

# Cours III :

## Diagrammes potentiel-pH

### 1 Solutions aqueuses

#### 1.1 Réactions acido-basiques

##### 1.1.1 Equilibres acido-basiques

###### Définition :

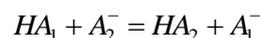
Un **acide** est une espèce chimique susceptible de céder un ou plusieurs protons  $H^+$ .

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 :  $HA = A^- + H^+$

Les deux espèces sont dites conjuguées.

Une **réaction acido-basique** correspond à un transfert de proton entre l'acide d'un couple HA<sub>1</sub>/ $A_1^-$  et la base d'un autre couple HA<sub>2</sub>/ $A_2^-$ . Elle a pour équation :



###### Définition :

La réaction d'**autoprotolyse de l'eau** a pour équation :  $2H_2O = HO^- + H_3O^+$

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

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

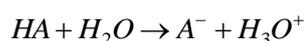
Sa valeur ne dépend que de la température, et est égale à  $10^{-14}$  à 25°C. On pose :

$$pK_e = -\log K_e \quad pK_e = 14 \text{ à } 25^\circ\text{C.}$$

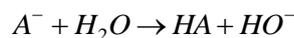
##### 1.1.2 Force comparée des acides et des bases dans l'eau

###### Définition :

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

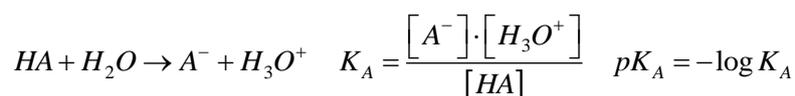


Une **base forte** est une base totalement protonée en solution aqueuse. La réaction entre la base forte et l'eau est totale :



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

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.

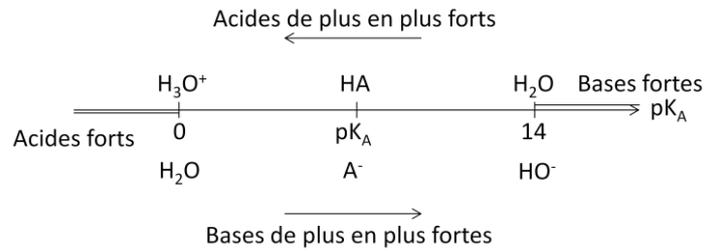


A 25°C :  $K_A(H_3O^+/H_2O) = 1$  (soit  $pK_A = 0$ ) et  $K_A(H_2O/OH^-) = 10^{-14}$  (soit  $pK_A = 14$ )

###### Remarque :

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 :

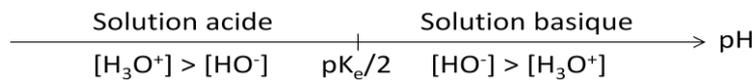
Le **pH** est défini à partir de l'activité des ions oxonium H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> selon :

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

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.



#### Remarque :

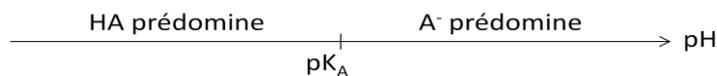
On montre la relation suivante entre le pH d'une solution et le pK<sub>A</sub> d'un couple acide-base :

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

#### 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	$pH = \frac{1}{2}(pK_A + pK_e + \log c)$

#### Exercice : 1.5.1

## 1.2 Réactions de précipitation

### 1.2.1 Réaction de précipitation

#### Définition :

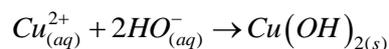
Un **précipité** est un solide produit dans un liquide lors d'une réaction chimique. On parle de **réaction de précipitation**. Un précipité est toujours électriquement neutre.

