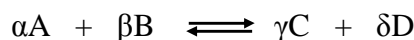


## Equilibres chimiques en solutions

### Equilibre acido-basique / Equilibre oxydo-réduction / Equilibre de précipitation

Un équilibre chimique est un équilibre dynamique (les vitesses directe et inverse sont égales) qui peut être atteint dans un sens comme dans l'autre (les concentrations des réactifs et des produits sont équivalentes). Quantitativement, tout équilibre chimique est caractérisé par une constante d'équilibre notée  $K_c$  relative à une réaction chimique. Cette constante est donnée par la loi d'action de masse est égale au rapport entre les concentrations des réactifs et des produits en solution.



$$K_c = \frac{[C]^\gamma \cdot [D]^\delta}{[A]^\alpha \cdot [B]^\beta}$$

$\alpha, \beta, \delta$  et  $\gamma$  : coefficients stœchiométriques

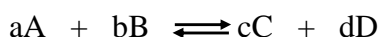
Il faut noter, qu'une réaction chimique peut avoir lieu dans un équilibre homogène ou hétérogène.

- ✓ équilibre homogène : réaction qui se déroule en la présence d'une seule phase liquide ou gazeuse.
- ✓ équilibre hétérogène : réaction qui se déroule en la présence de plusieurs phases solide/liquide, solide/gaz ou solide/gaz/liquide.

#### Important été à retenir

☞ Les réactifs et les produits qui apparaissent, dans l'équation chimique, sous forme de solide (tel que NaCl) ou de liquides purs (tel que H<sub>2</sub>O) ne sont pas pris en considération dans l'expression de  $K_c$ .

☞ Dans le cas de réaction où seuls des gaz sont impliqués, la constante d'équilibre peut être exprimée en termes de pressions partielles.



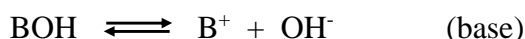
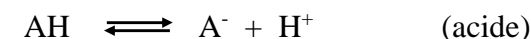
$$K_p = \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b}$$

$$K_p = K_c \cdot (RT)^{\Delta n} \quad \Delta n = (c+d) - (a+b) ; T : \text{température} ; R : \text{constante des gaz parfaits}$$

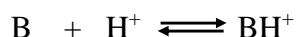
## I. Equilibres acido-basique

Il existe plusieurs définitions pour les acides et les bases :

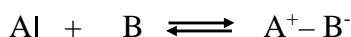
☞ Arrhénius a défini un acide et une base comme des composés pouvant libérer des protons H<sup>+</sup> (acide) ou des anions hydroxydes OH<sup>-</sup> (base).



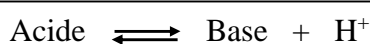
☞ Bronsted énonce qu'un acide est un donneur de proton et une base un accepteur de proton.



☞ Lewis définit un acide comme un accepteur de doublet d'électrons et une base comme un donneur de doublet d'électrons.



Pour la suite du cours (équilibre acido-base) on retiendra la notation suivante :



Exemple :



### 1/ Electrolyte

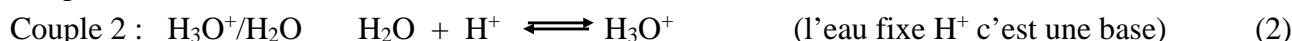
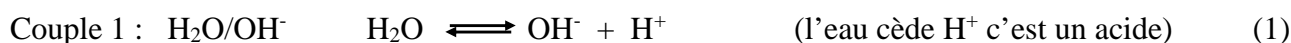
Un électrolyte est défini comme une solution aqueuse contenant un composé qui se dissocie en ions, conduisant ainsi le courant électrique. On trouve des électrolytes forts (dissociation totale) et faibles (dissociation partielle). Les principaux électrolytes sont les acides, les bases et les sels.

### 2/ Ampholyte

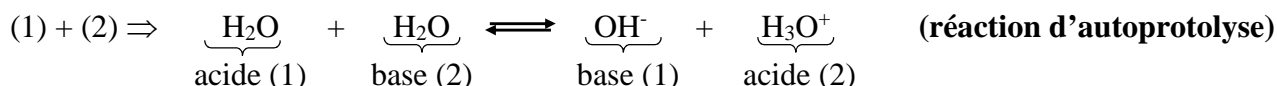
Un ampholyte est un composé qui peut se comporter soit comme un acide soit comme une base. Les solutions correspondantes sont appelés **amphotères**.

Exemple :

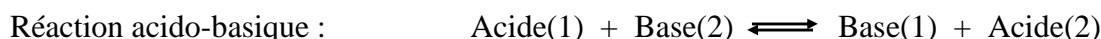
Soit l'eau appartenant aux deux couples suivants :



D'après l'équation (1) et (2) on constate que  $\text{H}_2\text{O}$  est un ampholyte, car il joue le rôle d'un acide dans le couple  $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$  et se comporte comme une base dans le couple  $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$ . Ce caractère ampholyte se traduit par la superposition des deux réactions :



Il faut retenir, qu'une réaction acido-basique implique deux couples acide-base conjugués qui échange des protons :



## 3/ Constante d'équilibre dans les réactions acido-basiques

### 3-1/ Constante de dissociation de l'eau

L'autoprotolyse de l'eau est caractérisé par une constante d'équilibre notée  $K_e$  dite produit ionique de l'eau.



$$K_e = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]^2} = [\text{H}_3\text{O}^+] [\text{OH}^-] \quad ([\text{H}_2\text{O}] = 1)$$

Dans les conditions standard c'est à dire à 25°C, on a  $K_e = 10^{-14} \Leftrightarrow \text{p}^{K_e} = -\log K_e = 14$

### 3-2/ Constante d'acidité et de basicité

La constante d'acidité notée  $K_a$  correspond à la constante d'équilibre de dissociation de l'acide AH.

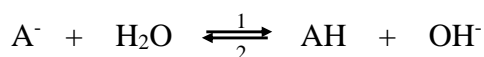
Soit un acide faible AH en solution aqueuse, il se produit une dissociation suivant la réaction :



$$K_a = \frac{[\text{base}] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{acide}]} = \frac{[\text{A}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{AH}]} \Leftrightarrow \text{p}^{K_a} = -\text{Log } K_a$$

Il faut retenir qu'un acide est d'autant plus fort qu'il libère facilement des  $H^+$  (sens 1) et par conséquent plus  $K_a$  est grand.

