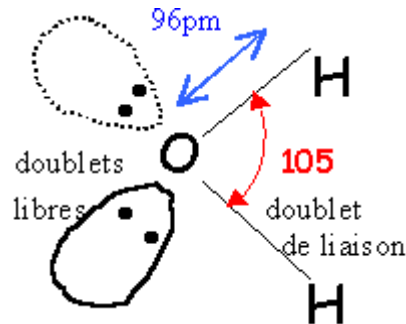


Définitions

I. L'eau

La molécule d'eau peut être considérée comme un dipôle électrostatique du fait de la polarisation de la liaison O-H (différence d'électronégativité des atomes liés) et par la présence de 2 doublets non liants.

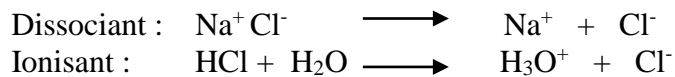


Moment dipolaire $\mu=1,84$ D

Produit ionique de l'eau :

$$K_e = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14} \text{ à } 25^\circ\text{C}$$

Rôle de l'eau



II Electrolyte

Milieu (liquide, parfois solide) pouvant manifester une conductibilité ionique c'est à dire que les charges sont transportées par les ions.

III Electrode

Matériau pouvant manifester une conductibilité électronique c'est à dire que les charges sont transportées par les électrons.

CHAPITRE 1 :

REACTIONS EN SOLUTION AQUEUSE

1. Notion d'acide et de base

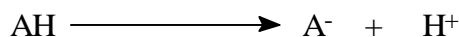
a) Définition

Il existe plusieurs définitions pour les acides et les bases, nous retiendrons celle de Brönsted.

- Un acide est une espèce chimique qui réagit en cédant un proton H^+ .

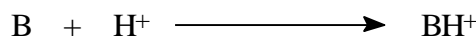
Acide = donneur de H^+ .

Si on désigne l'acide par AH :



- Une base est une espèce chimique qui réagit en fixant un proton H^+ .

Base = accepteur de H^+ .



B : étant la base considérée.

b) Couple acide - base conjugué

Le caractère réversible de la perte et de la fixation du proton H^+ implique que :

- à tout acide est associé une base (base conjuguée) obtenue par départ de H^+
- à toute base est associée un acide (acide conjugué) obtenu par fixation de H^+ .

L'équilibre de dissociation de l'acide AH :



AH et A^- représente l'acide et la base d'un même couple : c'est le couple acido-basique désigné par AH/A^- caractérisé par la cte d'équilibre K_a .

Dans le cas du solvant (l'eau)



D'après la loi d'action de masse, la constante d'équilibre relative aux concentrations a pour expression :

$$K_c = \frac{[H_3O^+]_e [OH^-]_e}{[H_2O]_e^2} = 3,24 \cdot 10^{-18} \text{ à } 298 \text{ K}$$

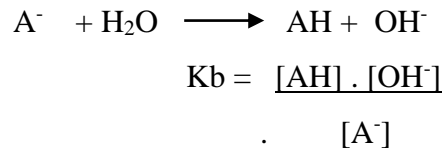
Or $[H_2O] = C_{ste} = 1000/18 = 55,5$ moles/l.

Par conséquent $[H_3O^+]_e \cdot [OH^-]_e = K_c \cdot [H_2O]_e^2 = C_{te}$. D'où on définit

$K_e = [H_3O^+]_e \cdot [OH^-]_e = 10^{-14}$ à 298 K, K_e est le produit ionique de l'eau.

La valeur de K_e est fréquemment remplacée par son cologarithme $pK_e = -\log K_e = 14$

Remarque : Dans le cas de la base A^-



K_b est la constante de basicité du couple $[A^-]/[AH]$

c) Relation entre K_a et K_b

Dans le cas d'un même couple acido-basique AH/A^- on a :

$$K_a \cdot K_b = [H_3O^+] \cdot [OH^-] = K_e$$

Pour une commodité de calcul on utilise :

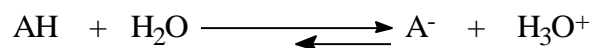
$$pK = -\log K$$

$$\text{à } 25^\circ\text{C } K_a \cdot K_b = 10^{-14} \quad \text{ou alors, } pK_a + pK_b = pK_e = 14.$$

d) Classification acido-basique

Considérons un couple acido-basique AH/A^- . Ce couple est caractérisé par sa constante d'acidité K_a qui nous permet d'évaluer la force de la dissociation de AH .

- Si K_a est grande, AH est fortement dissocié, K_b est faible et par conséquent A^- est faiblement dissociée. L'équilibre de dissociation de AH dans l'eau est déplacé à droite :



- Plus K_a est grand plus l'acide est fort ou que sa base conjuguée est faible.
- pK_a est donc faible pour les acides forts et les bases faibles.
- pK_a est élevé pour les acides faibles et les bases fortes.

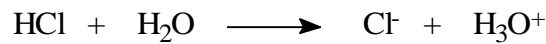
- pK_a des couples acides-base de l'eau :

$$H_3O^+/H_2O : pK_a = -1.74$$

$$H_2O/OH^- : pK_a = 15.74$$

- La classification acido-basique se fait par rapport au solvant. Dans le cas où celui-ci est l'eau, l'acide le plus fort qui puisse y exister est H_3O^+ . Tout acide qui serait plus fort que H_3O^+ ($pK_a < 0$) est entièrement transformé en H_3O^+ dans l'eau.

Exemple : HCl/Cl^- ; $pK_a = -6$



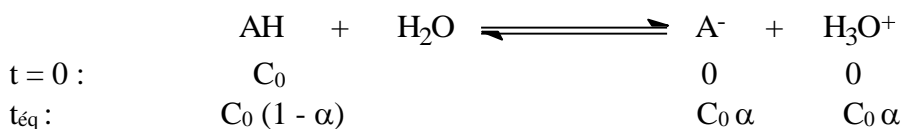
De même, une base ne peut subsister sous sa forme basique en solution aqueuse. Dans l'eau, la base la plus forte qui puisse exister est OH^- . Toute base qui serait plus forte que OH^- ($pK_a > 14$) est entièrement transformée en OH^- en solution aqueuse.

Acide		$-\infty$	Base	
	HCl	-6	Cl ⁻	
	HNO ₃		NO ₃ ⁻	
	H ₃ O ⁺	-174	H ₂ O	
	HSO ₄ ⁻	1,8	SO ₄ ²⁻	
Forces des acides	HF	3,2	F ⁻	Forces des bases
	CH ₃ CO ₂ H	4,8	CH ₃ CO ₂ ⁻	
	H ₂ S	7	HS ⁻	
	NH ₄ ⁺	9,2	NH ₃	
	HCN	9,21	CN ⁻	
	H ₂ O	-15,74	OH ⁻	
	Na ⁺	$+\infty$	NaOH	
		pK _a		

- Un acide réagit sur toutes les bases situées en dessous de lui sur l'échelle de pK_a.
- En présence de deux bases, l'acide réagit d'abord sur la base la plus forte.

e) Coefficient de dissociation

Soit l'équilibre de dissociation d'un acide faible AH :



où :

C₀ : Concentration initiale de AH

α : Coefficient de dissociation de AH ou la fraction de AH dissociée.

$$\alpha = \frac{\text{nombre de moles dissociées}}{\text{nombre de moles initiales}}$$

Pour un acide faible : $\alpha = [\text{H}_3\text{O}^+]/C_0$

Pour une base faible : $\alpha = [\text{OH}^-]/C_0$

La constante d'acidité en fonction de α et C_0 s'écrit :

$$K_a = C_0 \alpha^2 / (1 - \alpha)$$

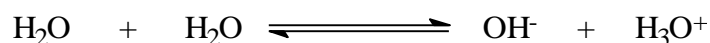
Plus l'acide est fort, plus α tend vers 1, donc K_a augmente et le pK_a diminue.

2. pH DES SOLUTIONS AQUEUSES

Le pH d'une solution est défini comme le cologarithme décimal de la concentration de cette solution en ion H_3O^+ .

