

# Cours IV :

## Diagrammes potentiel-pH

*Programme officiel* : on insiste davantage sur l'utilisation des diagrammes que sur le détail de leur construction.

### 1 Equilibres de précipitation

#### 1.1 Rappel sur les réactions acido-basiques

##### 1.1.1 Equilibres acido-basiques

Définition :

Un **acide** est une espèce chimique susceptible de céder un ou plusieurs protons  $H^+$ .

Une **base** est une espèce chimique susceptible de capter un ou plusieurs protons  $H^+$ .

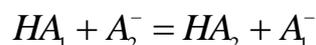
L'acide HA et la base  $A^-$  constituent le **couple acido-basique** HA/ $A^-$  et sont reliés par une demi-équation d'échange protonique :



Les deux espèces sont dites conjuguées.

Définition :

Une **réaction acido-basique** correspond à un transfert de proton entre l'acide d'un couple HA<sub>1</sub>/A<sub>1</sub><sup>-</sup> et la base d'un autre couple HA<sub>2</sub>/A<sub>2</sub><sup>-</sup>. Elle a pour équation :



Définition :

La réaction d'**autoprotolyse de l'eau** a pour équation :



La constante d'équilibre associée à cette équation, appelée **produit ionique de l'eau**, s'écrit :

$$K_e = [H_3O^+] \cdot [HO^-]$$

Sa valeur ne dépend que de la température, et est égale à  $10^{-14}$  à 25°C. On pose :

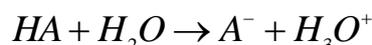
$$pK_e = -\log K_e$$

$pK_e = 14$  à 25°C.

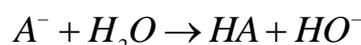
##### 1.1.2 Force comparée des acides et des bases dans l'eau

Définition :

Un **acide fort** est un acide totalement dissocié en solution aqueuse. La réaction entre l'acide fort et l'eau est totale :



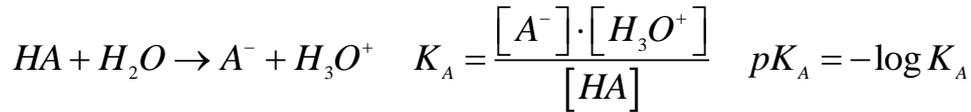
Une **base forte** est une base totalement protonée en solution aqueuse. La réaction entre la base forte et l'eau est totale :



Un **acide** (resp. une **base**) **faible** est un acide (resp. une base) dont la réaction avec l'eau est limitée.

**Définition :**

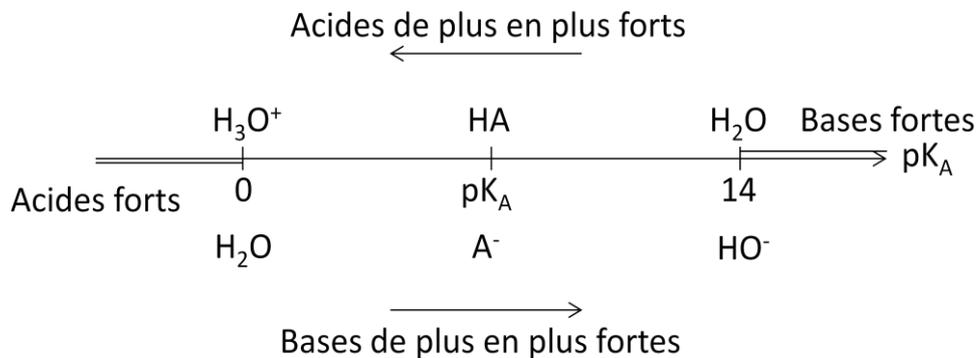
La **constante d'acidité**  $K_A$  d'un couple acido-basique est définie comme la constante d'équilibre associée à l'équation de réaction entre l'acide du couple et l'eau. Elle ne dépend que de la température.



A 25°C :  $K_A(H_3O^+/H_2O) = 1$  (soit  $pK_A = 0$ ) et  $K_A(H_2O/OH^-) = 10^{-14}$  (soit  $pK_A = 14$ )

Un acide (resp. base) est d'autant plus fort(e) que la constante d'acidité du couple  $K_A$  est élevée (resp. faible) et la valeur de  $pK_A$  faible (resp. élevée).

On représente sur un axe gradué en  $pK_A$  les différents couples acido-basiques.

**1.1.3 pH d'une solution aqueuse**

Une espèce A prédomine devant une espèce B si  $[A] > [B]$ .

Une espèce A est majoritaire devant une espèce B si  $[A] > 10[B]$ .