☞ La constante de basicité notée  $K_b$  correspond à la constante d'équilibre de protonation de la base  $A^-$ .



$$K_b = \frac{[acide] \cdot [OH^-]}{[base]} = \frac{[AH] \cdot [OH^-]}{[A^-]} \Leftrightarrow p^{Kb} = -\text{Log } K_b$$

Une base est d'autant plus forte qu'elle cède les  $OH^-$  (ou capte les  $H^+$ ) et par conséquent plus  $K_b$  est grand.

Des deux constantes d'équilibre on peut noter :

$$K_b = \frac{[AH] \cdot [OH^-]}{[A^-]} = \frac{[H_3O^+] \cdot [OH^-]}{K_a} = \frac{K_e}{K_a} \Leftrightarrow K_a \cdot K_b = K_e$$

En conclusion

**Acidité croissante  $\Leftrightarrow K_a$  grand donc  $p^{K_a} \searrow$**   
**Basicité croissante  $\Leftrightarrow K_b$  grand ( $K_a$  petit) donc  $p^{K_b} \searrow$  ( $p^{K_a} \nearrow$ )**

#### 4/ Le pH : définition et calcul

Le potentiel d'hydrogène (ou pH) mesure l'acidité ou la basicité d'une solution aqueuse. Entre autre il mesure la concentration en ions  $H_3O^+$  (mol/L) présents en solution.

D'où :

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

##### 4-1/ pH de l'eau

Dans le cas de l'eau pure on a :

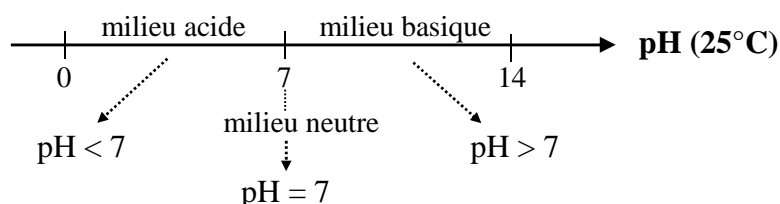
- les quantités en  $[H_3O^+]$  et  $[OH^-]$  sont équivalentes
- l'autoprotolyse de l'eau donne :  $K_e = [H_3O^+] \cdot [OH^-] \Rightarrow K_e = [H_3O^+]^2$

d'où le pH de l'eau pure :  $pH_{(eau)} = -\log [H_3O^+] = -\log (K_e)^{1/2} = -1/2 \log K_e = 1/2 \cdot 14 = 7$

En résumé :

- ✓ Pour les solutions neutres :  $[H_3O^+] = [OH^-] \Rightarrow pH = 1/2 p^{K_e} = 7$
- ✓ Pour les solutions acides :  $[H_3O^+] > [OH^-] \Rightarrow pH < 1/2 p^{K_e} = 7$
- ✓ Pour les solutions basiques :  $[H_3O^+] < [OH^-] \Rightarrow pH > 1/2 p^{K_e} = 7$

D'où l'échelle de pH :



#### 4-2/ pH d'un monoacide fort

Soit un monoacide fort AH de concentration initiale  $C_0$  dissout dans un milieu aqueux. Deux équilibres se produisent simultanément :

- dissociation de l'acide :  $AH + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + A^-$
- autoprotolyse de l'eau :  $2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$

D'après ces équations, quatre espèces sont présentes à l'équilibre en concentration :  $[AH]$ ,  $[A^-]$ ,  $[H_3O^+]$  et  $[OH^-]$  d'où la notation des quatre relations suivantes :

☞ produit ionique de l'eau :  $K_e = [H_3O^+] [OH^-]$  (1)

☞ constante d'acidité du couple  $AH/A^-$  :  $K_a = \frac{[H_3O^+] \cdot [A^-]}{[AH]}$  (2)

☞ conservation des éléments constitutifs du couple acido-basique :  $C_0 = [AH] + [A^-]$  (3)

☞ électroneutralité de la solution :  $[H_3O^+] = [A^-] + [OH^-]$  (4)

La combinaison de l'ensemble des équations conduit à une équation du 3<sup>ème</sup> degré :

$$[H_3O^+]^3 + K_a [H_3O^+]^2 - (K_e + K_a C_0) [H_3O^+] - K_e K_a = 0$$

La résolution de cette équation est assez complexe, d'où la nécessité de simplifier le calcul en faisant des approximations en fonction du milieu.

Pour un acide fort, le milieu est suffisamment acide pour que :  $[OH^-] \ll [H_3O^+]$  et  $[HA] \ll [A^-]$ . Ainsi, des équations (3) et (4) respectifs on a :  $C_0 = [A^-]$  et  $[H_3O^+] = [A^-]$

On obtient de ce fait :

$$pH = -\log [H_3O^+] = -\log C_0$$

#### 4-3/ pH d'une monobase forte

Lorsque l'on dissout dans l'eau une monobase forte B de concentration  $C_0$  on a :

- la protonation totale de la base :  $B + H_2O \rightleftharpoons BH^+ + OH^-$
- l'autoprotolyse de l'eau :  $2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$

Pour une base forte, le milieu est suffisamment basique pour que :  $[H_3O^+] \ll [OH^-]$  et  $[B] \ll [BH^+]$ . Les équations (3) et (4) deviennent respectivement :

$$\left. \begin{array}{l} C_0 = [B] + [BH^+] \\ [H_3O^+] + [BH^+] = [OH^-] \end{array} \right\} \Rightarrow C_0 = [BH^+] \text{ et } [BH^+] = [OH^-]$$

tout en utilisant l'équation (1) on a :

$$pH = -\log [H_3O^+] = -\log \frac{K_e}{[OH^-]} = -\log K_e + \log [OH^-] = p^{K_e} + C_0 = 14 + \log C_0 \quad (\text{à } 25^\circ\text{C})$$