On a donc : **pH = - log [H₃O⁺]**

L'eau pure est faiblement dissociée :



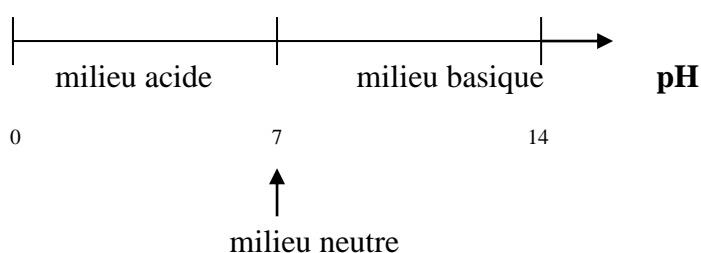
L'eau pure est électriquement neutre :

A 25°C : $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7} \text{ M (mol/l.)}$, d'où $\text{pH} = 7$

Si $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-]$ solution neutre : $\text{pH} = 7$

Si $[\text{H}_3\text{O}^+] > [\text{OH}^-]$ solution acide : $\text{pH} < 7$

Si $[\text{H}_3\text{O}^+] < [\text{OH}^-]$ solution basique : $\text{pH} > 7$

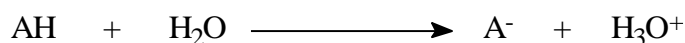


3. pH des solutions acides

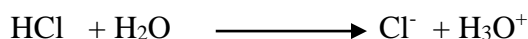
3-1. pH d'un Acide Fort

Les Acides forts sont totalement dissociés en milieu aqueux

Les réactions de dissociation correspondantes sont donc des réactions totales et on ne peut donc leur attribuer ni un K_a ni un K_b .



Quel sera le pH d'une solution d'un acide fort HCl (acide fort) à la concentration $C_a \text{ mol.l}^{-1}$



Résolution exacte du problème

Espèces (autres que H₂O) présentes dans la solution : H₃O⁺, OH⁻, Cl⁻ (HCl totalement dissocié ne peut exister en solution aqueuse.) Soit trois inconnues à déterminer

Relations entre inconnues

- **Electroneutralité de la solution** $[\text{Cl}^-] + [\text{OH}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+]$
- **Conservation de la matière (Cl⁻)** $C_a = [\text{Cl}^-]$
- **Le produit ionique de l'eau** $K_e = [\text{H}_3\text{O}^+] [\text{OH}^-]$

E.N : $C_a + K_e / [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{H}_3\text{O}^+]$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 - C_a [\text{H}_3\text{O}^+] - K_e = 0 \quad \text{Equation du Second Degré à résoudre}$$

$$\Delta = C_a^2 + 4 K_e$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [C_a + (C_a^2 + 4 K_e)^{1/2}] / 2$$

$$pH = - \log [C_a + (C_a^2 + 4 K_e)^{1/2}] / 2$$

La résolution de l'équation du second degré permet de calculer le pH en fonction de C_a.

On étudie ici une solution d'acide fort, il paraît évident que le pH d'une telle solution sera obligatoirement acide.

On peut retrouver facilement cette relation en faisant une approximation qui va simplifier le problème.

Or en milieu acide on a : $[\text{H}_3\text{O}^+] \gg \gg \gg [\text{OH}^-]$

Si la solution est suffisamment concentrée : $C_a \geq 10^{-6} \quad \Leftrightarrow \quad [\text{OH}^-] \ll \ll [\text{H}_3\text{O}^+]$

On pourra donc négliger [OH⁻] devant [H₃O⁺] dans l'équation d'électroneutralité.

Electroneutralité de la solution $[\text{Cl}^-] + [\text{OH}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+]$

Soit $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{Cl}^-] = C_a$

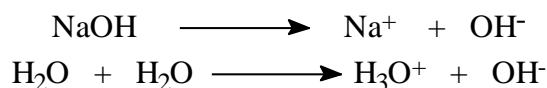
$$pH = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log C_a$$

Cette relation simple cessera d'être valable pour des concentrations très faibles de l'acide, en effet on aura alors affaire quasiment à de l'eau pure et le pH tendra alors vers 7.

3-2. PH D'UNE BASE FORTE

Les bases fortes sont totalement dissociées en milieu aqueux :

Quel sera le pH d'une solution d'une base forte NaOH à la concentration C_b mol.l⁻¹ ?



Résolution exacte du problème

Espèces (autres que H₂O) présentes dans la solution : H₃O⁺, OH⁻, Na⁺ (NaOH totalement dissocié ne peut exister en solution aqueuse.) Soit trois inconnues à déterminer

Relations entre inconnues

- **Electroneutralité de la solution** $[Na^+] + [H_3O^+] = [OH^-]$
- **Conservation de la matière (Na⁺)** $C_b = [Na^+]$
- **Produit ionique de l'eau :** $K_e = [H_3O^+] [OH^-]$

$$E.N : C_b + [H_3O^+] = K_e / [H_3O^+]$$

$$[H_3O^+]^2 + C_b [H_3O^+] - K_e = 0 \quad \text{Equation du Second Degré à résoudre}$$
$$\Delta = C_b^2 + 4 K_e$$

$$[H_3O^+] = [-C_b + (C_b^2 + 4K_e)^{1/2}] / 2$$

$$pH = - \log [-C_b + (C_b^2 + 4K_e)^{1/2}] / 2$$

La résolution de l'équation du second degré permet de calculer le pH en fonction de C_b :

$$\text{Si } C_b < 10^{-6} : \text{équation du second degré; } pH = - \log [-C_b + (C_b^2 + 4K_e)^{1/2}] / 2$$

$\text{Si } C_b \geq 10^{-6}$: Il suffira en fait de remplacer pH (solution acide) par pOH pour obtenir les résultats correspondant aux solutions basiques :

$$\text{Acide Fort : } pH = -\log C$$

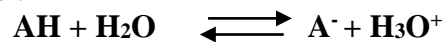
$$\text{Base forte : } pOH = -\log C \quad \text{Soit : } pH + pOH = 14$$

$$\text{Soit } pH = 14 - pOH = 14 + \log C$$

$$\underline{\text{Si } C_b > 10^{-6} : pH = 14 + \log C_b}$$

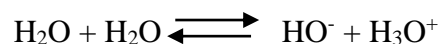
3-3、PH D'UNE SOLUTION D'ACIDE FAIBLE

Soit la réaction acido-basique :



Les deux couples acido-basiques mis en jeu sont AH / A⁻ et H₃O⁺ / H₂O. Il s'agit en fait d'une réaction d'hydrolyse.

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



Un inventaire rapide nous indique que 5 espèces sont présentes en solution : AH, A⁻, H₂O, OH⁻ et H₃O⁺. Les concentrations de ces espèces sont reliées entre elles par quatre relations :

- **La loi d'action de masse :** $K_a = [A^-] [H_3O^+] / [AH]$
- **Le produit ionique de l'eau :** $K_e = [H_3O^+] [OH^-]$
- **L'équation d'électroneutralité :** $[H_3O^+] = [OH^-] + [A^-]$

- **La conservation de la matière :** $C_a = [A^-] + [AH]$
avec C_a , la concentration initiale en acide.

On cherche à exprimer la concentration en ion hydronium, H_3O^+ en fonction de paramètres connus tels que K_a , K_e et C_a .

D'après l'expression du produit ionique : $[OH^-] = K_e / [H_3O^+]$

En remplaçant $[OH^-]$ dans l'expression d'électroneutralité, il vient :

$$[A^-] = [H_3O^+] - (K_e / [H_3O^+])$$

En remplaçant $[A^-]$ par son expression dans la relation de conservation de la matière, on a :

$$[AH] = C_a - [H_3O^+] - (K_e / [H_3O^+]) = C_a - [H_3O^+] + (K_e / [H_3O^+])$$

Ainsi le calcul du pH, c'est-à-dire la détermination de la concentration en ion H_3O^+ , consiste donc à résoudre une équation du 3^{ème} degré.

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

Nous pouvons généralement obtenir beaucoup plus simplement des solutions approchées très satisfaisantes en faisant un certain nombre d'approximations, conduisant à des simplifications qui doivent être justifiées.

- **L'équation d'électroneutralité :** $[H_3O^+] = [OH^-] + [A^-]$
- **La conservation de la matière :** $C_a = [A^-] + [AH]$

Voyons comment ces relations peuvent se simplifier.

➤ **Simplification de l'équation d'électroneutralité**

- **Approximation 1 :**

Simplification de E.N

On est en milieu acide et on doit donc pouvoir négliger $[OH^-]$ devant $[H_3O^+]$

$$[OH^-] \lllll [H_3O^+]$$

$$\text{E.N : } [A^-] = [H_3O^+] - [OH^-]$$

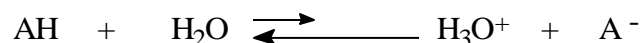
$$\text{Soit : } [A^-] = [H_3O^+]$$

➤ **Simplification de l'équation de conservation de la matière**

$$\text{C.M : } [AH] + [A^-] = C_0$$

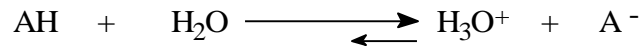
On peut simplifier cette équation de deux manières différentes selon que l'espèce majoritaire sera l'acide AH ou sa base conjuguée A^- .