**Définition :**

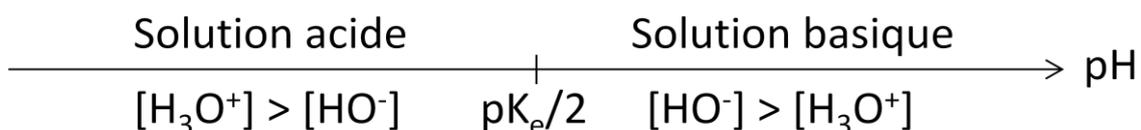
Le **pH** est défini à partir de l'activité des ions oxonium H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> selon :

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

En solution diluée :

$$pH = -\log[H_3O^+]$$

Une solution est acide (resp. basique) si les ions H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> (resp. OH<sup>-</sup>) prédominent par rapport aux ions OH<sup>-</sup> (resp. H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>) dans la solution.



On montre la relation suivante entre le pH d'une solution et le  $pK_A$  d'un couple acide-base :

$$pH = pK_A + \log \frac{[A^-]}{[HA]}$$

Définition :

Le **diagramme de prédominance** d'un couple acide-base est établi en représentant sur un axe gradué en pH les domaines de prédominance des deux espèces du couple.

HA (resp. A<sup>-</sup>) prédomine par rapport aux ions A<sup>-</sup> (resp. HA) pour pH > pK<sub>A</sub> (resp. pH < pK<sub>A</sub>).



En première approximation, on trouve les expressions suivantes pour le pH :

Solution d'acide fort à la concentration c	$pH = -\log c$
Solution de base forte à la concentration c	$pH = pK_e + \log c$
Solution d'acide faible peu dissocié à la concentration c	$pH = \frac{1}{2}(pK_A - \log c)$
Solution de base faible peu dissociée à la concentration c	$pH = \frac{1}{2}(pK_A + pK_e + \log c)$

## 1.2 Equilibre de précipitation

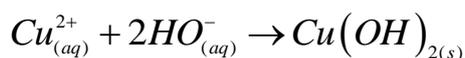
De la même manière que ce qui a été défini en première année sur les réactions acido-basiques (1.2), nous allons étudier les réactions de précipitations.

### 1.2.1 Réaction de précipitation

Définition :

Un **précipité** est un solide produit dans un liquide lors d'une réaction chimique. On parle de **réaction de précipitation**. Un précipité est toujours électriquement neutre.

Il existe différentes formes de précipités (cristallins, granuleux, à fines particules,...).

Exemple :Définition :

Un **équilibre de précipitation** est l'équilibre d'un précipité avec les ions qui le constituent.

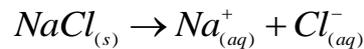
### 1.2.2 Dissolution d'un composé ionique

Définition :

La **dissolution** est le passage en solution d'un composé dans un solvant. Un composé dissout est généralement caractérisé par la notation (aq).

Exemple :

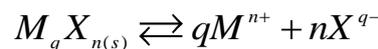
Dissolution d'un composé ionique (sel NaCl) dans l'eau pure :



Par analogie avec la dissolution du sel dans l'eau, on parlera de sel ionique pour désigner un composé ionique.

**1.2.3 Produit de solubilité**

Soit la réaction de dissolution suivante :



$M^{n+}$  est un ion chargé positivement (par exemple un cation métallique).

$X^{q-}$  est un anion chargé négativement, il est échangé entre le cation et le solide.

Définition :

La **constante de solubilité** (ou produit de solubilité)  $K_s$  du solide  $M_q X_{n(s)}$  correspond à la constante d'équilibre de la réaction de dissolution de ce précipité. Il dépend de la température.

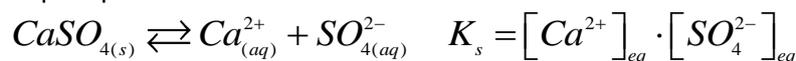
$$K_s = [X^{q-}]_{eq}^n \cdot [M^{n+}]_{eq}^q \quad (1)$$

Avec :  $K_s$  = Constante de solubilité (sans dimension)  
 $[X^{q-}]$  = Concentration en ions  $X^{q-}$   
 $[M^{n+}]$  = Concentration en ions  $M^{n+}$

$$pK_s = -\log K_s \quad (2)$$

Exemple :

Equilibre de précipitation du sulfate de calcium :



Equilibre de précipitation de l'hydroxyde de cuivre (II) :

Définition :

La solubilité,  $s$ , d'un composé ionique est la quantité de matière de ce composé qui peut être dissoute dans un litre de solvant. Elle s'exprime en  $\text{mol.L}^{-1}$ .

**1.3 Conditions de précipitation****1.3.1 Solution saturée**Définition :

Lorsqu'un précipité ne se dissout pas totalement en solution, on parle de **solution saturée**. La

solution saturée est alors constituée d'un précipité solide et d'ions en solution, issus de la dissolution partielle du précipité. Au contraire, en l'absence de précipité, on parle de solution non-saturée.