Donc

$$pH = 14 + \log C_0$$

#### 4-4/ pH d'un monoacide faible

Pour un acide faible AH, la dissociation n'étant pas totale on a l'approximation :  $[A^-] \ll [HA] \Rightarrow C_0 = [HA]$  et  $[H_3O^+] = [A^-]$

de l'équation (2) et (4) :  $K_a = \frac{[H_3O^+] \cdot [A^-]}{[HA]} = \frac{[H_3O^+]^2}{C_0} \Rightarrow [H_3O^+] = (K_a \cdot C_0)^{1/2}$

$$pH = -\log [H_3O^+] = -\log (K_a \cdot C_0)^{1/2} = -\frac{1}{2} \log K_a - \frac{1}{2} \log C_0 = \frac{1}{2} (pK_a - \log C_0)$$

Donc

$$pH = \frac{1}{2} (pK_a - \log C_0)$$

#### 4-5/ pH d'une monobase faible

Pour une base faible B, la protonation sera faible et de ce fait on a l'approximation :  $[BH^+] \ll [B] \Rightarrow C_0 = [B]$  et  $[BH^+] = [OH^-]$

$$K_b = \frac{[BH^+] \cdot [OH^-]}{[B]} = \frac{[OH^-]^2}{C_0} \Rightarrow \frac{1}{[OH^-]} = \left( \frac{K_a}{C_0 \cdot K_e} \right)^{\frac{1}{2}} \Rightarrow [H_3O^+] = \left( \frac{K_e \cdot K_a}{C_0} \right)^{1/2}$$

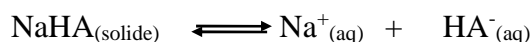
$$pH = -\log [H_3O^+] = -\frac{1}{2} (\log K_a \cdot K_e + \log C_0) = \frac{1}{2} (pK_a + pK_e + \log C_0)$$

D'où

$$pH = 7 + \frac{1}{2} (pK_a + \log C_0)$$

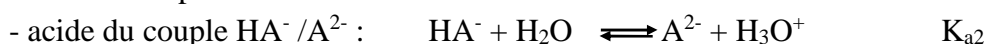
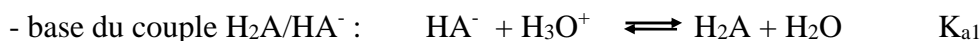
#### 4-6/ pH d'une solution d'ampholyte

Considérons une solution d'un sel NaHA de concentration C. La dissociation totale du sel dans l'eau s'écrit :



$HA^-$  est un ampholyte puisqu'il est l'acide du couple  $HA^-/A^{2-}$  et la base du couple  $H_2A/HA^-$ .

Deux réactions faisant intervenir  $HA^-$  se produisent :



$$\text{Le produit } K_{a1} \cdot K_{a2} \text{ s'écrit alors : } K_{a1} \cdot K_{a2} = [H_3O^+]^2 \Rightarrow K_{a1} \cdot K_{a2} = [H_3O^+]^2$$

D'où :

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

on constate que le pH est indépendant de C

#### Récapitulatif des différent pH calculés

Milieu prédominant	Expression du pH
Acide fort	$pH = -\log [H_3O^+] = -\log C_0$
Acide faible	$pH = \frac{1}{2} (pK_a - \log C_0)$
Base forte	$pH = 14 + \log C_0$
Base faible	$pH = 7 + \frac{1}{2} (pK_a + \log C_0)$
ampholyte	$pH = \frac{1}{2} (pK_{a1} + pK_{a2})$

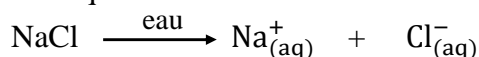
#### 4-7/ pH des solutions salines

##### 4-7-1/ pH d'une solution d'un sel d'acide fort et d'une base forte

Soit le sel NaCl résultant de l'acide fort HCl et de la base forte NaOH :



en solution aqueuse le sel se dissout totalement :



$\text{Cl}^-$  : base conjuguée faible de l'acide fort (HCl). Cet ion ( $\text{Cl}^-$ ) se comporte en spectateur, car il ne participe à aucun équilibre acido-basique.

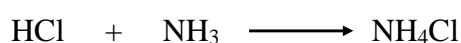
$\text{Na}^+$  : acide conjugué faible de la base forte (NaOH). Cet ion ( $\text{Na}^+$ ) a aussi un comportement de spectateur, du fait qu'il ne participe à aucun équilibre acido-basique.

Donc :

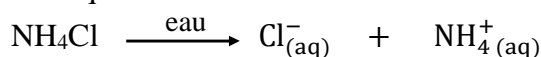
$$\text{pH}(\text{NaCl}) = \text{pH}(\text{eau pure}) = 7 \quad (\text{à } 25^\circ\text{C})$$

#### 4-7-2/ pH d'une solution d'un sel d'acide fort et d'une base faible

Soit le sel  $\text{NH}_4\text{Cl}$  résultant de l'acide fort HCl et de la base faible  $\text{NH}_3$  :



en solution aqueuse le sel se dissout totalement :



$\text{Cl}^-$  (ion spectateur) : base conjuguée faible de l'acide fort (HCl).

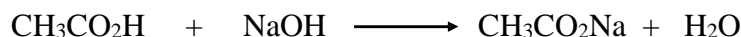
$\text{NH}_4^+$  : acide conjugué faible de la base faible ( $\text{NH}_3$ ).

$\Rightarrow \text{pH du sel} = \text{pH d'un acide faible en prenant } C_0 = [\text{NH}_4^+] \Rightarrow \text{pH}(\text{NH}_4\text{Cl}) = \text{pH}(\text{NH}_4^+)$

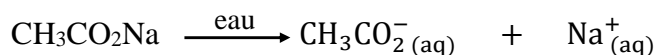
$$\text{pH}(\text{NH}_4\text{Cl}) = \text{pH}(\text{acide faible}) = \frac{1}{2}(\text{pK}_a - \log [\text{NH}_4^+]) \quad (\text{à } 25^\circ\text{C})$$

#### 4-7-3/ pH d'une solution d'un sel d'acide faible et d'une base forte

Soit le sel  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}$  résultant de l'acide faible  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$  et de la base forte NaOH :



en solution aqueuse le sel se dissout totalement :



$\text{CH}_3\text{CO}_2^-$  : base conjuguée faible de l'acide faible ( $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ )

$\text{Na}^+$  (ion spectateur) : acide conjugué faible de la base forte (NaOH).