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

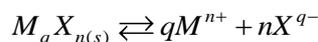
#### Remarque :

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

#### Exemple :



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 :

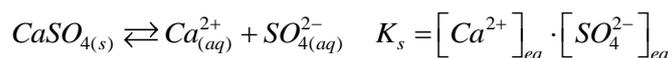
La **constante de solubilité** (ou produit de solubilité)  $K_s$  du solide  $M_q X_{n(s)}$  correspond à la constante d'équilibre de la réaction de dissolution de ce précipité. Il dépend de la température.

$$K_s = [X^{q-}]_{eq}^n \cdot [M^{n+}]_{eq}^q \quad \text{et} \quad pK_s = -\log K_s$$

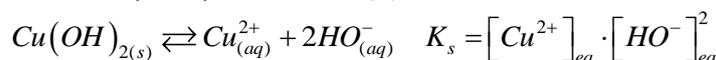
La **solubilité**,  $s$ , d'un composé ionique est la quantité de matière de ce composé qui peut être dissoute dans un litre de solvant. Elle s'exprime en mol.L<sup>-1</sup>.

#### Exemple :

Equilibre de précipitation du sulfate de calcium :



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



### 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).

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.

#### 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 Conditions 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.

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

- 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  $Q_{eq} = K_s$ .

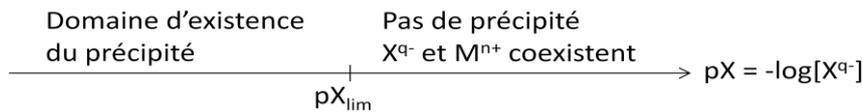
On se place en limite de précipitation (soit quand le précipité apparaît). La concentration en ions  $M^{n+}$  est égale à la concentration initiale  $c_i$ . On a alors :

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

En passant aux logarithmes :

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

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



Exercices : 1.5.2

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

#### 1.2.4.1 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.

#### 1.2.4.2 Effets d'ions 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 :  $AgCl_{(s)} \rightleftharpoons Ag^+ + Cl^-$  et  $[Ag^+] \cdot [Cl^-] = K_s = 10^{-9,7}$

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.

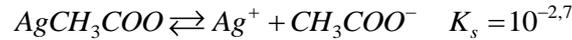
Exercices : 1.5.3

### 1.2.4.3 Influence du pH

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

#### Exemple :

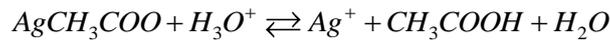
Soit l'équilibre de précipitation de l'acétate d'argent :



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 :

$$K' = \frac{[CH_3COOH][Ag^+]}{[H_3O^+]} = \frac{[CH_3COO^-][Ag^+]}{[CH_3COO^-][H_3O^+]} \cdot \frac{[CH_3COOH]}{[CH_3COO^-][H_3O^+]} = \frac{K_s}{K_A} = 10^{2,1} = 126$$