### 1.3.2 Critère de précipitation

Définition :

Soit une solution initialement non-saturée. On suppose que les ions présents en solution sont susceptibles de réagir selon une réaction de précipitation de produit de solubilité  $K_s$ . On note  $Q$  le quotient réactionnel.

$$Q = [X^{q-}]^n \cdot [M^{n+}]^q \quad (3)$$

- Si  $Q < K_s$  : la solution reste non saturée et l'équilibre de précipitation n'est jamais atteint.
- Si  $Q > K_s$  : il y a formation d'un précipité. La solution est saturée et l'équilibre de précipitation est atteint.
- À l'équilibre  $Q_{eq} = K_s$ .

### 1.3.3 Domaine d'existence d'un précipité

On se place en limite de précipitation (soit quand le précipité apparaît). La concentration en ions  $M^{n+}$  est égale à la concentration initiale  $c_i$ . On a alors :

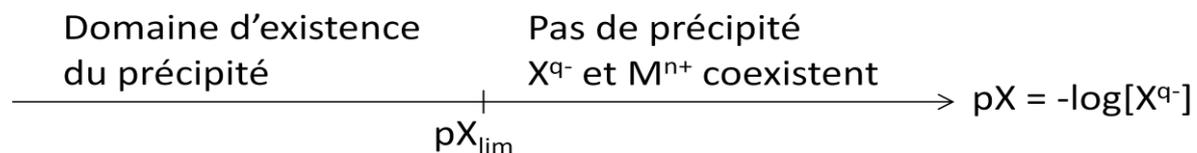
$$[M^{n+}] \approx c_i$$

$$K_s = [X^{q-}]^n \cdot c_i^q \quad \text{et} \quad [X^{q-}]_{lim}^n = \frac{K_s}{c_i^q}$$

En passant aux logarithmes :

$$-n \log [X^{q-}]_{lim} = -\log K_s + q \log c_i \quad \text{et} \quad pX_{lim} = -n \log [X^{q-}] = \frac{1}{n} (pK_s + q \log c_i)$$

Le domaine d'existence du précipité s'obtient simplement le long d'un axe croissant en  $pX$  :



## 1.4 Facteurs d'influence de l'équilibre de précipitation

### 1.4.1 Influence de la température

En général, une réaction de dissolution d'un composé ionique est favorisée par une température élevée.

Exemple :

On constate qu'il est plus facile de dissoudre du sucre dans le café chaud que dans le café

froid. De même, le sel est plus facilement dissous dans l'eau chaude.

### 1.4.2 Effets d'ion communs

L'ajout d'ions communs à ceux libérés par un sel favorise la formation du précipité.

Exemple :

Soit une solution saturée de chlorure d'argent AgCl à laquelle on ajoute une solution (non saturée) de chlorure de potassium KCl.

Initialement :



Après ajout de la solution de KCl, le quotient de la réaction de précipitation vaut :

$$Q = [Ag^+] \cdot [Cl^-] > K_s$$

car des ions chlorure supplémentaires ont été apportés.

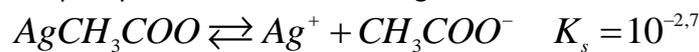
Comme  $Q > K_s$ , la réaction évolue dans le sens de la formation du précipité.

### 1.4.3 Influence du pH

Lorsque l'anion du sel est basique, le pH déplace l'équilibre de précipitation.

Exemple :

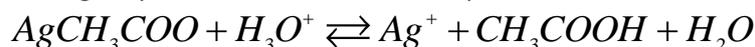
Soit l'équilibre de précipitation de l'acétate d'argent :



Les ions éthanoate  $CH_3COO^-$  se comportent comme une base faible et réagissent avec les ions  $H_3O^+$  selon la réaction quasi-totale :



Au bilan, l'éthanoate d'argent présente un caractère basique :



La constante de réaction vaut :

$$K' = \frac{[CH_3COOH][Ag^+]}{[H_3O^+]} = [CH_3COO^-][Ag^+] \frac{[CH_3COOH]}{[CH_3COO^-][H_3O^+]}$$

$$= \frac{K_s}{K_A} = 10^{2.1} = 1,26$$

La réaction de dissolution est favorisée par l'apport d'ions  $H_3O^+$ .

## 1.5 Exemple : étude de la solubilité du carbonate de calcium dans l'eau

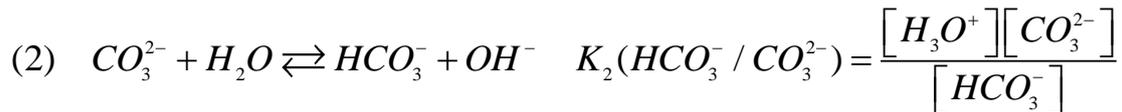
On étudie la dissolution de n moles de carbonate de calcium dans un volume V d'eau, à la température T et à la pression P. On suppose que la phase liquide est en équilibre avec la phase

gazeuse en ce qui concerne les échanges de dioxyde de carbone. Les activités des ions sont pratiquement égales aux concentrations molaires des ions.