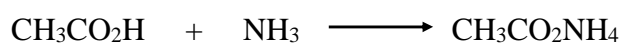
$\Rightarrow \text{pH du sel} = \text{pH d'une base faible, en prenant } C_0 = [\text{CH}_3\text{CO}_2^-]$

$\Rightarrow \text{pH}(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}) = \text{pH}(\text{CH}_3\text{CO}_2^-)$

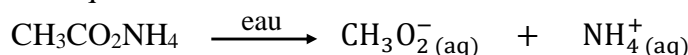
$$\text{pH}(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}) = \text{pH}(\text{base faible}) = 7 + \frac{1}{2}(\text{pK}_a + \log [\text{CH}_3\text{CO}_2^-]) \quad (\text{à } 25^\circ\text{C})$$

#### 4-7-4/ pH d'une solution d'un sel d'acide faible et d'une base faible

Soit le sel  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{NH}_4$  résultant de l'acide faible  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$  et de la base faible  $\text{NH}_3$  :



en solution aqueuse le sel se dissout totalement :



$\text{CH}_3\text{CO}_2^-$  : base conjuguée faible de l'acide faible ( $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ )

$\text{NH}_4^+$  : acide conjugué faible de la base faible ( $\text{NH}_3$ )

Ce mélange, acide faible base faible donne naissance à une solution soit faiblement acide soit faiblement basique  $\Rightarrow$  pH est indépendant de la concentration et de ce fait il coïncide avec le pH d'une solution ampholyte

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{pK}_{a1} + \text{pK}_{a2}) \quad (\text{à } 25^\circ\text{C})$$

$K_{a1}$  et  $K_{a2}$  sont les constantes d'acidité respective de la base et de l'acide conjugué.

## 5/ Solution tampon

Une solution tampon est définie comme un mélange d'un acide faible AH et de sa base conjuguée  $A^-$  dans des proportions égales ou voisines.

L'expression de la constante d'acidité  $K_a$  du couple  $HA/A^-$  est :

$$K_a = \frac{[A^-] \cdot [H_3O^+]}{[AH]} \Rightarrow [H_3O^+] = \frac{K_a \cdot [AH]}{[A^-]}$$

D'où

$$\text{pH} = \text{pK}_a - \log \frac{[HA]}{[A^-]} \Leftrightarrow \text{pH} = \text{pK}_a - \log \frac{[\text{acide}]}{[\text{base}]}$$

### Important et à retenir

☞ Une solution tampon peut être obtenue à partir d'un :

- acide faible AH + une base faible  $A^-$  (sel NaA)
- acide faible HA + base forte ( $OH^-$ , car il consomme  $HA \rightarrow A^-$ )
- base faible  $A^-$  (sel NaA) + acide fort ( $H_3O^+$ , car il consomme  $A^- \rightarrow HA$ )

☞ Les solutions tampon ont la propriété de minimiser les variations de pH provoquées par :

- une addition d'acide ou de base
- une addition de solvant (dilution)

## 5- Diagramme de prédominance

Une espèce X prédomine sur une espèce Y si  $[X] > [Y]$ .

Une espèce X est majoritaire devant une espèce Y si  $[X] \gg [Y]$  ; on fixe usuellement  $[X] \geq 10[Y]$ .

Un couple acide-base ( $AH/A^-$ ) est caractérisé par sa constante d'acidité :

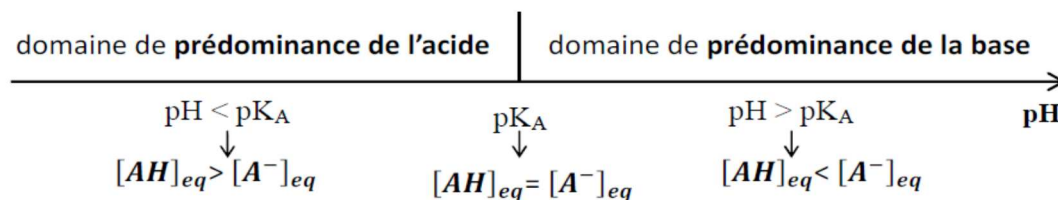
$$K_A(T) = \frac{[H_3O^+]_{eq} [A^-]_{eq}}{[AH]_{eq}} \quad \text{ou sous forme logarithmique} \quad \text{pH} = \text{pK}_A + \log \left( \frac{[A^-]_{eq}}{[AH]_{eq}} \right)$$

Si  $\text{pH} = \text{pK}_A$  :  $[AH]_{eq} = [A^-]_{eq}$

Si  $\text{pH} > \text{pK}_A$  :  $[AH]_{eq} < [A^-]_{eq}$  la base est l'espèce **prédominante**

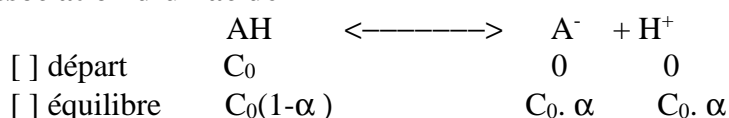
Si  $\text{pH} < \text{pK}_A$  :  $[AH]_{eq} > [A^-]_{eq}$  l'acide est l'espèce **prédominante**

On peut ainsi tracer un **diagramme de prédominance** :



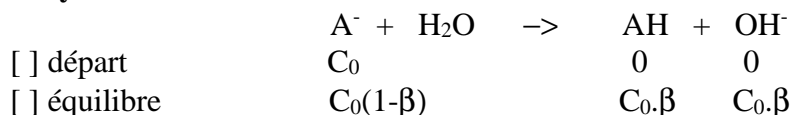
## Coefficient de dissociation ( $\alpha$ ), coefficient d'hydrolyse ( $\beta$ )

### Dissociation d'un acide AH



$\alpha$  représente la fraction de AH dissociée.  $K_a = C_0 \cdot \alpha^2 / (1-\alpha)$