- **Approximation 2 : AH faiblement dissocié :**



Si $[AH] \gggg [A^-]$ alors $[AH] + [A^-] = C_0$ d'ou $[AH] = C_0$

- Approximation 3 : AH fortement dissocié

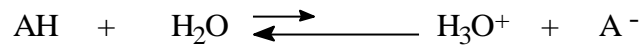


Si $[\text{AH}] \llll [\text{A}^-]$ alors $[\text{AH}] + [\text{A}^-] = C_0$ d'ou $[\text{A}^-] = C_0$

En tenant compte de ces approximations, on peut calculer le pH des différentes solutions acides ou basiques.

3-3-a/ pH d'acide faible faiblement dissocié

Dans le domaine de prédominance de l'acide, c'est à dire pour **pH < pKa - 1**



On peut résoudre simplement le problème du calcul du pH si deux approximations sont vérifiées :

Approximation 1 : $[\text{OH}^-] \llll [\text{H}_3\text{O}^+]$ □ $[\text{A}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+]$

Approximation 2 : $[\text{A}^-] \llll [\text{AH}]$ □ $[\text{AH}] = C_0$

$K_a = [\text{A}^-] [\text{H}_3\text{O}^+] / [\text{AH}]$ d'ou $K_a = [\text{H}_3\text{O}^+]^2 / C$ ou encore $[\text{H}_3\text{O}^+]^2 = K_a C$

d'ou **pH = 1/2 (pKa - log C)**

Expression valable si les approximations 1 et 2 sont simultanément vérifiées **pH < pKa - 1**

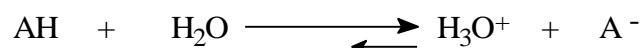
D'autre part : $\text{pH} = \frac{1}{2} \text{pKa} - \frac{1}{2} \log C$

Ces deux relations montrent que : $\text{pKa} + \log C < 2$ □ $K_a/C < 10^{-2}$

$\text{Si } K_a/C \leq 10^{-2} \quad \Rightarrow \quad \text{pH} = 1/2 (\text{pKa} - \log C)$

3-3-b/ pH d'acide faible fortement dissocié

Dans le domaine de prédominance c'est à dire pour **pH ≥ pKa + 1**



On peut résoudre simplement le problème du calcul du pH si deux approximations sont vérifiées :

Approximation 1 : $[\text{OH}^-] \llll [\text{H}_3\text{O}^+]$ d'ou $[\text{A}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+]$

Approximation 3 : $[\text{AH}] \llll [\text{A}^-]$ d'ou $[\text{A}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] = C_0$

L'acide se comporte comme un acide fort très dilué (faible concentration ; $C \leq 10^{-6}\text{M}$)

$$[H_3O^+] = [C_a + (C_a^2 + 4 K_e)^{1/2}] / 2$$

$$pH = -\log [C_a + (C_a^2 + 4 K_e)^{1/2}] / 2$$

Le domaine de validité de cette formule simplifiée est limité aux solutions d'acides forts très diluées.

On peut démontrer que : $pH \geq pK_a + 1$, c'est à dire $-\log C < pK_a + 1$, ou bien $K_a/C > 10$.

$$\text{Si } K_a/C > 10 \quad \Rightarrow \quad pH = -\log [C_a + (C_a^2 + 4 K_e)^{1/2}] / 2$$

3-3-c/ pH d'acide faible ou AH et A⁻ coexistent

Pour des solutions dont le pH est proche du pK_a du couple étudié, on ne peut négliger aucune des deux espèces.

Nous allons maintenant établir une expression valable dans ce domaine :

$$pK_a - 1 < pH < pK_a + 1$$

Cette expression plus complexe sera d'ailleurs valable tant que la solution ne sera pas trop diluée $C < 10^{-7}$.

Nous supposons que pour de telles solutions le pH est suffisamment acide pour que l'approximation 1

$$[OH^-] \llll [H_3O^+] \text{ reste valable.} \quad K_a = [H_3O^+]^2 / (C_0 - [H_3O^+]) :$$

Expression simplifiée valable si $[OH^-] \llll [H_3O^+]$

Cette expression conduit à une équation du second degré en $[H_3O^+]$

$$K_a C - K_a [H_3O^+] = [H_3O^+]^2 \quad \text{d'ou} \quad [H_3O^+]^2 + K_a [H_3O^+] - K_a C = 0$$

Il est évident que $[H_3O^+]_1$ est toujours positive : $[H_3O^+]_1 = \{ -K_a + (K_a^2 + 4 K_a C)^{1/2} \} / 2$

$$pH = -\log [\{ -K_a + (K_a^2 + 4 K_a C_0)^{1/2} \} / 2]$$

Le calcul de pH à partir de cette relation nécessite la vérification de la condition suivante :

$pK_a - 1 < pH < pK_a + 1$, c'est à dire, $-1 < pK_a + \log C < 2$, ou bien $10^{-2} < K_a/C < 10$.

$$\text{Si } 10^{-2} < K_a/C < 10 \quad \Rightarrow \quad pH = -\log [\{ -K_a + (K_a^2 + 4 K_a C_0)^{1/2} \} / 2]$$

Résumé :

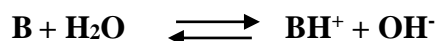
Le pH d'un acide faible dépend de sa concentration C et de son pK_a :

- | | | |
|-----------------------------|---------------|---|
| • Si $K_a/C \leq 10^{-2}$ | \Rightarrow | $pH = 1/2 (pK_a - \log C)$ |
| • Si $K_a/C > 10$ | \Rightarrow | $pH = -\log [C_a + (C_a^2 + 4 K_e)^{1/2}] / 2$ |
| • Si $10^{-2} < K_a/C < 10$ | \Rightarrow | $pH = -\log [\{-K_a + (K_a^2 + 4 K_a C_0)^{1/2}\} / 2]$ |

3-4. pH

d'une solution de base faible

Soit la réaction acido-basique suivante :



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

Un inventaire des espèces en solution nous donne les espèces suivantes : B , H_2O , BH^+ , H_3O^+ et OH^- .

Ecrivons tout d'abord les différentes équations, appliquées à une solution basique :

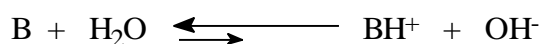
1. **La loi d'action de masse** : $K_a = K_e/K_b = [B] [H_3O^+] / [BH^+]$ (1)
2. **L'autoprotolyse de l'eau** : $K_e = [OH^-] [H_3O^+]$ (2)
3. **L'électroneutralité** : $[OH^-] = [H_3O^+] + [BH^+]$ (3)
4. **La conservation de la matière** : $C_b = [B] + [BH^+]$, avec C_b concentration initiale en base.

En combinant ces équations on obtient

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

Nous avons une équation du 3^{ème} degré. Les mêmes approximations que celles faites précédemment permettent de simplifier l'obtention d'une solution approchée.

3-4-a- pH de base faible faiblement dissociée



Le calcul du pH est facilement résolu si les deux approximations sont vérifiées :
 $pH \geq (pK_a + 1)$ ou $Si K_b/C_b \leq 10^{-2}$

1^{ère} approximation : La solution est suffisamment basique: $H_3O^+ \lll OH^-$

2^{ème} approximation: base faiblement dissociée $[BH^+] \ll [B]$ d'où $C = [B]$.

Donc (3) donne $[OH^-] = [BH^+]$

$$K_b = \frac{[OH^-]^2}{C} = \frac{K_e}{K_a} = \frac{\left(\frac{K_e}{[H_3O^+]}\right)^2}{C} \quad \text{ou} \quad [H_3O^+] = \sqrt{\frac{K_a K_e}{C}}$$

Si $K_b/C_b \leq 10^{-2}$	\Rightarrow	$pH = 1/2 (14 + pK_a + \log C_b)$
---------------------------	---------------	-----------------------------------

3- 4.b/ pH de base faible fortement dissociée

$$pH < pK_a - 1 \quad \text{ou} \quad K_b/C_b > 10$$

La base se comporte comme une base forte très diluée (faible conc ; $C_b \leq 10^{-6}M$)

On peut résoudre simplement le problème du calcul du pH si deux approximations sont vérifiées :

$$1^{\text{ère}} \text{ approximation : } [H_3O^+] \llll [OH^-] \quad \text{d'où} \quad [OH^-] = [BH^+]$$

$$3^{\text{ème}} \text{ approximation : } [B] \llll [BH^+] \quad \text{d'où} \quad [BH^+] = C_b$$

Expression valable uniquement si les approximations 1 et 3 sont simultanément vérifiées :

$$[H_3O^+] = [-C_b + (C_b^2 + 4Ke)^{1/2}] / 2 \quad \text{d'où} \quad pH = -\log [-C_b + (C_b^2 + 4Ke)^{1/2}] / 2$$

$\text{Si } K_b/C_b > 10 \quad \Rightarrow \quad pH = -\log [-C_b + (C_b^2 + 4Ke)^{1/2}] / 2$

3- 4.c/ pH de base faible ou BH^+ et B coexistent

Pour un $pK_a - 1 < pH < pK_a + 1$ ou bien $10^{-2} < K_b/C_b < 10$

on ne peut négliger aucune des deux espèces.