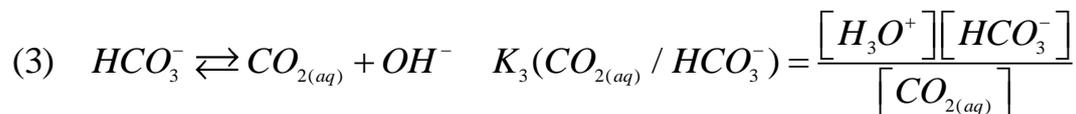
Réaction de dissolution :



L'ion carbonate est la base conjuguée de l'ion hydrogencarbonate, il réagit avec l'eau suivant la réaction dont le bilan est indiqué ci-dessous :



L'ion hydrogencarbonate est la base conjuguée du couple ( $CO_{2(aq)}/HCO_3^-$ ), il réagit avec l'eau suivant la réaction :



On a le tableau d'avancement suivant :

	$CaCO_{3(s)}$	$H_2O$	$Ca^{2+}$	$CO_3^{2-}$	$HCO_3^-$	$OH^-$	$CO_{2(aq)}$
Etat initial	Limite de précipitation	Excès	0	0	0	0	0
Réaction 1	X	Excès	s	s	0	0	0
Réaction 2	X	Excès	s	s-X <sub>2</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>2</sub>	0
Réaction 3	X	Excès	s	s-X <sub>2</sub>	X <sub>2</sub> -X <sub>3</sub>	X <sub>2</sub> +X <sub>3</sub>	X <sub>3</sub>

La solubilité  $s$  du carbonate de calcium représente la quantité maximale de ce solide que l'on peut dissoudre dans le volume  $V$  d'eau à la température  $T$ . Elle vaut :

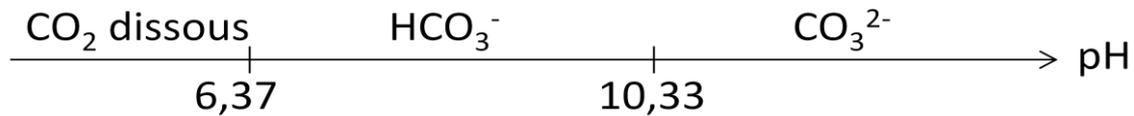
$$\begin{aligned} s &= [Ca^{2+}] = [CO_{2(aq)}] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}] \\ &= \frac{[H_3O^+][HCO_3^-]}{K_3} + \frac{[H_3O^+][CO_3^{2-}]}{K_2} + \frac{K_s}{[Ca^{2+}]} \end{aligned}$$

Soit finalement :

$$[Ca^{2+}]^2 = s^2 = K_s \left( \frac{[H_3O^+]^2}{K_2 K_3} + \frac{[H_3O^+]}{K_2} + 1 \right)$$

La solubilité du carbonate de calcium dépend donc du pH de la solution. On peut tracer le diagramme de prédominance des espèces  $CO_2$ ,  $HCO_3^-$  et  $CO_3^{2-}$ . A la température de 25°C :

- $pK_3 = 6,37$  ;  $pK_2 = 10,33$  ;  $pK_s = 8,4$  ;  $pK_e = 14$
- le dioxyde carbone, à saturation, a une concentration maximale de  $3,4 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$



- dans le domaine de prédominance des ions carbonate ( $s_3$ )

$$\begin{aligned} [Ca^{2+}]^2 &= s_3^2 = K_s (\text{termes négligeables} + 1) \\ \Rightarrow 2ps_3 &= pK_s = 8,4 \\ \Rightarrow ps_3 &= 4,2 \end{aligned}$$

- dans le domaine de prédominance des ions hydrogencarbonates ( $s_2$ )

$$\begin{aligned} [Ca^{2+}]^2 &= s_2^2 = K_s \left( \text{termes négligeables} + \frac{[H_3O^+]}{K_2} \right) \\ \Rightarrow 2ps_2 &= pK_s + pH - pK_2 = -1,95 + pH \\ \Rightarrow 2,2 < ps_2 &< 4,2 \end{aligned}$$

- dans le domaine de prédominance du dioxyde de carbone ( $s_1$ )

$$\begin{aligned} [Ca^{2+}]^2 &= s_1^2 = K_s \left( \text{termes négligeables} + \frac{[H_3O^+]^2}{K_2 K_3} \right) \\ \Rightarrow 2ps_1 &= pK_s + 2pH - pK_2 - pK_3 = -8,3 + 2pH \\ \Rightarrow ps_1 &< 2,2 \end{aligned}$$

La concentration maximale en dioxyde de carbone limitée la solubilité à une valeur  $ps_{\min}$  de :

$$ps_{\min} = -\log [CO_{2(aq)}]_{\max} = 1,5$$

La solubilité du carbonate de calcium est meilleure lorsque le pH de la solution est faible.