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

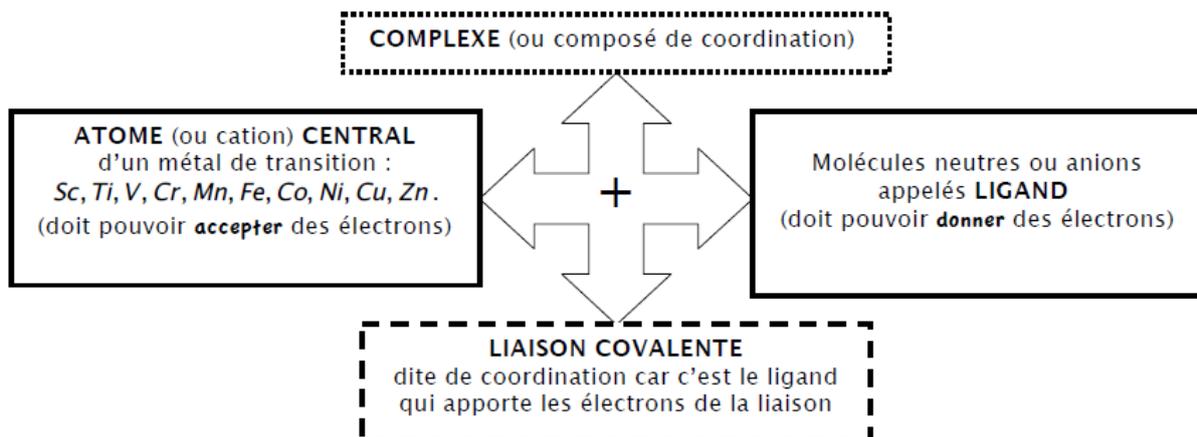
Exercices : 1.5.4

## 1.3 Réactions de complexation

### 1.3.1 Réaction de complexation

#### Définition :

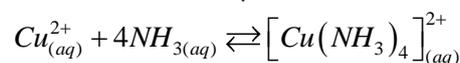
Un **complexe** est un édifice polyatomique produit lors d'une réaction chimique. On parle de **réactions de complexation** qui correspondent à des échanges de **ligands L** entre un ion ou atome métallique M (accepteur de ligand) et le complexe  $ML^n$  (donneur de ligand) suivant la réaction :



#### Exemple :

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 :



### 1.3.2 Constantes de formation et de dissociation

Définition :

La constante d'équilibre  $\beta_n$  est appelée **constante de formation du complexe** et notée :

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

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

$$K_d = \frac{1}{\beta_n} = \frac{[M][L]^n}{[ML_n]} \quad \text{et} \quad pK_d = -\log K_d = \log \beta_n$$

Remarque :

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

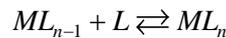
En général,  $\beta_n \gg 1$ , la réaction de formation des complexes est totale.

### 1.3.3 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  $ML$ ,  $ML_1$ , etc... :



.....

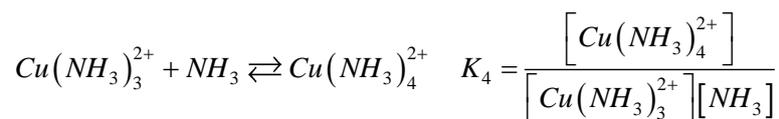
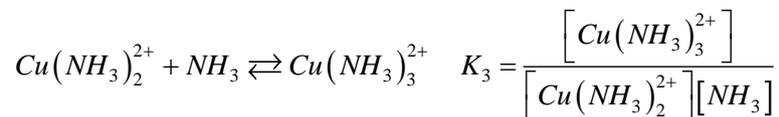
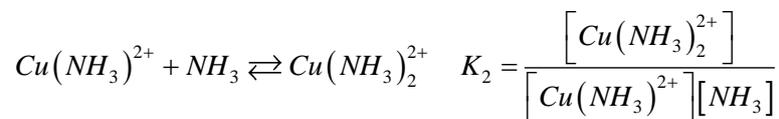
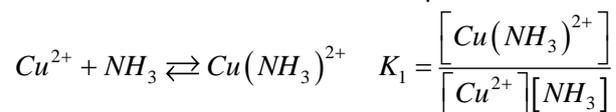


Alors, on a les constantes de formations et dissociations successives suivantes et on relie ces constantes aux constantes de formation et dissociation d'un complexe par

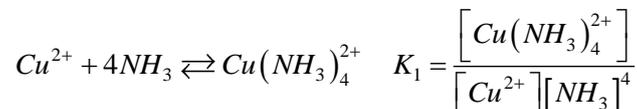
$$K_{f_i} = \frac{[ML_i]}{[ML_{i-1}][L]} = \frac{1}{K_{d_i}} \quad \text{avec} \quad \beta_n = \prod_{i=1}^n K_{f_i} = \prod_{i=1}^n \frac{1}{K_{d_i}} = \frac{1}{K_d}$$

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 :



### 1.3.4 Domaines de prédominance

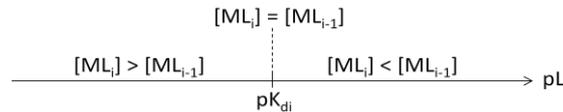
A la manière des réactions acido-basiques, on peut écrire sous forme logarithmique :