### Hydrolyse d'une base $\text{A}^-$



### Composés forts, moyens, faibles, indifférents

	<i>Fort</i>	<i>Moyen</i>	<i>Faible</i>	<i>Indifférent</i>
<i>Acides</i>	$\alpha = 1$	$0,1 < \alpha < 1$	$\alpha < 0,1$	$\alpha = 0$
	$K_a \rightarrow \infty$	$K_a > 10^{-2}$	$K_a < 10^{-2}$	$K_a = 0$
<i>Bases</i>	$\beta = 1$	$0,1 < \beta < 1$	$\beta < 0,1$	$\beta = 0$
	$K_b \rightarrow \infty$	$K_b > 10^{-2}$	$K_b < 10^{-2}$	$K_b = 0$

### Remarques :

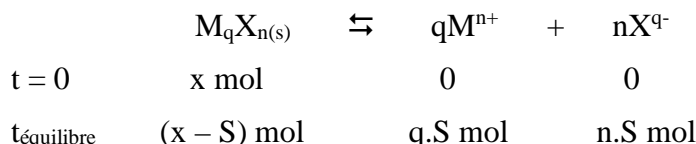
- 1- La force d'un acide et de sa base conjuguée varient en sens opposé
- 2- Si les composés ne sont **pas trop faibles** ou **pas trop dilués** alors **la dissociation de l'eau est négligeable**.  
 $[\text{H}^+] \cong [\text{H}^+]_{\text{acide}} = C_0 \cdot \alpha$  de même  $[\text{OH}^-] \cong [\text{OH}^-]_{\text{base}} = C_0 \cdot \beta$
- 3- Pour les composés faibles  $\alpha$  et  $\beta$  sont **petits devant 1**. De ce fait  $K_a \cong C_0 \cdot \alpha^2$  pour les acides et  $K_b \cong C_0 \cdot \beta^2$  pour les bases ou encore :  $\alpha \cong (K_a/C_0)^{1/2}$  pour les acides et  $\beta \cong (K_b/C_0)^{1/2}$  pour les bases.
- 4- Les hydroxydes alcalins sont des bases fortes (NaOH, KOH,...).
- 5- Les acides organiques sont faibles (ex :  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$ , ...)
- 6- HCl, HBr, HI,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$  sont des acides forts.

## II. Equilibre de solubilité

### 1- Définition

- La solubilité molaire notée « **S** » d'un solide ionique est définie comme la quantité maximale de ce solide qu'on peut dissoudre par litre de solution. Elle s'exprime en **mol.L<sup>-1</sup>**
- Le produit de solubilité (ou la constante de solubilité) noté « **K<sub>s</sub>** » d'un solide ionique correspond à la constante d'équilibre de la réaction de dissolution de ce solide.

Soit, dans le cas général, la réaction de dissolution suivante :



Cet équilibre est caractérisé par la constante d'équilibre :  $K_{eq} = \frac{[M^{n+}]^q \cdot [X^{q-}]^n}{[M_qX_n]_{(s)}}$

La concentration d'un solide étant une constante, essentiellement indépendante de la température et de la pression, on peut écrire :

$$K_{eq} \cdot [M_qX_n]_{(s)} = [M^{n+}]^q \cdot [X^{q-}]^n = \text{constante}$$

Cette constante est nommée **produit de solubilité**, représentée par le symbole **K<sub>s</sub>**

Par ailleurs, les concentrations molaires des ions s'écrivent :  $[M^{n+}] = q.S$  et  $[X^{q-}] = n.S$

le produit de solubilité s'écrit alors : **K<sub>s</sub> = (q.S)<sup>q</sup> . (n.S)<sup>n</sup>**

le K<sub>s</sub> ainsi exprimé permet de calculer la solubilité **S**. Celle-ci est égale à la molarité de la partie dissoute du corps pur.

On obtient :

$$S^{n+q} = \frac{K_s}{q^q \cdot n^n}$$

### Important et à retenir :

☞ K<sub>s</sub> est une constante sans dimension pour une température donnée. Si cette dernière varie, alors la valeur de K<sub>s</sub> change. Entre autre, K<sub>s</sub> ne dépend pas de l'origine des ions présents dans la solution.

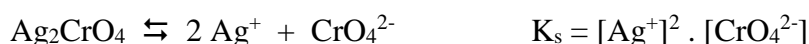
☞ Les produits de solubilité ont des valeurs faibles, souvent exprimées sous la forme 10<sup>-X</sup>, ce qui justifie l'emploi fréquent du pK<sub>s</sub> = - log K<sub>s</sub>

Exemple :

- Sachant que le produit de solubilité de Ag<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> est égal à 2,6.10<sup>-12</sup> à 25°C, calculer sa solubilité « S » en mol.L<sup>-1</sup>

### Procédures à suivre :

- a) Ecrire la réaction d'équilibre et l'expression de K<sub>s</sub> :



- b) Exprimer K<sub>s</sub> en fonction de la solubilité du solide :



c) Calculer la valeur de « S » à partir de  $K_s$

$$S = \sqrt[3]{\frac{K_s}{4}} = \sqrt[3]{\frac{2,6 \cdot 10^{-12}}{4}} = 8,66 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$$

- Solubilité de AgCl est  $1,815 \cdot 10^{-4}$  g/100mL à 25°C. Calculer le produit de solubilité «  $K_s$  » de la solution.

