeur du pH (pH_1) au moment de l'apparition du précipité $\text{Al}(\text{OH})_3$. Le précipité apparaît pour $[\text{Al}^{3+}][\text{HO}^-]^3 = K_s$ (la concentration de $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ est négligée, ce qui sera vérifié ultérieurement) :

$$\text{soit : } [\text{HO}^-]^3 = \frac{K_s}{[\text{Al}^{3+}]} = \frac{10^{-33}}{10^{-3}} = 10^{-30} \text{ et } [\text{HO}^-] = 10^{-10} \Rightarrow \text{pOH} = 10 \text{ et } \text{pH}_1 = 4.$$

Le précipité $\text{Al}(\text{OH})_3$ disparaît en milieu alcalin lorsque l'aluminium (III) initial a été entièrement transformé en complexe selon (2) :

$$K_F = \frac{[\text{Al}(\text{OH})_4^-]}{[\text{HO}^-]}$$

$$\text{à la limite } K_F = \frac{10^{-3}}{[\text{HO}^-]} \Rightarrow [\text{HO}^-] = 10^{-5} \Rightarrow \text{pOH} = 5 \text{ et } \text{pH}_2 = 9.$$

- Expression de la solubilité en fonction du pH

La solubilité correspond à la concentration de toutes les formes de $\text{Al}(\text{III})$ en solution, coexistant avec le précipité $\text{Al}(\text{OH})_3$.

$$S = [\text{Al}^{3+}]_{\text{éq}} + [\text{Al}(\text{HO})_4^-]_{\text{éq}}$$

$$S = \frac{K_s}{[\text{HO}^-]_{\text{éq}}^3} + K_F[\text{HO}^-]_{\text{éq}} = \frac{K_s}{K_e^3} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}^3 + \frac{K_F \cdot K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}$$

$$S = 10^9 \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}^3 + \frac{10^{-12}}{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}.$$

Cherchons entre pH_1 et pH_2 les domaines de Al^{3+} et $\text{Al}(\text{HO})_4^-$;

$$\Rightarrow \text{Si } [\text{Al}^{3+}]_{\text{éq}} \geq 10 [\text{Al}(\text{HO})_4^-]_{\text{éq}} \Rightarrow 10^9 \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}^3 \geq \frac{10^{-11}}{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}$$

$$\text{soit } [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}^4 \geq 10^{-20} \Rightarrow \text{pH} \leq 5$$

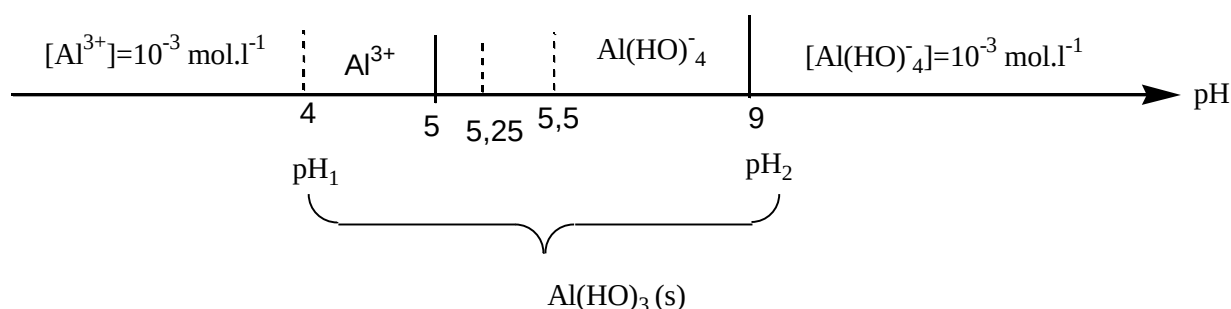
$$\Rightarrow \text{Si } [\text{Al}(\text{HO})_4^-]_{\text{éq}} \geq 10 [\text{Al}^{3+}]_{\text{éq}} \Rightarrow \frac{10^{-12}}{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}} \geq 10^{10} [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}^3 ;$$

$$\text{soit } 10^{-22} \geq [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}^4 \Rightarrow \text{pH} \geq 5,5$$

$$\Rightarrow \text{Si } [\text{Al}^{3+}]_{\text{éq}} = 10 [\text{Al}(\text{HO})_4^-]_{\text{éq}} \Rightarrow 10^9 \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}^3 = \frac{10^{-12}}{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}$$

$$\text{soit } [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}^4 = 10^{-21} \Rightarrow \text{pH} \leq 5,25.$$