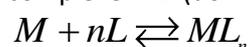
## 1.6 Equilibre de complexation

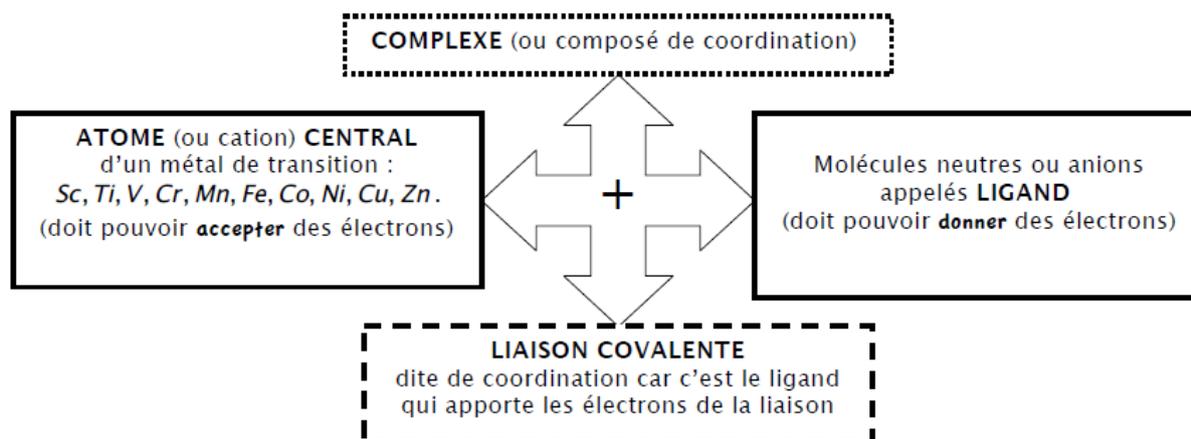
De la même manière que ce qui a été défini en première année sur les réactions acido-basiques (1.2), nous allons étudier les réactions de complexations.

### 1.6.1 Réaction de complexation

Définition :

Un **complexe** est un édifice polyatomique produit lors d'une réaction chimique. On parle de **réactions de complexation** qui correspondent à des échanges de **ligands** L entre un ion ou atome métallique M (accepteur de ligand) et le complexe  $ML^n$  (donneur de ligand) suivant la réaction :

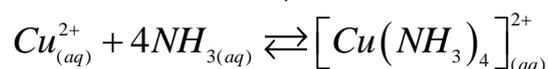


**Expérience :**

On mélange :

- Une solution aqueuse d'ammoniac  $NH_3(aq)$  sans couleur.
- Une solution aqueuse de sulfate de cuivre (II)  $CuSO_4(aq)$  (on a les ions  $Cu^{2+}_{(aq)}$  et  $SO_4^{2-}_{(aq)}$  en solution) bleu pâle.

On obtient une solution de couleur bleu foncé composée d'ions tétraaminecuivre (II) selon :

**1.6.2 Nomenclature**

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

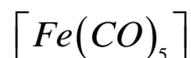
- Le(s) nom(s) du(des)des ligand(s) précède(nt) celui de l'atome métallique central
- Le nom d'un ligand négatif se termine souvent par « o »
- Les préfixes mono, di, tri, tetra, penta, hexa indique le nombre de chaque ligand
- Un chiffre Romain ou un zéro écrit entre parenthèses indique le nombre d'oxydation de l'atome métallique central
- Si l'ion complexe est négatif, le nom du métal finit en « ate »
- Les ligands sont nommés par ordre alphabétique quel que soit leur nombre.

**Exemples :**

L'ion tétraaminecuivre (II) :



Le pentacarbonylefer (0) :



L'ion tétrahydrozincate (II):



### 1.6.3 Constantes de formation et de dissociation

Soit un couple accepteur/donneur (M /ML<sub>n</sub>) et l'équilibre associé :



#### Définition :

La constante d'équilibre de cette équilibre est appelée **constante de formation du complexe** et notée :

$$\beta_n = \frac{[ML_n]}{[M][L]^n} \quad (4)$$

Avec :  $\beta_n$  = Constante de formation du complexe (sans dimension)  
 $[ML_n]$  = Concentration en complexe ML<sub>n</sub> en mol.L<sup>-1</sup>  
 $[M]$  = Concentration en atome métallique M en mol.L<sup>-1</sup>  
 $[L]$  = Concentration en ligand L en mol.L<sup>-1</sup>

La constante d'équilibre associée à l'équilibre de dissociation du complexe est appelée **constante de dissociation du complexe** et notée :

$$K_d = \frac{1}{\beta_n} = \frac{[M][L]^n}{[ML_n]} \quad (5)$$

Avec :  $K_d$  = Constante de dissociation du complexe (sans dimension)  
 $\beta_n$  = Constante de formation du complexe (sans dimension)  
 $[ML_n]$  = Concentration en complexe ML<sub>n</sub> en mol.L<sup>-1</sup>  
 $[M]$  = Concentration en atome métallique M en mol.L<sup>-1</sup>  
 $[L]$  = Concentration en ligand L en mol.L<sup>-1</sup>

$$pK_d = -\log K_d = \log \beta_n \quad (6)$$

#### Remarque :

- Plus un complexe est stable, plus sa constante de formation est grande (et sa constante de dissociation petite).