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

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 :



Exercice : 1.5.5

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

Exemple :

Soit la réaction : (1)  $Ag^+ + 2NH_3 \rightleftharpoons Ag(NH_3)_2^+ \quad K_1 = 10^7$

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 : (2)  $NH_3 + H^+ \rightleftharpoons NH_4^+ \quad K_2 = 10^{9,2}$

Cette réaction totale va donc consommer  $NH_3$  et déplacer (1) dans le sens de la destruction du complexe par : (3)  $Ag(NH_3)_2^+ + 2H^+ \rightleftharpoons Ag^+ + 2NH_4^+ \quad K_3 = \frac{K_2^2}{K_1} = 10^{11,4}$

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

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

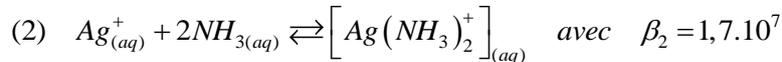
Exercice : 1.5.6

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

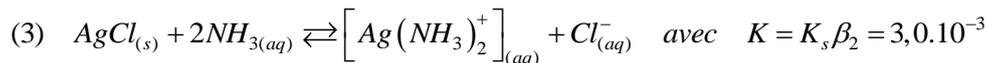
Exemple :

Soit la réaction : (1)  $AgCl_{(s)} = Ag^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)} \quad \text{avec} \quad K_s = 1,77 \cdot 10^{-10}$

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.

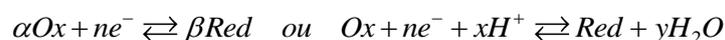
Exercice : 1.5.7

## 1.4 Réactions d'oxydo-réduction

### 1.4.1 Equilibres d'oxydo-réduction

#### Définition :

Un **oxydant** est une espèce susceptible de capter un ou plusieurs électrons, tandis qu'un **réducteur** cède un ou plusieurs électrons au cours d'une **réaction d'oxydo-réduction**. On peut relier l'oxydant et le réducteur d'un **couple Ox/Red** par une **demi-équation électronique** :



Une **réaction d'oxydo-réduction** est un transfert d'électrons entre l'oxydant d'un couple et le réducteur d'un autre couple.

### 1.4.2 Nombre d'oxydation

#### Définition :

Afin de savoir si une espèce a été oxydée ou réduite, on utilise le **nombre d'oxydation** no outil mathématique permettant de déterminer le déficit ou le gain en électron d'un élément au sein d'un édifice moléculaire ou ionique.

Dans un couple oxydant/réducteur, l'oxydant est l'espèce contenant l'élément au no le plus élevé, le réducteur l'espèce contenant l'élément au no le plus faible.

Une oxydation correspond à une perte d'électron(s), donc à une augmentation du no.

#### Remarque :

- Etat d'oxydation d'un élément :
- élément monoatomique (ion simple) : no = charge algébrique
  - molécule polyatomique (ion complexe):  $\sum no =$  charge algébrique
  - no(H) = +I ; no(O) = -II

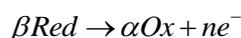
### 1.4.3 Pile électrochimique

#### Description :

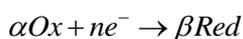
Dans une pile électrochimique, les deux couples Ox/Red sont séparés en deux compartiments, reliés à l'aide d'un **pont salin** et d'un circuit électrique. La pile électrochimique résulte de l'association de deux **demi-piles**. Chaque demi-pile regroupe les espèces du couple ainsi que l'**électrolyte** et un conducteur métallique (électrode).

La réaction d'oxydo-réduction ne se produit pas ici par transfert direct d'électrons entre les espèces, mais par réaction à une électrode.

L'**anode** est l'électrode à laquelle se produit la **réaction d'oxydation** (pole -).