Le diagramme de prédominance des espèces est :



Le minimum de solubilité (maximum de pS) est déterminé selon :

$$\frac{dS}{d[H_3O^+]_{\text{éq}}} = 0 \quad \text{soit} \quad 3 \cdot 10^9 \cdot [H_3O^+]_{\text{éq}}^2 - \frac{10^{-12}}{[H_3O^+]_{\text{éq}}^2} = 0$$

$$[H_3O^+]_{\text{éq}}^4 = \frac{10^{-21}}{3} \quad \text{soit} \quad \text{pH}_m = 5,37.$$

On déduit la solubilité minimale $S_m = 3,12 \cdot 10^{-7} \text{ mol.l}^{-1}$.

- Courbe pS = f(pH)

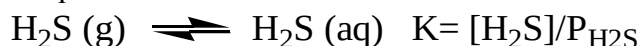
On peut donc, selon les domaines de prédominance, donner les équations $\text{pS} = f(\text{pH})$

- ☞ $\text{pH} \leq 4$: $S = [Al^{3+}]_0 = 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1} \Rightarrow \text{pS} = 3.$
- ☞ $4 \leq \text{pH} \leq 5$: $S \approx [Al^{3+}] \approx 10^9 \cdot [H_3O^+]_{\text{éq}}^3 \Rightarrow \text{pS} = -9 + 3 \text{ pH}.$
- ☞ $\text{pH}_m = 5,37$: $S_m \approx 3,12 \cdot 10^{-7} \text{ mol.l}^{-1} \Rightarrow \text{pS}_m = 6,5.$
- ☞ $5,5 \leq \text{pH} \leq 9$: $S = [Al(OH)_4^-]_{\text{éq}} = \frac{10^{-12}}{[H_3O^+]_{\text{éq}}} \Rightarrow \text{pS} = 12 - \text{pH}.$
- ☞ $\text{pH} \geq 9$: $S = [Al(OH)_4^-] = 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1} \Rightarrow \text{pS} = 3.$

4.4. Solubilité des sulfures métalliques - Rôle du pH dans la précipitation sélective

On fait barboter dans une solution de pH variable, contenant un ion métallique divalent M^{2+} en concentration initiale $[M^{2+}]$, du sulfure d'hydrogène $H_2S(g)$.

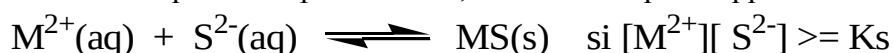
L'équilibre :



impose une *concentration stationnaire* en H_2S dissous. Si l'on fixe $P_{H_2S} = 1 \text{ bar}$, $[H_2S] = 0,1 \text{ mol.l}^{-1}$, valeur représentant la solubilité limite de $H_2S(g)$, sous un courant gazeux de 1 bar.

Quelque soit le pH de la solution et les transformations de $H_2S(aq)$ en HS_{aq}^- et S_{aq}^{2-} , la solution reste saturée en $H_2S(aq)$.

Les sulfures métalliques étant peu solubles, cherchons le pH d'apparition du précipité $MS(s)$.



or $[M^{2+}]_{\text{éq}} = [M^{2+}]_0$ à la limite d'apparition du précipité et $[S^{2-}]_{\text{éq}}$ est imposé par les constantes d'acidité des couples H_2S/HS^- et HS^-/S^{2-} ($C^\circ = 1 \text{ mol.l}^{-1}$) :

$$K_{a1} = 10^{-7} = \frac{[H_3O^+]_{\text{éq}} [HS^-]_{\text{éq}}}{[H_2S]_{\text{éq}}} \quad \text{et} \quad K_{a2} = 10^{-13} = \frac{[H_3O^+]_{\text{éq}} [S^{2-}]_{\text{éq}}}{[HS^-]_{\text{éq}}}$$

$$K_{a1} \cdot K_{a2} = \frac{[H_3O^+]_{\text{éq}}^2 [S^{2-}]_{\text{éq}}}{[H_2S]_{\text{éq}}} \Rightarrow [S^{2-}]_{\text{éq}} = \frac{K_{a1} \cdot K_{a2} [H_2S]_{\text{éq}}}{[H_3O^+]_{\text{éq}}^2} = \frac{10^{-21}}{[H_3O^+]_{\text{éq}}^2}$$

Le précipité se forme donc si :

$$[M^{2+}]_0 \cdot \frac{10^{-21}}{[H_3O^+]_{\text{éq}}^2} \geq K_s \Rightarrow [H_3O^+]_{\text{éq}}^2 \leq [M^{2+}]_0 \cdot \frac{10^{-21}}{K_s}$$