On suppose que solution suffisamment basique donc $[H_3O^+] \llll [OH^-]$

$$K_b = [OH^-]^2 / (C_b - [OH^-])$$

$$[OH^-]^2 + K_b [OH^-] - K_b C_b = 0 \quad \text{D'où} \quad C [H_3O^+]^2 - Ke [H_3O^+] - Ka Ke = 0$$

$$\text{Soit} \quad [H_3O^+] = [Ke + (Ke^2 + 4 Ka Ke C_b)^{1/2}] / 2 C_b$$

$\text{Si } 10^{-2} < K_b/C_b < 10 \quad \Rightarrow \quad pH = -\log [Ke + (Ke^2 + 4 Ka Ke C_b)^{1/2}] / 2 C_b$
--

Résumé :

Le pH d'une base faible dépend de sa concentration C_b et de son pK_a :

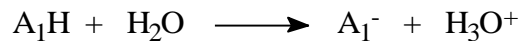
$\text{Si } K_b/C_b \leq 10^{-2} \quad \Rightarrow \quad pH = 1/2 (14 + pK_a + \log C_b)$
$\text{Si } K_b/C_b > 10 \quad \Rightarrow \quad pH = -\log [-C_b + (C_b^2 + 4Ke)^{1/2}] / 2$
$\text{Si } 10^{-2} < K_b/C_b < 10 \quad \Rightarrow \quad pH = -\log [Ke + (Ke^2 + 4 Ka Ke C_b)^{1/2}] / 2 C_b$

5. PH DES MELANGES D'ACIDES

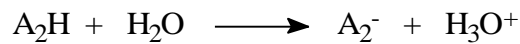
5-1- Mélange de deux acides forts

On mélange deux acides forts A_1H et A_2H . Quel est le pH de la solution obtenue ?

Acide 1 A_1H à la concentration $C_1 \text{ mol.L}^{-1}$



Acide 2 A_2H à la concentration $C_2 \text{ mol.L}^{-1}$



Les deux acides forts sont totalement dissociés.

Espèces présentes : A_1^- , A_2^- , H_3O^+ , OH^-

- E.N : $[A_1^-] + [A_2^-] + [OH^-] = [H_3O^+]$
- C.M 1 : $C_1 = [A_1^-]$
- C.M 2 : $C_2 = [A_2^-]$
- $K_e = [H_3O^+][OH^-]$

$$\text{E.N : } [A_1^-] + [A_2^-] + [OH^-] = [H_3O^+]$$

$$\text{E.N : } C_1 + C_2 + (K_e / [H_3O^+]) = [H_3O^+]$$

$$\text{On pose } C_1 + C_2 = C$$

$$C = [H_3O^+] - (K_e / [H_3O^+])$$

On retrouve exactement la même équation que celle obtenue lors de l'étude de l'acide fort.

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

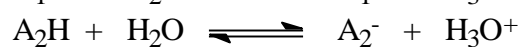
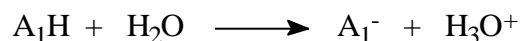
Tous les résultats obtenus pour l'acide fort seront valables pour un mélange de deux ou plusieurs acides forts.

La concentration C totale étant simplement égale à la somme des concentrations individuelles de chaque acide. $C = \sum C_i$

Un mélange d'acides forts se comporte donc exactement comme un acide fort unique.

5- 2- pH d'un mélange d'un acide fort et d'un acide faible.

Soit un acide fort A_1H de concentration C_1 et un acide faible A_2H de concentration C_2 .

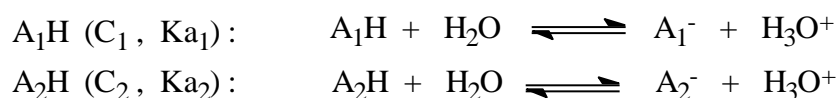


Quand on ajoute de l'acide fort A_1H , $[H_3O^+]$ de l'équilibre augmente, ce qui provoque un déplacement de l'équilibre dans le sens 2. L'acide faible reste donc sous sa forme non dissociée A_2H .

Si $C_1 \geq 10^{-6} \text{ M}$, le pH du mélange sera celui de l'acide fort : $pH = -\log C_1$.

5-3- Mélange de deux acides faibles

Soit un mélange de deux acides faibles en solution aqueuse :



Espèces présentes : $A_1H, A_2H, A_1^-, A_2^-, H_3O^+, OH^-$, il nous faut donc six relations pour déterminer le pH d'un tel mélange.

- E.N : $[A_1^-] + [A_2^-] + [OH^-] = [H_3O^+]$
- C.M 1 : $C_1 = [A_1H] + [A_1^-]$
- C.M 2 : $C_2 = [A_2H] + [A_2^-]$
- $K_e = [H_3O^+] [OH^-]$
- $K_1 = [A_1^-] [H_3O^+] / [A_1H]$
- $K_2 = [A_2^-] [H_3O^+] / [A_2H]$
-

Une hypothèse simple consiste à considérer que c'est l'acide « le plus fort », qui va fixer le pH du mélange.

Cas exceptionnel : Si les acides A_1H et A_2H sont faiblement dissociés

Le milieu est acide, on peut donc écrire : $[OH^-] \lll [H_3O^+]$

Approximations : $[H_3O^+] = [A_1^-] + [A_2^-] + [OH^-]$
 $[A_1^-] \lll [A_1H]$ et $[A_2^-] \lll [A_2H]$:
 $C_1 \approx [A_1H]$ et $C_2 \approx [A_2H]$

$$[A_1^-] = K_{a1} [A_1H] / [H_3O^+] = K_{a1} C_1 / [H_3O^+]$$

$$[A_2^-] = K_{a2} [A_2H] / [H_3O^+] = K_{a2} C_2 / [H_3O^+]$$

Avec $[A_1^-] + [A_2^-] = [H_3O^+]$, soit $[H_3O^+] = (K_{a1} C_1 + K_{a2} C_2)^{1/2}$

$$D'où \quad pH = -1/2 \log (K_{a1} C_1 + K_{a2} C_2)$$

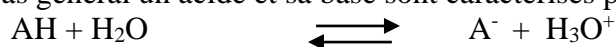
5-3-Mélange d'acide faible et de sa base conjuguée (solution Tampon)

Une solution tampon est une solution qui a la propriété de résister aux variations de pH lorsqu'on lui ajoute des substances qui produisent ou consomment des ions hydronium ou lorsqu'on la dilue. Quand on désire maintenir le pH constant au cours d'une réaction, on opère en solution tampon.

Elles sont constituées par un mélange d'un acide faible et sa base conjuguée.

Exp: $-CH_3CO_2H$ et $CH_3CO_2^- Na^+$ - NH_4^+ et NH_3 (NH_4^+ introduit sous forme $NH_4 Cl$)

Dans le cas général un acide et sa base sont caractérisés par pKa



La constante d'acidité $K_a = [A^-] [H_3O^+] / [AH]$ D'où $[H_3O^+] = K_a [AH] / [A^-]$

Soit $pH = pK_a + \log [A^-] / [AH]$

il vient donc :

$$pH = pK_a + \log C_b/C_a$$

Si les concentrations d'acide faible et de base conjuguée sont égales alors la relation d'Henderson se ramène au résultat bien connu selon lequel : $pH = pK_a$

Exemple :

Si on dissout 0.1 mole d'acide fort dans un litre d'eau pure le pH passe de 7 à 1.

Si on réalise la même opération mais non plus dans un litre d'eau pure mais dans un litre de solution aqueuse d'acide acétique à 1 mol.l^{-1} et d'acétate de sodium à 1 mole.l^{-1} ($pK_a = 4,75$), Le pH passe de 4.75 à 4.66.

De même si on dilue cette solution d'acide faible et de sa base conjuguée en rajoutant un litre d'eau pure on n'observera pas de variation de pH.

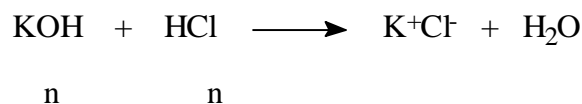
Cette limitation des variations de pH porte le nom d'« effet tampon».

6. pH DES SOLUTIONS SALINES

Les sels résultent de l'addition d'acides et de bases ayant le même nombre de moles d'équivalents.

a) Sels d'acides forts et de bases fortes

Exemple : Le chlorure de potassium KCl résulte de l'addition de HCl (acide fort) et KOH (base forte).