Étapes à suivre :

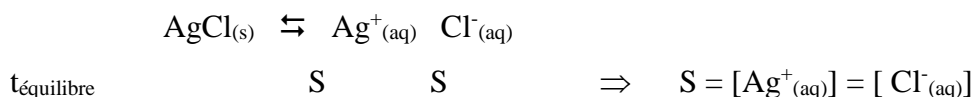
- écrire l'équation d'équilibre :  $\text{AgCl}_{(s)} \rightleftharpoons \text{Ag}^+_{(aq)} + \text{Cl}^-_{(aq)}$
- Transformer les unités de la solubilité en  $\text{mol.L}^{-1}$ , l'unité de concentration utilisée, par convention, dans les expressions des produits de solubilité.

$$S = 1,815 \cdot 10^{-4} \text{ g/100 mL} = 1,815 \cdot 10^{-3} \text{ g.L}^{-1} ; M(\text{AgCl}) = 143,5 \text{ g.mol}^{-1}$$

$$\Rightarrow S = 1,26 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$$

- Ecrire l'expression du  $K_s$  de l'équation d'équilibre :  $K_s = [\text{Ag}^+_{(aq)}] \cdot [\text{Cl}^-_{(aq)}]$

- trouver les valeurs de  $[\text{Ag}^+_{(aq)}]$  et  $[\text{Cl}^-_{(aq)}]$ , et calculer la valeur de  $K_s$



$$\Rightarrow K_s = [\text{Ag}^+_{(aq)}] \cdot [\text{Cl}^-_{(aq)}] = S \cdot S = S^2 = (1,26 \cdot 10^{-5})^2 = 1,59 \cdot 10^{-10}$$

## 2- Précipitation et non précipitation d'un composé ionique peu soluble

Considérant une solution de concentration  $C_i$  en ions métalliques  $M^{n+}$ , à laquelle on ajoute, progressivement, l'anion  $X^{q-}$ . Dans ce cas on peut distinguer deux situations :

☞ la solution reste limpide ; il n'y a donc pas de précipité  $\Rightarrow$  la solution n'est pas saturée. Donc la condition de non précipitation est :  $[M^{n+}]^q \cdot [X^{q-}]^n < K_s$

☞ la solution est saturée ; il y a formation d'un précipité. Donc la condition de précipitation est :  $[M^{n+}]^q \cdot [X^{q-}]^n > K_s$

A noter, que dans ces deux cas le produit  $[M^{n+}]^q \cdot [X^{q-}]^n$  est désigné par le terme de **produit ionique** noté «  **$P_i$**  » : produit des concentrations molaires des ions en solution d'un composé peu soluble.

### En conclusion

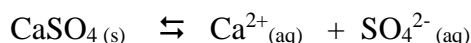
- ☞ si  $P_i < K_s \Rightarrow$  pas de précipitation
- ☞ si  $P_i > K_s \Rightarrow$  existante de précipitation
- ☞ si  $P_i = K_s \Rightarrow$  limite de précipitation (apparition du précipité)

## 3- Facteurs influençant la solubilité

**3-1 Effet de l'ion commun :** Dans certains cas il arrive de calculer la solubilité d'une solution contenant déjà un des ions qui composent le solide.

Exemple :

Soit la solution saturée de sulfate de calcium dans l'eau pure ( $pK_s = 4,6$ ) :



$$S = [\text{Ca}^{2+}_{(aq)}] = [\text{SO}_4^{2-}_{(aq)}]$$

$$K_s = [\text{Ca}^{2+}_{(\text{aq})}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}_{(\text{aq})}] \Rightarrow S = \sqrt{K_s} = (2,5 \cdot 10^{-5})^{1/2} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

On ajoute à cette solution 0,2 M de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , dans ce cas on peut négliger la concentration des ions  $\text{SO}_4^{2-}$  provenant de la dissolution de  $\text{CaSO}_4$  (s) dans l'eau pure et poser :  $[\text{SO}_4^{2-}_{(\text{aq})}] \approx 0,2 \text{ M}$

La nouvelle solubilité du sulfate de calcium devient alors :

$$S = [\text{Ca}^{2+}_{(\text{aq})}] = K_s / [\text{SO}_4^{2-}_{(\text{aq})}] = 2,5 \cdot 10^{-5} / 0,2 = 1,25 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

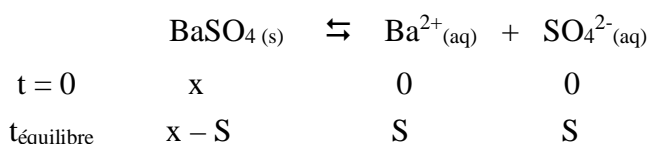
On conclut de ce résultat que la molarité des ions  $[\text{SO}_4^{2-}_{(\text{aq})}]$  donc la solubilité  $S$  du sulfate de calcium, ne peut pas dépasser  $1,25 \cdot 10^{-4}$ . C'est environ  $10^{-3}$  fois moins que sa solubilité dans l'eau pure. Donc l'équilibre est déplacé dans le sens de formation du précipité.

.... **3-2 Effet du pH de la solution** : Ce cas se manifeste si un des ions libérés par le solide, au cours de la dissolution, réagit avec les ions  $\text{H}^+$  (ou  $\text{OH}^-$ ).

En règle générale, la résolution des problèmes relatifs à l'effet du pH sur la solubilité d'un solide ionique repose sur les étapes suivantes exprimées via l'exemple suivant :

☞ Comment évolue la solubilité du sulfate de baryum ( $\text{BaSO}_4$ ) dans une solution d'acide chlorhydrique  $\text{HCl}$ .  $K_s (\text{BaSO}_4) = 10^{-10}$

1/ Ecriture de la réaction de solubilisation :



$$K_s = [\text{Ba}^+]^2 \cdot [\text{SO}_4^{2-}] = S^2 \Rightarrow S = 10^{-5} \text{ M}$$

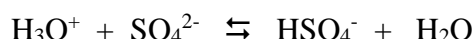
2/  $\text{BaSO}_4$  dans  $\text{HCl}$  : Identification de l'ion participant à l'équilibre de protonation

Les principales espèces chimiques, présentes en solution à l'équilibre, sont  $\text{Ba}^{2+}$  ;  $\text{SO}_4^{2-}$  ;  $\text{H}_3\text{O}^+$  et  $\text{Cl}^-$ .

Les deux derniers ions proviennent de la réaction :  $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$

Sans oublier l'auto-protonation de l'eau :  $2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$

Ainsi, le milieu se trouve enrichi avec les ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  qui vont régir avec les ions  $\text{SO}_4^{2-}$  (base faible). Donc on aura la réaction suivante :



3/ Application du principe de Le Chatelier à la réaction de solubilisation

La consommation des ions  $\text{SO}_4^{2-}$  dans un équilibre supplémentaire induit une perturbation de l'équilibre de solubilisation. Cette perturbation est concentrée par le déplacement de l'équilibre dans le sens de la production des ions  $\text{SO}_4^{2-}$ . On en déduit que le solide ionique,  $\text{BaSO}_4$  (s), se dissout davantage. En d'autres termes, la solubilité du solide ionique est augmentée dans le milieu  $\text{HCl}$ .