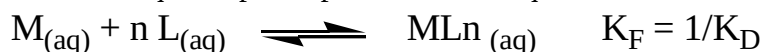
La précipitation $\boxed{\text{pH} \geq \frac{1}{2} (21 + p[M^{2+}]_0 - pK_s)}$ sera quasi totale, lorsqu'il ne restera plus que $[M^{2+}]_{\text{éq}} = [M^{2+}]_0 \cdot \frac{1}{100}$ (précipitation à 99 %), donc pour un pH_F de :

$$\text{pH}_F = \frac{1}{2} (21 + p\left(\frac{[M^{2+}]_0}{100}\right) - pK_s)$$

5. PRECIPITATION ET COMPLEXATION

5.1. Aspect qualitatif

Soit un ion métallique M participant aux deux équilibres :



D'après la loi de modération des équilibres, on peut prévoir les propriétés suivantes :

- La présence d'un ligand L *favorise la dissolution d'un précipité* $MA_{(\text{s})}$ par complexation de l'ion métallique M commun pour donner MLn :



- Un complexe dissimule un ion métallique vis-à-vis de la formation de précipités et ce d'autant mieux que :

- ☞ le complexe est stable (K_F très grand)
- ☞ le solide est soluble (K_S grand)
- ☞ le ligand est en large excès

5.2. Etude quantitative

• Dissolution d'un précipité

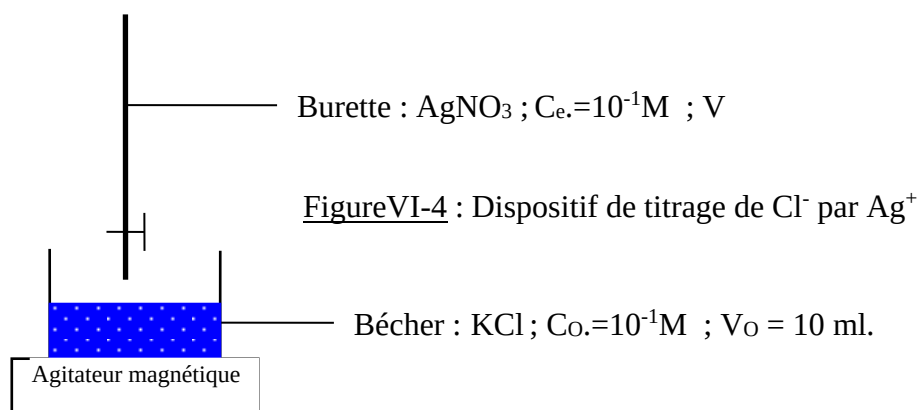
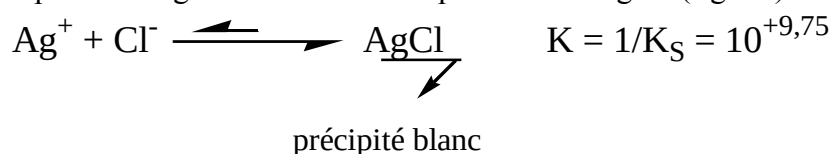
Soit l'exemple :

6. TITRAGE PAR PRECIPITATION

Les réactions de précipitation étant quantitatives ($K = 1/K_s \gg 1$) on peut les utiliser comme méthodes de titrage quand on sait déterminer le point équivalent.

6.1. Titrage des ions Cl^- par les ions Ag^+ : variation de pAg

On prend l'exemple du titrage des ions chlorure par les ions argent (figure) selon :

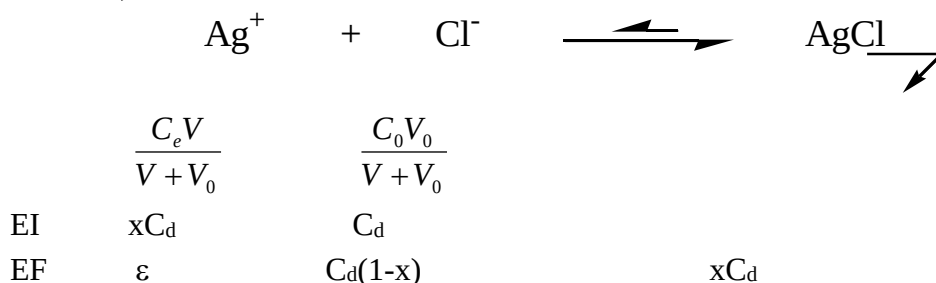


On constate expérimentalement que *le précipité apparaît dès la première goutte* de nitrate d'argent versé. Appelons par $x = \frac{V}{V_e}$, le degré d'avancement du titrage. L'équivalence aura lieu pour $C_e V_e = C_o V_o$ ($V_e = 10 \text{ ml}$; $x_e = 1$)