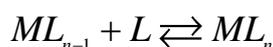
- En général,  $\beta_n \gg 1$ , la réaction de formation des complexes est totale.

### 1.6.4 Constantes de formation successives

Soit une solution contenant l'atome (ou ion) central métallique. On ajout progressivement le ligand L. Il se forme successivement les complexes ML, ML<sub>1</sub>, etc... :



.....



Alors, on a les constantes de formations et dissociations successives suivantes :

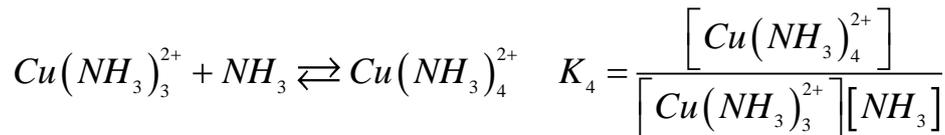
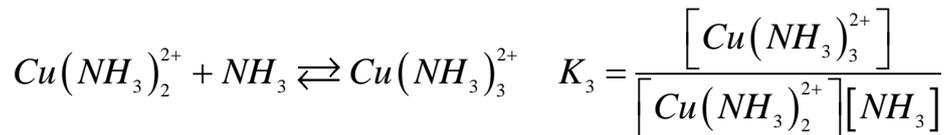
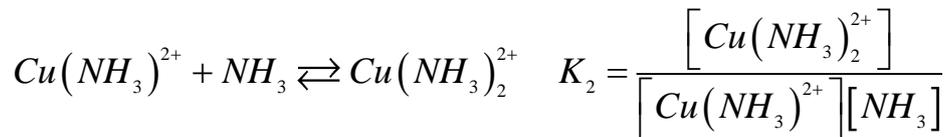
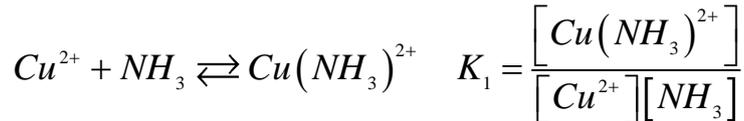
$$K_{f_i} = \frac{[ML_i]}{[ML_{i-1}][L]} = \frac{1}{K_{d_i}}$$

On relie ces constantes aux constantes de formation et dissociation d'un complexe par :

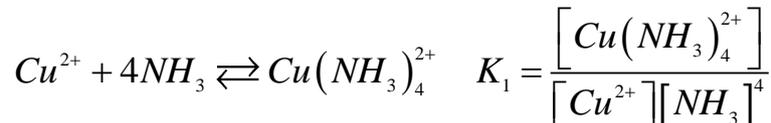
$$\beta_n = \prod_{i=1}^n K_{f_i} = \prod_{i=1}^n \frac{1}{K_{d_i}} = \frac{1}{K_d}$$

**Exemple :** formation des complexes successifs du cuivre

Les ions cuivriques donnent avec l'ammoniac les complexes suivants :



On peut définir une constante de formation globale pour un complexe telle que :



### 1.6.5 Domaines de prédominance

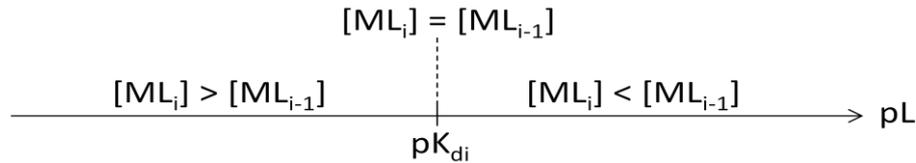
A la manière des réactions acido-basiques, on peut écrire sous forme logarithmique :

$$pL = pK_{d_i} + \log \frac{[ML_{i-1}]}{[ML_i]}$$

En raisonnant sur la relation précédente, on a :

- si  $pL = pK_{d_i}$  alors  $[ML_i] = [ML_{i-1}]$
- si  $pL > pK_{d_i}$  alors  $[ML_i] < [ML_{i-1}]$  et  $ML_{i-1}$  est l'espèce prédominante
- si  $pL < pK_{d_i}$  alors  $[ML_i] > [ML_{i-1}]$  et  $ML_i$  est l'espèce prédominante