**3-3 Effet de la complexation** : L'augmentation de la solubilité d'un composé peu soluble est due au déplacement de l'équilibre vers la droite (principe de Le Châtelier). Une des raisons conduisant à ce déplacement est liée à l'existence d'un ion commun dans la solution. La réaction de complexation est, elle aussi capable de produire le même effet.

Considérons un sel MB peu soluble mis en présence d'un ligand noté L. Deux équilibres sont en compétition :

1- la solubilisation du sel MB décrit par la constante de solubilité  $K_s$



$$S = [Mn^{+}] = [B^{n-}] = \sqrt[n]{K_s}$$

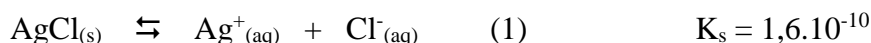
2- la formation d'un complexe  $ML_n$ , décrit par la constante de complexation noté  $K_f$  (ou  $\beta_n$ )

On définit un complexe comme un édifice polyatomique, constitué d'un atome ou d'un cation métallique central (M) entourés de molécules ou ions appelés ligands (L : une base de Lewis neutre ou chargé négativement). A retenir que plus  $K_f$  est grand plus le complexe est stable

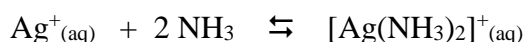


Exemple :

Soit une solution saturée de AgCl à l'équilibre :



En présence d'ammoniac  $NH_3$ , les quelques ions  $Ag^{+}_{(aq)}$  existant dans la solution saturée se combinent avec  $NH_3$  et forment ainsi un complexe :



Dont l'expression de la constante de complexation est  $K_f = \frac{[Ag(NH_3)_2]^{+}}{[Ag^{+}].[NH_3]^2}$

L'addition de  $NH_3$  conduit au remplacement des molécules d'eau qui hydratent l'ion  $Ag^{+}_{(aq)}$  par des molécules de  $NH_3$ . Ainsi, la réaction (1) est donc fortement déplacée vers la droite, ce qui entraîne une diminution de la concentration en ions  $Ag^{+}$  ce qui implique une augmentation de la solubilité de  $AgCl_{(s)}$ . En conclusion la complexation augmente la solubilité d'un composé peu soluble en la présence d'un ligand.

**3-3 Effet de la température :** Dans la plupart des cas, la solubilité d'un composé est fonction de la température. Le fait de dissoudre quotidiennement des substances, le sucre par exemple, peut nous inciter à penser que la solubilité augmente toujours avec la température.

La solubilité étant fonction du produit de solubilité  $K_s$  qui lui dépend de la température selon la loi de Van t'Hoff :

$$\frac{d \ln K_s}{dT} = \frac{\Delta H_d}{RT^2}$$

$\Delta H_d$  : enthalpie standard de dissolution du composé ionique que l'on considère indépendant de la température

C'est le signe de l'enthalpie standard de dissolution qui déterminera le sens d'évolution de la solubilité S avec la température T :

- ☞ si  $\Delta H_d < 0$  (dissolution endothermique)  $\Rightarrow K_s$  et S augmentent quand T augmente.
- ☞ si  $\Delta H_d > 0$  (dissolution exothermique)  $\Rightarrow K_s$  et S diminuent quand T augmente

### III. Equilibres oxydo-réduction

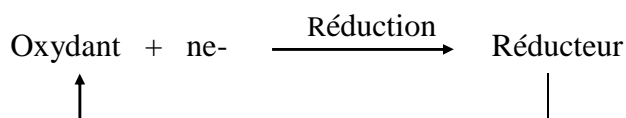
#### 1- Définition

Les réactions « **redox** » sont des échanges d'électrons entre des anions, des cations ou des molécules neutres. Elles se produisent :

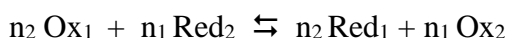
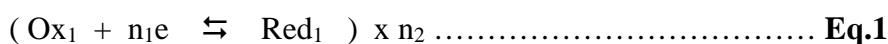
- ✓ en phase liquide (eau ou autre solvant)
- ✓ en phase gazeuse (réactions photochimiques)
- ✓ en phase solide (rarement)

A retenir : - qu'un **donneur d'électrons** est un **réducteur**  
 - qu'un **accepteur d'électrons** est un **oxydant**  
 - une **oxydation** est une **perte d'électrons**  
 - une **réduction** est un **gain d'électrons**

Les réactions redox sont des réactions lentes et à tout réducteur (Red) correspond un oxydant (Ox). L'association Red-Ox forme un **couple redox** noté **Red/Ox**



Une réaction redox se produit toujours entre deux couples redox. La forme réduite du 1<sup>er</sup> (Red<sub>1</sub>) cède des électrons à la forme oxydée de l'autre couple (Ox<sub>2</sub>)



**L'Eq.1** : gain d'électrons correspond à la demi-réaction de réduction

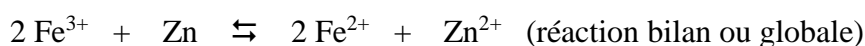
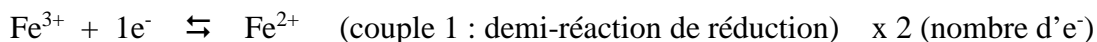
**L'Eq.2** : perte d'électrons correspond à la demi-réaction d'oxydation

La réaction englobant à la fois les deux demi-réactions conduit la réaction **d'oxydoréduction globale**.

**NB/** Le nombre d'électron(s) cédé(s) par la forme réduite d'un couple est nécessairement égal au nombre d'électron(s) capté(s) par la forme oxydée de l'autre couple.