a) - $x = 0$: Le pAg n'est pas défini, puisqu'il n'y a pas de Ag^+ à l'état initial dans le bécher. Mais on peut le définir dès la première goutte

$$K_s = [\text{Cl}^-].[\text{Ag}^+] \implies \text{pAg} = \text{p}K_s - \text{p}C_o = 8,75$$

b) - $0 < x < 1$:



La concentration de Ag^+ se déduit aisément: $[\text{Ag}^+] = \varepsilon = \frac{K_s}{C_d(1-x)}$

$$pAg = pK_s + \log C_d(1-x) \quad \text{ou} \quad pAg = pK_s + \log \left(\frac{C_0 V_0 - C_e V}{V + V_0} \right)$$

$$\text{Ici } pAg = 9,75 + \log 10^{-1} \left(\frac{10 - V}{10 + V} \right) = 8,75 + \log \left(\frac{10 - V}{10 + V} \right)$$

c) $x = 1$: nous sommes à l'équivalence : $[Ag^+] = [Cl^-] = \varepsilon_e = \sqrt{K_s}$

$$\Rightarrow pAg = 4,88$$

d) $x > 1$: Ag^+ ajouté est en excès e : $[Ag^+] = C_d(x-1)$

$$\Rightarrow pAg = pC_d - \log(x-1)$$

$$\text{soit } pAg = 1 - \log \left(\frac{V - 10}{V + 10} \right)$$

e) Graph : On constate une parfaite analogie entre les formules obtenues ici et celles des courbes relatives aux titrages acide fort – base forte (figure). Les résultats du titrage sont contenus dans le tableau suivant :

V (ml)	0	5	9	10	11	15	20
x	0	0,5	0,9	1	1,1	1,5	2
pAg	8,75	8,27	7,47	4,88	2,32	1,70	1,48

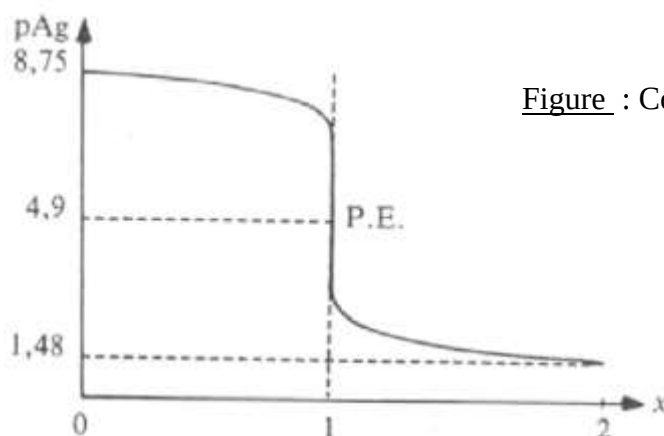


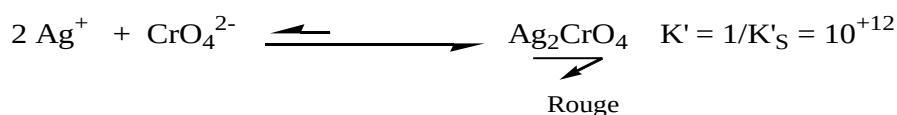
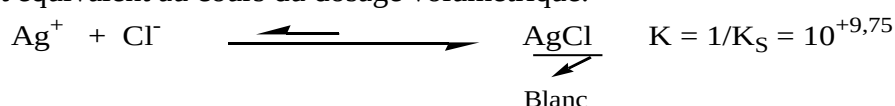
Figure : Courbe de titrage de Cl^- par Ag^+

On observe un *très fort saut de pAg* au voisinage du point équivalent.

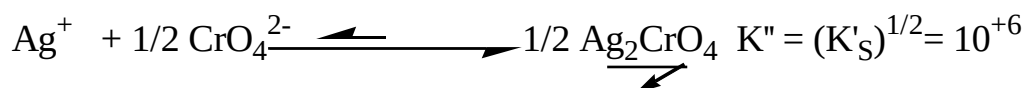
6.2. Méthodes de détection du point équivalent

6.2.1. Indicateur de fin de réaction

L'emploi de chromate de potassium, comme indicateur de fin de réaction, permet de détecter le point équivalent au cours du dosage volumétrique.