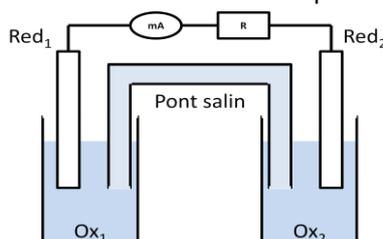
La **cathode** est l'électrode à laquelle se produit la **réaction de réduction** (pole +).



La circulation du courant est assurée par les électrons dans les conducteurs électroniques du circuit (électrode, ampèremètre, fil) et les ions dans les conducteurs ioniques.

Le courant circule du pôle + de la pile vers le pôle - de la pile dans le circuit extérieur.

Dans une pile c'est la réaction spontanée entre les deux couples d'oxydo-réduction qui se produit.



**Définition :**

Un conducteur électrique plongeant dans une solution électrolytique d'un couple d'oxydo-réduction acquiert un potentiel appelé **potentiel d'électrode**, égal au potentiel d'oxydo-réduction du couple. On ne peut cependant mesurer que des différences de potentiels.

La **force électromotrice** (fem) est la différence de potentiel mesurée aux bornes d'une pile en circuit ouvert.

Par convention :  $e = E^+ - E^- > 0$

Le **potentiel standard** d'oxydo-réduction d'un couple Ox/Red, noté  $E^\circ$ , est la valeur prise par le potentiel d'oxydo-réduction du couple quand les constituants sont dans leur état standard.

A l'équilibre, les potentiels des couples d'oxydo-réduction en solution sont égaux.

Afin de déterminer le potentiel d'électrode d'un couple d'oxydo-réduction, on choisit comme référence le couple  $H^+/H_2$  dans les conditions particulières de **l'électrode standard à hydrogène** (ESH). Dans l'ESH, les constituants sont dans leur état standard et par convention, à toute température :  $E_{ESH} = E_{H^+/H_2}^0 = 0,000V$

L'ESH est souvent remplacée par l'électrode au calomel saturé (ECS), de représentation schématique :  $Hg_{(l)} | Hg_2Cl_{2(s)} | (K^+, Cl^-)_{sat}$  et de potentiel  $E = 0,25V$  par rapport à l'ESH.

**Relation de Nernst :**

On considère la demi-équation :  $Ox + ne^- + xH^+ \rightleftharpoons Red + yH_2O$

La valeur du potentiel d'oxydo-réduction du couple est donnée par la formule de Nernst :

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Ox} a_{H^+}^x}{a_{Red}}$$

A 25°C, on peut réécrire la relation :  $E = E^0 + \frac{0,06}{n} \log \frac{a_{Ox} a_{H^+}^x}{a_{Red}}$

**1.4.4 Prévision des réactions d'oxydo-réduction**

On peut tracer un **diagramme de prédominance/existence** des espèces d'un couple Ox/Red. Deux espèces présentant des domaines disjoints ne peuvent coexister.

Un oxydant est d'autant plus fort que le potentiel standard du couple est élevé.

Un réducteur est d'autant plus fort que le potentiel standard du couple est faible.

La **réaction spontanée** est celle qui a lieu entre l'oxydant le plus fort et le réducteur le plus fort. Cette réaction a lieu jusqu'à atteindre un état final d'équilibre où les potentiels d'oxydo-réduction des deux couples sont égaux, ou jusqu'à consommation de réactif limitant.

**Constante d'équilibre :**

Soit les couples  $Ox_1/Red_1$  de potentiel standard  $E_1^0$  et  $Ox_2/Red_2$  de potentiel standard  $E_2^0$ , on montre que la constante d'équilibre associée à la réaction entre  $Ox_1$  et  $Red_2$  est égale à :

$$K = 10^{\frac{n(E_1^0 - E_2^0)}{0,06}} \quad \text{ou encore} \quad e^0 = E_1^0 - E_2^0 = \frac{0,06}{n} \log K$$

Le pH, un milieu favorable à la précipitation d'une espèce peut modifier le pouvoir oxydant ou réducteur d'une espèce et donc influencer sur la réaction d'oxydo-réduction.

Exercice : 1.5.8

## 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.