On représente ces résultats sur un diagramme de prédominance :



Exemple : formation des complexes successifs du cuivre

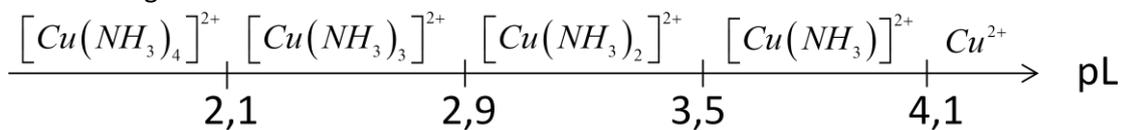
Suite de l'exemple précédent, on donne :

$$\log \beta_1 = 4,1; \log \beta_2 = 7,6; \log \beta_3 = 10,5; \log \beta_4 = 12,6$$

D'où :

$$K_1 = 10^{4,1}; K_2 = \frac{\beta_2}{\beta_1} = 10^{3,5}; K_3 = \frac{\beta_3}{\beta_2} = 10^{2,9}; K_4 = \frac{\beta_4}{\beta_3} = 10^{2,1}$$

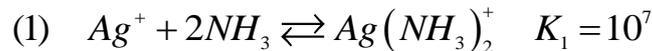
On alors le diagramme suivant :



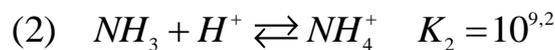
### 1.6.6 Influence du pH sur la stabilité des complexes

Exemple :

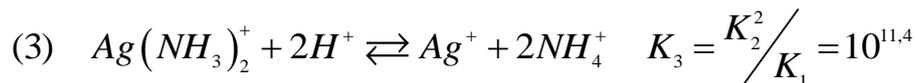
Soit la réaction :



On peut faire varier le pH de la solution, en l'acidifiant par exemple. L'ammoniac va alors réagir sur les ions  $H^+$  introduits suivant :



Cette réaction totale va donc consommer  $NH_3$  et déplacer (1) dans le sens de la destruction du complexe par :



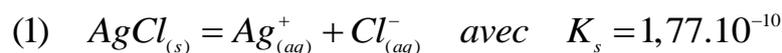
Cette réaction est totale. Le complexe sera donc détruit à 50 % pour un pH de :

$$pH = -pK_2 + \log \frac{[NH_3]}{[NH_4^+]} + 6,6 \quad \text{si} \quad [NH_3] = \frac{1}{\sqrt{K_1}} \quad \text{et} \quad [NH_4^+] = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$$

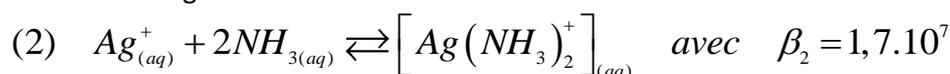
### 1.6.7 Effet d'un complexe sur la solubilité

Exemple :

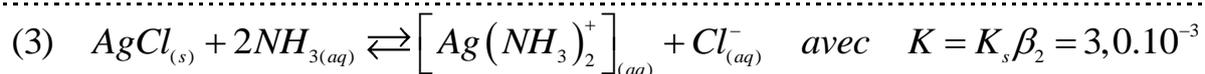
Soit la réaction :



On ajoute de l'ammoniac. On observe la dissolution du chlorure d'argent. L'ammoniac forme un complexe avec le cation  $Ag^+$  selon :



La concentration des ions  $Ag^+$  diminue donc et par conséquent conduit à la dissolution de  $AgCl_{(s)}$ . L'équation finale est :



L'ajout d'ammoniac augmente la solubilité du chlorure d'argent.

#### ANALOGIE AVEC LES AUTRES EQUILIBRES EN SOLUTION AQUEUSE

Equilibre	D (donneur)	A (accepteur)	X (particule échangée)
Acide-base	Acide	Base	$H^+$
Exemple	$CH_3CO_2H$	$CH_3CO_2^-$	$H^+$
Oxydoréduction	Réducteur	Oxydant	$e^-$
Exemple	$Ag_{(s)}$	$Ag^+$	$e^-$
Complexation	$ML_n$	$M$	$nL$ (Ligand)
Exemple	$Cu(NH_3)_4^{2+}$	$Cu^{2+}$	$4NH_3$
Précipitation	précipité	cation	Anion
Précipitation	$AgCl_{(s)}$	$Ag^+$	$Cl^-$

#### **A retenir et savoir faire :**

- Connaître les conditions de précipitation et savoir utiliser la constante de solubilité.
- Savoir faire le lien entre le pH et la précipitation.
- Savoir utiliser la constante de formation d'un complexe et faire son lien avec le pH.