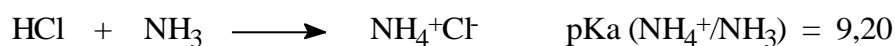


K^+ : est dépourvu de propriétés acides. Cl^- : est dépourvu de propriétés basiques

$$pH = 7$$

b) Sels d'acides forts et de bases faibles

Exemple : Le chlorure d'ammonium NH_4Cl résulte de l'addition de HCl (acide fort) et de NH_3 (base forte) :

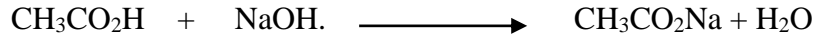


Cl^- est dépourvu des propriétés basiques, NH_4^+ possède des propriétés acides.

\Rightarrow Le pH d'un sel d'acide fort et de base faible est égal au pH d'un acide faible.

c) Sels d'acides faibles et de bases fortes

Exemple : l'acétate de sodium ($\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}$) résulte de l'addition de $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ et de NaOH .



Na^+ : dépourvu des propriétés acides

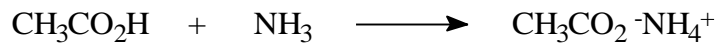
CH_3CO_2^- : possède des propriétés basiques

$\text{pKa} (\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}/\text{CH}_3\text{CO}_2^-) = 4,8$

\Rightarrow *Le pH d'un sel d'acide faible et de base forte est égal au pH d'une base faible.*

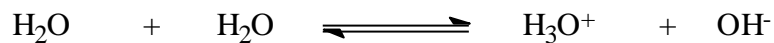
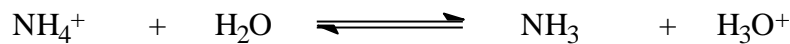
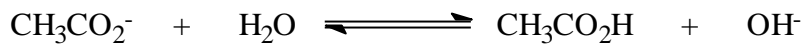
d) Sels d'acides faibles et de bases faibles

Exemple : L'acétate d'ammonium résulte de l'addition de $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ et de NH_3 :



CH_3CO_2^- : Propriétés basiques $\text{pKb} (\text{CH}_3\text{CO}_2^-/\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}) = 4,8$

NH_4^+ : Propriétés acides $\text{pKa} (\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) = 9,2$



Six inconnues $[\text{CH}_3\text{CO}_2^-]$, $[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]$, $[\text{OH}^-]$, $[\text{NH}_4^+]$, $[\text{NH}_3]$ et $[\text{H}_3\text{O}^+]$.

Six inconnues \Rightarrow six équations.

(1) $\text{Kb}_1 = [\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}] [\text{OH}^-]/[\text{CH}_3\text{CO}_2^-]$

(2) $\text{Ka}_2 = [\text{NH}_3] [\text{H}_3\text{O}^+]/[\text{NH}_4^+]$

(3) $\text{Ke} = [\text{H}_3\text{O}^+] [\text{OH}^-]$

(4) $[\text{CH}_3\text{CO}_2^-] + [\text{OH}^-] = [\text{NH}_4^+] + [\text{H}_3\text{O}^+]$

(5) $\text{C}_1 = [\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}] + [\text{CH}_3\text{CO}_2^-]$

(6) $\text{C}_1 = [\text{NH}_3] + [\text{NH}_4^+]$

Résolution :

Si la solution n'est pas très diluée, on pourra négliger $[\text{H}_3\text{O}^+]$ et $[\text{OH}^-]$ devant $[\text{CH}_3\text{CO}_2^-]$ et $[\text{NH}_4^+]$.

• D'où d'après (4) $\Rightarrow [\text{CH}_3\text{CO}_2^-] = [\text{NH}_4^+] \quad (4')$

Or (5) et (6) $\Rightarrow [\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}] + [\text{CH}_3\text{CO}_2^-] = [\text{NH}_3] + [\text{NH}_4^+]$

Donc (4'), (5) et (6) $\Rightarrow [\text{NH}_3] = [\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]$

• $\text{Ka}_2/\text{Kb}_1 = \frac{[\text{NH}_3] [\text{H}_3\text{O}^+]/[\text{NH}_4^+]}{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}] [\text{OH}^-]/[\text{CH}_3\text{CO}_2^-]} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]/[\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}] [\text{OH}^-]/[\text{CH}_3\text{CO}_2^-]} = [\text{H}_3\text{O}^+]^2/\text{Ke}$

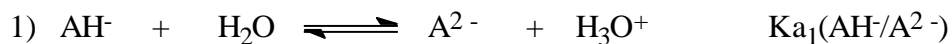
$\Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+]^2 = \text{Ke} \text{Ka}_2/\text{Kb}_1 = \text{Ka}_1 \text{Ka}_2$

$\Rightarrow \text{pH} = 1/2 (\text{pKa}_1 + \text{pKa}_2) \quad \text{avec } \text{C}_1 \geq 10^{-4} \text{ mol/l}$

6. Les ampholytes

Ce sont des substances qui peuvent se comporter comme acide ou comme base.

Soit l'ion AH^- :



Le pH d'une solution d'ampholyte est analogue à celui d'acide faible et de base faible.

$$\text{pH} = 1/2 (\text{pKa}_1 + \text{pKa}_2)$$

8. Titrage

Nous allons à titre d'exemple tracer la courbe de neutralisation de 100ml d'acide carbonique $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ (0,1 M) par la soude NaOH. On portera le pH en fonction du coefficient de dissociation α ; on ne calculera le pH que pour quelques valeurs caractéristiques de v qui suffiront à préciser l'allure générale de la courbe de neutralisation.

Les pKa_1 de l'acide carbonique est 6,38

Soit le tableau de concentration suivant, n : nombre total de mole de base à chaque instant.

	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} + \text{OH}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{CO}_2^- + \text{H}_2\text{O}$
$t = 0$	0,01 0 0
$t < 1^{\text{er}} \text{pt.} \text{éq.}$ $0 < \alpha < 1$	0,01 - n n 0,01(1 - α) 0,01 α avec $\alpha = n/n_0$
$t = \text{teq}$	ϵ_1 ϵ_2 n_0
$t > \text{teq}$	0 n - 0,01 n 0,01(α -1) 0,01 α

On ne calculera le pH que pour quelques valeurs caractéristiques de x qui suffiront à préciser l'allure générale de la courbe de neutralisation.

$$\text{Si } \alpha = 0 : \text{pH} (\text{H}_2\text{CO}_3) = \frac{\text{pKa}_1 - \log 0,1}{2} = 3,69$$

Si $\alpha < 1/2$: on a un mélange de $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ et CH_3CO_2^-

$$\text{et le pH} = \text{pKa}(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} / \text{CH}_3\text{CO}_2^-) + \log [\text{CH}_3\text{CO}_2^- / \text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}] = \text{pKa} + \log \alpha / (1 - \alpha)$$

Si $\alpha = 1/2$ acidité est à moitié neutralisée; on a un mélange équimolaire et $\text{pH} = \text{pKa}_1$

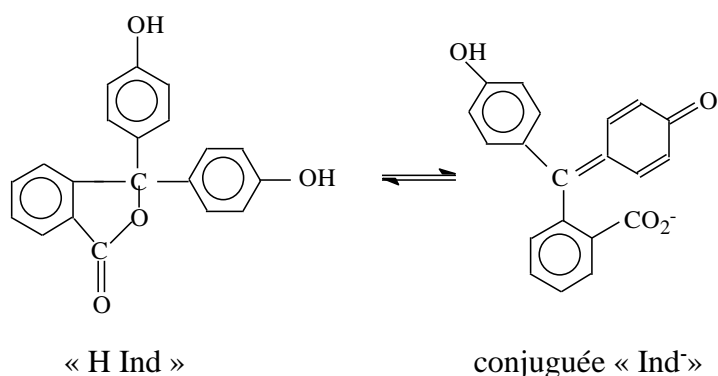
Si $\alpha > 1$: acidité totalement neutralisée ; on a une solution CH_3CO_2^- et OH^- dont le pH est donné par la base forte :

$$\text{pH} = 14 + \log c = 14 + \log [0,01(\alpha-1)]$$

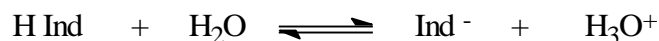
9. Utilisation des indicateurs colorés

Un indicateur coloré est une substance organique dont la couleur dépend de la concentration en ions H_3O^+ du milieu dans lequel elle se trouve. Cet indicateur est en général un acide faible qui a une couleur différente de celle de sa base conjuguée en raison d'un changement de structure moléculaire. Nous symboliserons respectivement l'acide faible et sa base conjuguée par « H Ind » et « Ind⁻ ». On a ainsi, pour la phtaléine, deux teintes, incolore et violette, correspondant respectivement aux structures de l'acide et de la base conjuguée.