Remarquons qu'un ion Ag^+ ne consomme qu'un demi-ion CrO_4^{2-} , et que la constante de l'équilibre :



La réaction de formation du précipité AgCl est bien la première dans le milieu. En pratique, on utilise quelques gouttes de K_2CrO_4 et on visualise le point équivalent au moment de la persistance du précipité rouge dans la solution.

6.2.2. Méthode potentiométrique

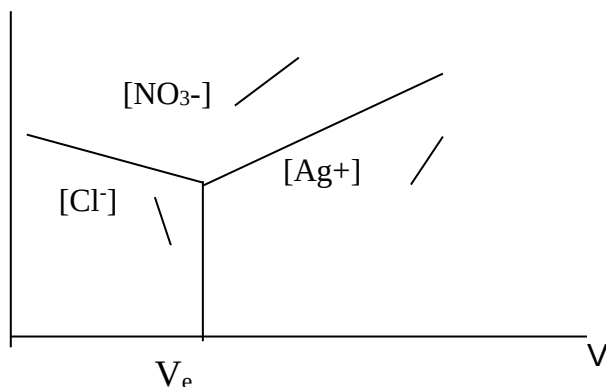
On utilise un potentiomètre, appareil mesurant la ddp entre deux électrodes plongeant dans la solution contenue dans le bécher. L'une des électrodes, dite de référence, est à un potentiel constant (électrode au calomel). L'autre électrode est une électrode d'argent, indicatrice de la concentration en Ag^+ . La ddp mesurée est une fonction affine de pAg , et on peut obtenir expérimentalement la courbe de la figure VI-5.

6.2.3. Méthode conductimétrique

On peut également suivre le titrage précédent par conductimétrie. On obtient la courbe de la figure ci-après :

- Pour $V < V_e$: on obtient une faible pente négative due au remplacement des ions Cl^- par des ions nitrates NO_3^- , légèrement moins conducteurs.
- Pour $V > V_e$: l'excès de Ag^+ et NO_3^- se traduit par une pente positive.

Figure : Courbe de titrage conductimétrique des ions Cl^- par les ions Ag^+



APPLICATIONS AU CHAPITRE 5

1. Soit une solution de CaCl_2 à $0,01 \text{ mol.l}^{-1}$. Quelle quantité de Na_2SO_3 faut-il ajouter à 100 ml de solution pour observer le précipité CaSO_3 ? ($\text{pK}_s(\text{CaSO}_3) = 4$).

Réponse: 1 mmol de Na_2SO_3 pour 100 ml de solution.

2. On met en solution aqueuse, dans de l'eau initialement pure, un excès d'hydrogénophosphate de calcium CaHPO_4 et un excès d'hydrogénophosphate de baryum BaHPO_4 . Calculer les concentrations des différentes espèces dissoutes à l'équilibre. Les produits de solubilité des deux solides sont les mêmes et égaux à $K_{S1} = K_{S2} = 10^{-7}$.

Réponses: $[\text{HPO}_4^{2-}] = 4,47 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$; $[\text{Ca}^{2+}] = [\text{Ba}^{2+}] = 2,236 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$

3. La solubilité de l'hydroxyde de magnésium $\text{Mg}(\text{OH})_2$ dans l'eau est de 9 mg.l^{-1} à 18°C et de 40 mg.l^{-1} à 100°C . Calculer à ces deux températures le produit de solubilité. On donne la masse molaire de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ égale à $58,3 \text{ g.mol}^{-1}$.

Réponses: $K_{S, 291}(\text{Mg}(\text{OH})_2) = 1,46 \cdot 10^{-11}$; $K_{S, 373}(\text{Mg}(\text{OH})_2) = 1,29 \cdot 10^{-9}$

4. Le pH d'une solution saturée de carbonate de lithium, Li_2CO_3 , est de 11,56. Calculer le produit de solubilité K_S de ce composé sachant que la constante d'acidité du couple $\text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}$ est $K_a = 4,7 \cdot 10^{-11}$.

5. On dissout dans l'eau le précipité A_aB_b . Ecrire le bilan (toutes les molécules dissoutes sont dissociées en ions). Donner l'expression de la constante de solubilité K_S . Que devient le bilan si la solution saturée obtenue est celle de I_2 ? Que devient K_S dans le cas de la solution aqueuse saturée de I_2 ? Donner l'expression de K_S en fonction de la solubilité S dans le cas de la solution aqueuse saturée de I_2 .