## 1.7 Exercices d'application

### 1.7.1 Exercice 1

On considère une solution de  $(\text{Ag}^+, \text{NO}_3^-)$  de concentration  $c = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ . On ajoute, sans variation de volume, une solution d'iodure de potassium  $(\text{K}^+, \text{I}^-)$ . On note  $c_i = [\text{I}^-]$  la concentration en ions iodure dans la solution.

- Pour quelle valeur de  $c_i$  y-a-t-il formation de AgI ( $\text{p}K_s = 16,2$ ) ?
- Représenter le domaine d'existence du précipité AgI sur un axe repéré par :

$$p_i = -\log[\text{I}^-]$$

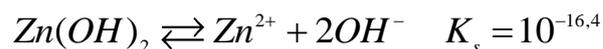
### 1.7.2 Exercice 2

Déterminer la solubilité :

- du chlorure d'argent AgCl dans l'eau pure ( $\text{p}K_s = 9,7$ ) ?
- du chlorure d'argent dans une solution de  $(\text{Na}^+, \text{Cl}^-)$  à  $c = 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  ?
- du chlorure de plomb  $\text{PbCl}_2$  dans l'eau pure ( $\text{p}K_s = 4,6$ ) ?

### 1.7.3 Influence du pH : hydroxyde amphotère

L'hydroxyde de zinc participe aux deux équilibres :



- Exprimer la solubilité  $s$  de l'hydroxyde en fonction de  $h = [\text{H}_3\text{O}^+]$ . Quel pH conduit à  $s$  minimale ?
- On part d'une solution  $[\text{Zn}^{2+}]_0 = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  à  $\text{pH} = 0$ , et on ajoute progressivement NaOH concentrée. Tracer la courbe  $ps = f(\text{pH})$ .

### 1.7.4 Complexes de l'ion $\text{Ag}^+$

Dans 1 L d'eau, on met en solution 0,05 mol  $\text{AgNO}_3$ , 0,05 mol  $\text{NH}_3$  et 2 mol  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ . On mesure alors :  $[\text{Ag}^+] = 0,018$  ;  $[\text{NH}_3] = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ .

- Calculer les concentrations des espèces présentes en solution.
- Calculer  $K_d$  de  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+$ .
- Dans 1 L d'eau, on met en solution  $10^{-3}$  mol  $\text{AgNO}_3$  et 2 mol  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ . Quel est le pH et que vaut le  $\text{p}K_a$  du couple  $(\text{NH}_4^+, \text{Ag}^+)/[\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+$  ?

Données :

$\text{p}K_d$  de  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ = 7,2$  ;  $\text{p}K_a$   $(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) = 9,2$

## 1.8 Exercices

### 1.8.1 Prévion d'une réaction

On introduit dans 100mL d'eau 1mmol de  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ .

- Faire apparaître les différents domaines de prédominance. Les ions  $\text{NH}_4^+$  et  $\text{S}^{2-}$  peuvent-ils coexister ?  
 $\text{p}K_1 = 9,2$  pour  $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$  et  $\text{p}K_2 = 13,0$  pour  $\text{HS}^-/\text{S}^{2-}$
- Cette solution a un pH de 9,2. Calculer la composition de cette solution.
- Peut-on justifier la valeur du pH ?

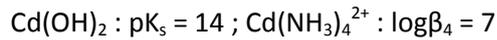
**1.8.2 Solubilité de la magnésie**

Le solubilité de l'hydroxyde de magnésium  $\text{Mg(OH)}_2$  dans l'eau est de  $9 \text{ mg.L}^{-1}$  à  $18^\circ\text{C}$  et de  $40 \text{ mg.L}^{-1}$  à  $100^\circ\text{C}$ . En déduire comment varie le pOH d'une solution saturée en fonction de la température.  
 $\text{Mg(OH)}_2 = 53,8 \text{ g.mol}^{-1}$

**1.8.3 Solubilité et complexation**

Quelle quantité  $n$  de  $\text{NH}_3$  concentré faut-il ajouter à 1L d'une solution contenant  $10^{-3} \text{ mol}$  de  $\text{Cd(OH)}_2$  pour observer la disparition totale du précipité ?

Données :

**1.8.4 Différents complexes de l'ion  $\text{Cu}^{2+}$** 

A 100 mL de  $\text{Cu(NO}_3)_2$  à  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  on ajoute 4 mL d'ammoniac aqueux,  $\text{NH}_3$ , à  $10 \text{ mol.L}^{-1}$ . Interpréter le changement de couleur de la solution et calculer l'état final.

A la solution ainsi obtenue, on ajoute 10 mL de  $\text{Na}_3\text{HY}$  à  $1 \text{ mol.L}^{-1}$  : on observe un nouveau changement de couleur. Que s'est-il passé ? Calculer l'état final.

On donne :  $\text{Cu(NH}_3)_4^{2+}$  ( $\log\beta_4 = 12,6$ ) et  $\text{CuY}^{2-}$  ( $\log\beta = 19$ ).