La teinte de l'indicateur dépendra donc du rapport $[\text{H Ind}]/[\text{Ind}^-]$, rapport qui va être fixé, comme nous allons le voir, par le pH du milieu où il se trouve. Il faut noter que l'intensité de la coloration est telle qu'il suffit d'introduire dans une solution une très faible quantité d'indicateur, ce qui n'affecte pas le pH de la solution.



L'équilibre de dissociation de l'indicateur, en milieu aqueux, s'écrit :



La constante d'acidité a pour expression :

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

On a donc : $[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \frac{[\text{H Ind}]}{[\text{Ind}^-]}$ et $\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{Ind}^-]}{[\text{H Ind}]}$ (1)

On voit que le rapport $\frac{[\text{H Ind}]}{[\text{Ind}^-]}$ (donc la coloration de l'indicateur) est fixé par le pH de la

solution, ce qui permet, par -là même, de le déterminer.

Il est utile de savoir dans quelles limites de pH on peut utiliser un indicateur coloré. Prenons l'exemple de l'héliantine, dont la forme acide présente une coloration rouge et la base conjuguée une coloration jaune. On admet généralement que l'oeil ne perçoit nettement la

coloration rouge ou jaune que si la forme correspondante est en concentration 10 fois supérieure à l'autre. Pour distinguer nettement la coloration rouge de l'héliantine, il faut donc que l'on ait :

$$\frac{[\text{H Ind}]}{[\text{Ind}^-]} > 10 \quad \text{ou} \quad \frac{[\text{Ind}^-]}{[\text{H Ind}]} < 0,1$$

Pour distinguer nettement la coloration jaune, on doit avoir : $\frac{[\text{Ind}^-]}{[\text{H Ind}]} > 10$

d'après l'équation (1), la coloration rouge correspond à un pH au maximum égal à :

$$\text{pH} = \text{pKa} - 1$$

et la coloration jaune à un pH égal au minimum à :

$$\text{pH} = \text{pKa} + 1$$

Ainsi, la valeur maximale du pH, pour laquelle on peut utiliser l'indicateur coloré, est égale à (pKa + 1) et la valeur minimale à (pKa - 1). Dans ces conditions on pourra utiliser l'indicateur dans un domaine de deux unités pH (une unité de part et d'autre du pKa de cet indicateur).

Le tableau suivant donne les pKa de quelques indicateurs couramment utilisés et la « **zone de virage** », correspondant au domaine où la coloration est intermédiaire entre celle de la forme acide et celle de la forme basique (la coloration obtenue est alors appelée « **la teinte sensible** »).

pKa, zone de virage et changement de coloration de quelques indicateurs colorés

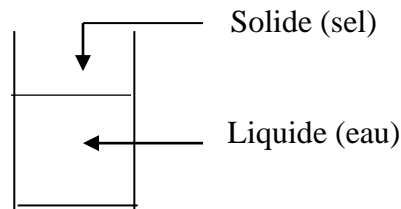
Indicateur coloré	pKa	Zone de virage	Couleur acide H Ind	Couleur basique Ind-
Héliantine	3,6	3,0 – 4,4	Rouge	Jaune
Rouge de méthyle	5,1	3,0 – 6,2	Rouge	Jaune
Bleu de bromo-Thymol	7,0	6 – 7,6	Jaune	bleu
Rouge de Crésol	8,3	7,3 – 8,8	Jaune	Rouge
Phénophtaléine	9,8	9,2 – 10,4	Incolore	rouge

La détermination d'un pH à l'aide d'indicateurs colorés est simple : il suffit de choisir une gamme d'indicateurs couvrant une zone de pH suffisante. Il existe des mélanges d'indicateurs, tel que l'indicateur universel, qui permet de déterminer un pH compris entre 1 et 13. On utilise également des papiers imprégnés d'indicateurs. Cette méthode, utilisée sans précautions spéciales, permet une détermination de pH à une ou deux unités près. Toutefois

une meilleure précision peut être obtenue en comparant la coloration donnée par l'indicateur à celles d'une série de solutions étalon, correspondant à des pH qui diffèrent de 0,2 unité et qui contiennent, pour un même volume, la même quantité d'indicateur.

SOLUBILITE

I. INTRODUCTION



Lorsqu'on met un solide au contact d'un liquide on deux cas :

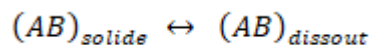
- 1^{er} cas : Il ne se dissout pas. On dit que le solide est insoluble dans l'eau. C'est le cas, par exemple, du sable dans l'eau.
- 2^{ème} cas : - Si le solide disparaît peu à peu après agitation on dit qu'il se dissout en donnant une solution homogène.

- Si après plusieurs additions successives du solide, à $T = Cste$, le sel ne se dissout plus : la solution est dite saturée en sel et la quantité dissoute est une grandeur caractéristique du système considéré, c'est la solubilité du solide.

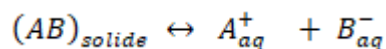
II. PRODUIT DE SOLUBILITE

1. Cas d'un sel de type AB

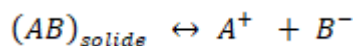
Un corps ionique solide AB est dissout dans l'eau selon l'équilibre :



La fraction de AB passée en solution (partie dissoute) peut être dissociée en ions. On aura :



Généralement on simplifie l'écriture.



Appliquons la loi d'action de masse à l'équilibre en phase liquide :

$$K = [A^{+}] [B^{-}] / [AB]$$

Puisque le solide AB est en excès, la concentration de AB non dissociée dans la solution reste constante, on peut définir une nouvelle constante :

$$K_s = K \cdot [AB] \text{ ou bien } K_s = [A^{+}] [B^{-}]$$

Par définition, la constante K_s est le produit de solubilité du corps AB, elle ne dépend que de

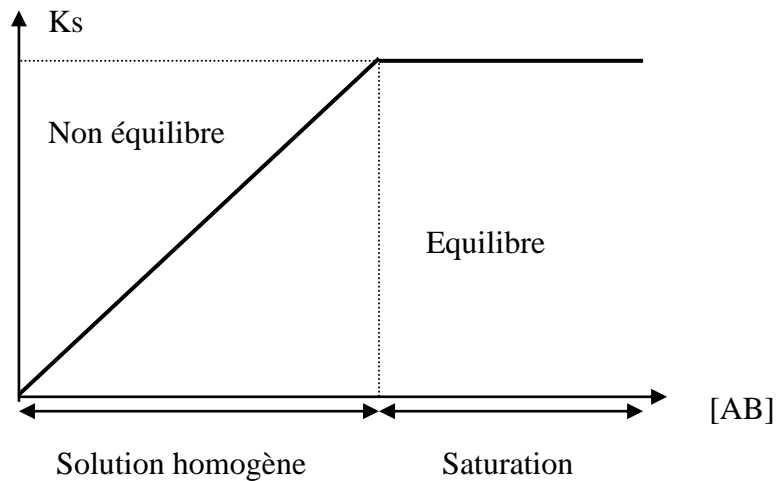
la température.

Le sel est d'autant plus soluble que K_s est grand.

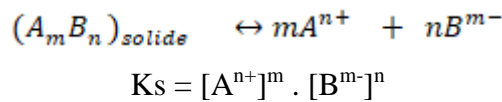
Remarque :

- Si $[A^+][B^-] = K_s$: système équilibré
- Si $[A^+][B^-] > K_s$: formation d'un précipité. On a une solution saturée en sel AB.
- Si $[A^+][B^-] < K_s$: dissolution, pas de formation de précipité, solution insaturée.

Le schéma ci-dessous montre l'évolution du produit de solubilité $K_s = [A^+][B^-]$ en fonction de la concentration du sel AB.

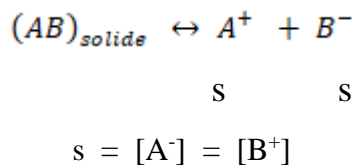


2. Cas d'un sel de type A_mB_n

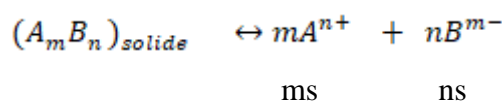


III. SOLUBILITE

On appelle solubilité s d'un corps dans un solvant, le nombre de moles(ou de grammes) de ce corps que l'on peut dissoudre dans ce solvant.

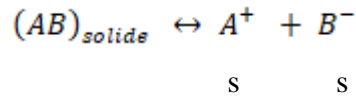


Cas général :



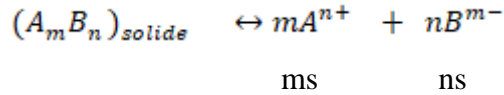
$$s = (1/m)[A^{n+}] = (1/n)[B^{m-}]$$

IV. RELATION ENTRE s ET K_s



$$K_s = [A^+][B^-] = s \cdot s = s^2. \text{ d'où } s = (K_s)^{1/2}.$$

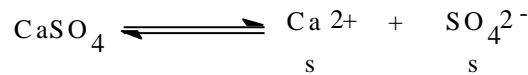
Pour le cas général on obtient:



$$K_s = [A^{n+}]^m [B^{m-}]^n = (ms)^m (ns)^n. \text{ d'où } s = (K_s/m^m \cdot n^n)^{1/m+n}$$

Exemples :

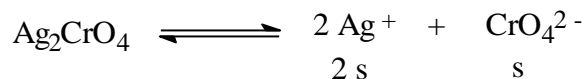
- 1) Calculer la solubilité de CaSO_4 dans l'eau pure sachant que le produit de solubilité $K_s = 2,5 \cdot 10^{-5}$.



$$K_s = [\text{Ca}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = s \cdot s = s^2 \leftrightarrow s = (K_s)^{1/2} = (2,5 \cdot 10^{-5})^{1/2} \leftrightarrow s = 5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

Il y a donc $5 \cdot 10^{-3}$ mole de CaSO_4 dissoute dans un litre d'eau pure.

- 2) Le produit de solubilité du chromate d'argent Ag_2CrO_4 est égal à $3 \cdot 10^{-12}$.
Calculer en mol/l et en g/l la solubilité de ce produit.



Soit s la solubilité de Ag_2CrO_4 . Il y a s moles de Ag_2CrO_4 dissoutes, donc $2s$ ions Ag^+ et s ions CrO_4^{2-} .

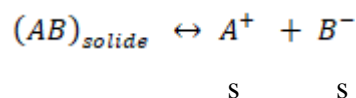
$$K_s = [\text{Ag}^+]^2 [\text{CrO}_4^{2-}] = (2s)^2 s = 4s^3. \text{ D'où } s = (K_s/4)^{1/3}$$

A. N : $s = 9,1 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$, soit 30 mg/l .

On a $9,1 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$ de Ag_2CrO_4 dissoute dans un litre d'eau pure.

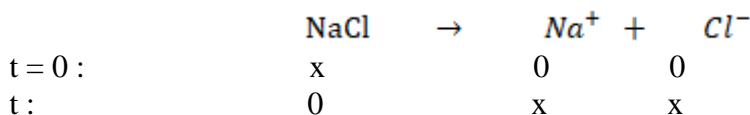
V. EFFET D'ION COMMUN SUR LA SOLUBILITE

Soit l'équilibre d'ionisation du solide AB dans l'eau pure :

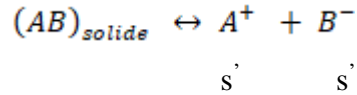


s la solubilité de AB dans l'eau. $K_s = s \cdot s = s^2 \leftrightarrow s = (K_s)^{1/2}$.

Si on ajoute un sel totalement soluble, ayant un ion commun B avec le corps AB, ACl par exemple NaCl :



x est la concentration initiale de NaCl, l'équilibre se déplace dans le sens 2 du fait de l'augmentation de la concentration en A^+ (loi de LECHETELIER) .Il y'a donc **précipitation du sel AB**. La nouvelle solubilité **s' est inférieure à s**, mais le produit de solubilité reste le même. On dit **qu'il y'a recul de solubilité** ou encore **effet d'ions commun**.



$$K_s = [A^+]_{tot} \cdot [B^-]$$

$$[A^+]_{tot} = [A^+]_{AB} + [A^+]_{ACl} = s' + x, \quad \text{et } [B^-] = s'$$

On obtient : $K_s = (s' + x) s'$, d'où l'équation du second ordre en s' :

$$s'^2 + x s' - K_s = 0$$

La résolution de cette équation permet de déterminer la nouvelle solubilité s' :

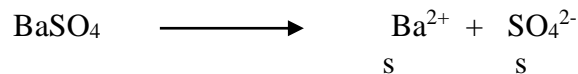
$$s' = [-x \pm (x^2 + 4 K_s)^{1/2}] / 2 ; \quad s' > 0$$

Généralement s' est négligeable devant x, d'où : $s' = K_s/x$

Exemple I : La solubilité de $BaSO_4$ dans l'eau pure est $s = 10^{-5}$ mole/l à $25^\circ C$.

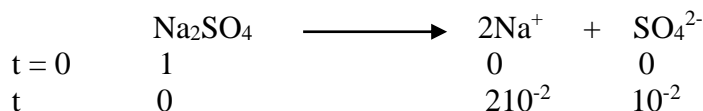
Calculer sa solubilité dans une solution de Na_2SO_4 de concentration égale à 10^{-2} mole/l.

Soit s la solubilité de $BaSO_4$ dans l'eau pure :



$$K_s = [Ba^{2+}] [SO_4^{2-}] = s \cdot s = s^2 ; \quad \text{d'où } K_s = 10^{-10}$$

Soit s' la nouvelle solubilité de $BaSO_4$ dans la solution de Na_2SO_4 à 10^{-2} mole/l.



Le produit de solubilité reste le même (T = Cste).

$$K_s = [Ba^{2+}] [SO_4^{2-}]_{tot}$$

$$[SO_4^{2-}]_{tot} = [SO_4^{2-}]_{BaSO_4} + [SO_4^{2-}]_{Na_2SO_4}$$

$$[SO_4^{2-}]_{tot} = s' + 10^{-2} \quad \text{et } [Ba^{2+}] = s'$$

$$\text{Soit } K_s = s' (s' + 10^{-2}), \quad \text{si } s' \ll 10^{-2}, \quad \text{on aura } K_s = 10^{-2} s' \quad \square$$

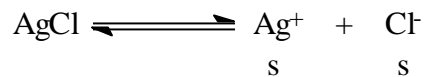
$$s' = 10^{-8} \text{ mole/l}$$

$s' \ll s$ à cause de la présence de l'ion commun SO_4^{2-} qui déplace l'équilibre précédent à gauche.

Exemple II : La solubilité de $AgCl$ dans l'eau pure est $s = 3,162 \cdot 10^{-5}$ M à $25^\circ C$.

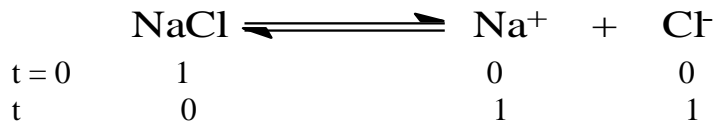
Calculer sa solubilité dans une solution de $NaCl$ de concentration égale à 1 M.

Soit s la solubilité de AgCl dans l'eau pure :



$$K_s = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = s \cdot s = s^2; \text{ d'où } K_s = 10^{-9}.$$

Soit s' la nouvelle solubilité de AgCl dans la solution de NaCl à 1 M.



Le produit de solubilité reste le même ($T = \text{Cste}$). $K_s = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-]_{\text{tot}}$.

$$[\text{Cl}^-]_{\text{tot}} = [\text{Cl}^-]_{\text{AgCl}} + [\text{Cl}^-]_{\text{NaCl}}.$$

$$[\text{Cl}^-]_{\text{tot}} = s' + 1 \quad \text{et} \quad [\text{Ag}^+] = s'$$

$$\text{Soit } K_s = s'(s' + 1), \text{ si } s' \ll 1, \text{ on aura } K_s = s' \Rightarrow s' = 10^{-9} \text{ M}$$

$s' \ll s$ à cause de la présence de l'ion commun Cl^- qui déplace l'équilibre précédent à gauche.

Exemple III : Le produit de solubilité de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ dans l'eau est $K_s = 6 \cdot 10^{-12}$.

Calculer la solubilité de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ dans une solution de MgCl_2 à 10^{-2} M .

VI/ INFLUENCE D'UNE PARTICULE ETRANGERE

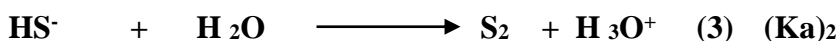
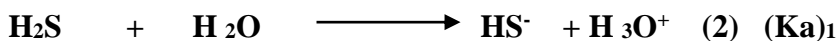
Influence du pH : Cas d'un sulfure



$$K_s = [\text{M}^{2+}][\text{S}^{2-}]$$

✓ M^{2+} n'a pas de propriétés acides :

Solubilité apparente de MS en fonction du pH



Les ions sulfures participent aux équilibres

$$\text{pKa}_1 (\text{H}_2\text{S}/\text{HS}^-) = 7 \quad \text{pKa}_2 (\text{HS}^-/\text{S}^{2-}) = 13$$

$$K_{s \text{ app}} = [\text{M}^{2+}][\text{S}(-\text{II})] = \text{S}^2_{\text{app}} \quad (4)$$

$$[\text{S}(-\text{II})] = [\text{S}^{2-}] + [\text{HS}^-] + [\text{H}_2\text{S}] \quad (5)$$

$$\text{Or } \text{Ka}_1 = \frac{[\text{HS}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_2\text{S}]} \quad \text{et} \quad \text{Ka}_2 = \frac{[\text{S}^{2-}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HS}^-]} \quad (6)$$

$$\text{D'ou: } [\text{HS}^-] = \frac{[\text{S}^{2-}][\text{H}_3\text{O}^+]}{\text{Ka}_2} \quad (7)$$

$$(6) \text{ et } (7) \leftrightarrow [\text{H}_2\text{S}] = [\text{S}^{2-}] + [\text{H}_3\text{O}^+] / \text{Ka}_1 \cdot \text{Ka}_2$$

On remplace dans (5) et on obtient :

$$[\text{S} (-\text{II})] = [\text{S}^{2-}] (1 + [\text{H}_3\text{O}^+] / \text{Ka}_2 + [\text{H}_3\text{O}^+]^2 / \text{Ka}_1 \cdot \text{Ka}_2)$$

Donc la solubilité dépend du pH

$$S_{\text{app}} = [\text{M}^{2+}] = [\text{S} (-\text{II})] = [\text{S}^{2-}] (1 + [\text{H}_3\text{O}^+] / \text{Ka}_2 + [\text{H}_3\text{O}^+]^2 / \text{Ka}_1 \cdot \text{Ka}_2)$$

Ainsi

$$K_{S \text{ app}} = S_{\text{app}}^2 = [\text{M}^{2+}] [\text{S} (-\text{II})] = \underbrace{[\text{M}^{2+}] [\text{S}^{2-}]}_{K_s} \cdot f(\text{pH}) = K_s \cdot f(\text{pH})$$

VII/ PRECIPITATION ET ACIDITE

Exemple : Solubilité des hydroxydes métalliques

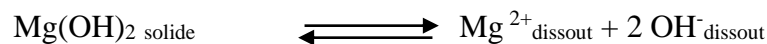
Un certain nombre de cations peuvent donner des hydroxydes. Ces espèces sont généralement peu solubles.

Soit une solution de chlorure de magnésium MgCl_2 à une concentration initiale

C_0 de 10^{-1} mol/l. Le chlorure de magnésium est totalement dissocié (solution limpide) selon la réaction :



On ajoute du NaOH à la solution limpide de MgCl_2 jusqu'à ce que l'hydroxyde apparaisse. La précipitation de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ commence lorsque l'équation du produit de solubilité est vérifiée :



$$K_s = [\text{Mg}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2 = 10^{-11}$$

On note que dans ce cas le pH influe directement sur la valeur de la solubilité.

$$[\text{OH}^-]^2 = K_s / [\text{Mg}^{2+}] = 10^{-11} / 10^{-1} = 10^{-10} \text{ mole} / \text{l.}$$

Soit une concentration d'hydroxyde : $[\text{OH}^-] = \sqrt{10^{-10}} = 10^{-5} \text{ mole} / \text{l.}$

La concentration hydroxyde augmente jusqu'à la valeur limite calculée ci-dessus correspondant **à un pH égal à 9**. Par conséquent la solution commence **à précipiter** à ce pH.

On peut calculer l'expression de la solubilité des ions Mg^{2+} en fonction du pH :

➤ Pour $\text{pH} < 9$: l'hydroxyde solide ne se forme pas donc :

$$s = [\text{Mg}^{2+}] = 10^{-1} \text{ mole/l et donc } \log s = -1$$

➤ Pour $\text{pH} \geq 9$: il y a formation d'hydroxyde au fur et à mesure de l'ajout de soude. La concentration des ions $[\text{Mg}^{2+}]$ en solution décroît donc. Il vient :

$$S = [\text{Mg}^{2+}] = K_s / [\text{OH}^-]^2 = K_s \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]^2 / K_e^2$$

$$s = 10^{-11} / 10^{-28} = 10^{17} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]^2 \quad \text{d'où :} \quad \log s = 17 - 2 \text{ pH}$$

LES REACTIONS DE COMPLEXATION

I- Introduction

La plupart des ions ont la propriété d'attirer et de grouper autour d'eux un certain nombre d'ions ou de molécules, soit par interaction ionique ou par coordination. L'ion ainsi entouré est à l'état de complexe.

Les propriétés de l'ion simple et de l'ion complexe sont différentes. La charge de l'ion complexe est égale à la somme algébrique des charges de toutes les particules qui le constituent.

Exemple :



II- Définition

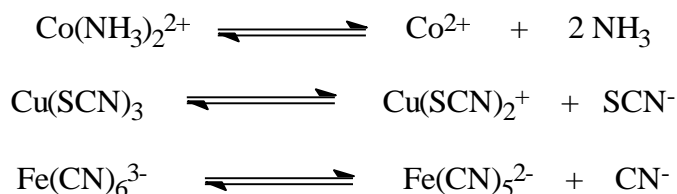
Un complexe peut céder une particule; c'est un donneur de particule. On a l'équilibre suivant :



Dans notre exemple :

- Le donneur : l'ion complexe FeCl^{2+}
- L'accepteur ou cation : l'ion simple Fe^{3+}
- La particule ou ligand : l'ion complexe Cl^-

Exemples



Remarque :

Lorsque la particule est le proton H^+ , le complexe est un acide. Les réactions de complexation sont analogues aux réactions acide- base.

III- Caractérisation d'un complexe

Les complexes les plus stables sont ceux des ions métalliques de faibles rayons, essentiellement les métaux de transition.

- *Constante de dissociation*

De même que pour un couple acide/base on définit la constante K_a , pour un couple donneur/accepteur on définit la constante K_d qui correspond à l'équilibre :



$$K_d = \frac{[\text{accepteur}] [\text{particule}]}{[\text{donneur}]}$$

On peut également définir :

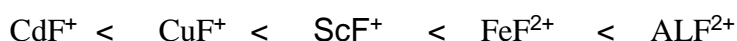
$$pK_d = -\log K_d$$

La constante K_d définit la force du donneur. Plus K_d est grande (pK_d petit), plus le donneur est fort. On dit que le complexe est peu stable. Il cède facilement ses particules.

Et inversement ; plus K_d est petite (pK_d est grand), plus le donneur est faible, c'est-à-dire que le complexe est stable.

Exemple : Classons par ordre de stabilité croissante les complexes suivants :

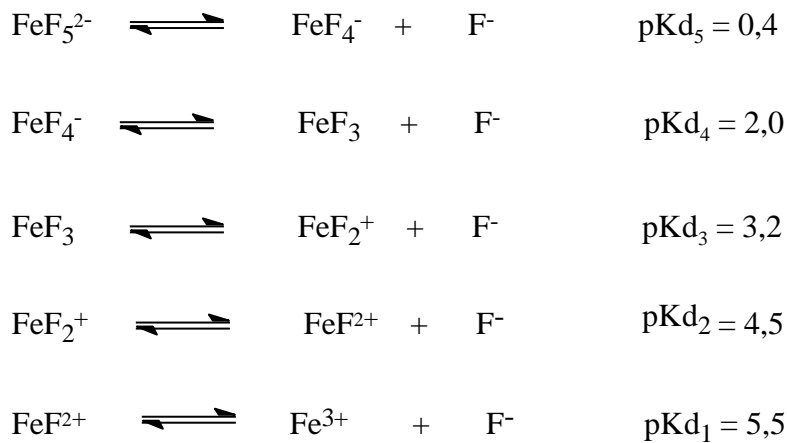
	FeF^{2+}	CdF^+	AlF^{2+}	CuF^+	ScF_4
pKd	5,5	0,3	6,1	1,2	2,85



- *Les polycomplexes*

Un complexe qui peut céder successivement plusieurs particules est un polycomplexe.

Exemple



Remarque :

- En général, les constantes pKd d'un même complexe vérifient la condition

$\text{pKd}(i+1) < \text{pKd}(i)$ c'est-à-dire $\text{pKd}_1 > \text{pKd}_2 > \text{pKd}_3 > \text{pKd}_4 > \text{pKd}_5 > \text{etc.}$

- Au cinq équilibres précédents correspond l'équilibre global :



caractérisé par :

$$\text{pKd} = \sum_{i=1}^5 \text{pKd}_i = 15,6$$

Domaine de prédominance des diverses espèces

Considérons le cas des ions Fe^{3+} en présence d'ions Fluorure. Selon la concentration en F^- , les ions Fe^{3+} peuvent fixer soit 1, 2, 3, 4 ou 5 ions F^- pour former cinq complexes. Chaque complexe sera prédominant dans un intervalle de concentration de F^- .

On définit le diagramme de répartition des espèces sur lequel on précise les zones de prédominance des diverses formes de $\text{Fe}(+III)$ en fonction de pF^- sachant que

$$\text{pF}^- = -\log_{10} [\text{F}^-]$$