Exemple :

Oxydation du zinc par le fer ; les couples redox mis en jeu sont : Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup> et Zn<sup>2+</sup>/Zn



Dans le sens 1, l'oxydant est Fe<sup>3+</sup> et il oxyde le métal en ion Zn<sup>2+</sup>. Il est réduit en Fe<sup>2+</sup> (ion ferreux)

Dans le sens 2, l'oxydant est Zn<sup>2+</sup> oxyde Fe<sup>2+</sup> en Fe<sup>3+</sup> (ion ferrique) et est réduit en zinc (métal)

#### 2- Nombre d'oxydation

Le nombre d'oxydation « **n.o** » (ou états d'oxydation ou degré d'oxydation) d'un atome est la charge électrique entière, positive, négative ou nulle, que cet atome prend ou tend à prendre, au sein d'une molécule. Il est conventionnellement écrit en chiffres romains. Pour chaque atome, c'est la somme des charges électriques que l'atome acquiert dans chaque liaison ou il intervient, la charge négative

étant attribuée à l'atome le plus électronégatif et la charge positive étant attribuée à l'atome le plus électropositif. Les règles pratiques que l'on utilise pour calculer le « n.o » des atomes sont :

- le **n.o** d'un atome constitutif d'un corps simple est toujours égal à zéro ( $\text{n.o}(\text{Na}) = 0$  ;  $\text{n.o}(\text{H}_2) = 0$ )
- le **n.o** d'un ion est égal à sa charge ( $\text{n.o}(\text{Fe}^{2+}) = +\text{II}$  ;  $\text{n.o}(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) = -\text{II}$ )
- le **n.o** de l'hydrogène = +I, sauf pour les hydrures ( $\text{LiH}$  ;  $\text{NaH}$  ;  $\text{KH}$  ; ...) = -I
- le **n.o** de l'oxygène = -II, sauf pour les peroxydes ( $\text{H}_2\text{O}_2$  ;  $\text{K}_2\text{O}_2$  ;  $\text{Na}_2\text{O}_2$  ; ...) = -I
- la somme algébrique des **n.o** des atomes constitutifs d'une molécule est égale à la charge globale de cette dernière

Exemple :  $\text{n.o}(\text{Cl})$  dans  $\text{HClO}_4$   $1 + x + 4.(-2) = 0 \Rightarrow x = +7$

$\text{n.o}(\text{Mn})$  dans  $\text{MnO}_4^-$   $x + 4.(-2) = -1 \Rightarrow x = +7$

$\text{n.o}(\text{Cr})$  dans  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$   $2x + 7.(-2) = -2 \Rightarrow x = +6$

### Important et à retenir

Les nombres d'oxydation permettent de repérer les réactions redox qui s'accompagnent nécessairement de la variation du nombre d'oxydation de deux éléments, de sorte que :

- un oxydant est un élément dont le **n.o** peut diminuer
- un réducteur est un élément dont le **n.o** peut augmenter
- l'oxydation d'un élément s'accompagne de l'augmentation de son **n.o**
- la réduction d'un élément s'accompagne de la diminution de son **n.o**

☞ **Cas particuliers de réactions redox : la dismutation** c'est un cas rencontré dans certaines réactions d'oxydoréduction durant lesquelles une même espèce joue à la fois le rôle d'oxydant et de réducteur. C'est le cas lorsqu'un élément initialement présent à un seul degré d'oxydation se trouve, après réaction, sous plus de deux degrés d'oxydation différents.

Exemple :



$\text{n.o}$  de Cl :      0                              -I                      +V

La réaction montre qu'un atome de chlore ( $\text{n.o} = 0$ ) est réduit en ion chlorure ( $\text{n.o} = -\text{I}$ ) et qu'un autre atome de chlore est oxydé en ion chlorate ( $\text{n.o} = +\text{V}$ )

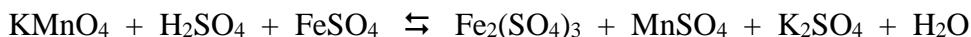
### 3- Equilibrage d'une réaction redox

Le nombre d'oxydation se révèle très important pour l'identification sans erreur de la forme oxydée et de la forme réduite d'un couple redox.

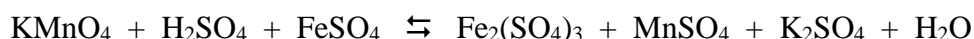
Les règles à respecter pour équilibrer une réaction redox sont :

- Identifier les formes Ox et Red en utilisant le **n.o**
- Ecrire les demi-réactions redox (réactions d'échange d'électrons) et indiquer les couples Ox/Red
- Egaler le nombre d'électrons échangés (équilibrer les demi-réactions)
- Ecrire l'équation bilan équilibrée (additionner les demi-réactions)
- Respecter le bilan de charge (E.N) : utiliser  $\text{H}^+$  en milieu acide et  $\text{OH}^-$  en milieu basique
- Respecter le bilan de matière (C.M) : conservation de H et O par addition de  $\text{H}_2\text{O}$

Exemple :



✓ Identification des couples et les éléments dont le n.o change lors de la réaction



n.o :     Mn = +VII                      Fe = +II              Fe = +III              Mg = +II

✓ Ecrire les demi-réactions redox, les couples redox, égaliser le nombre d'électrons et noter la réaction bilan

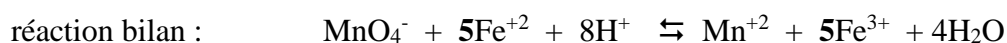
Couples redox

Fe subit une réaction d'oxydation :  $\text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + 1\text{e}^-$                        $\times 5$

$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$

$\text{MnO}_4^-$  subit une réaction de réduction :  $\text{MnO}_4^- + 5\text{e}^- + 8\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Mn}^{+2} + 4\text{H}_2\text{O}$

$\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{+2}$



✓ Porter les *coefficients stœchiométriques* (prendre un multiple si nécessaire) de l'équation bilan pour l'ion permanganate et le fer dans l'équation principale pour équilibrer le reste des éléments

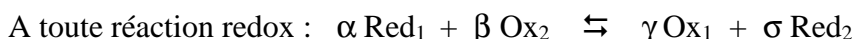


#### 4- Notion de potentiel d'oxydo-réduction ou potentiel redox

##### 4-1 Définition du potentiel redox

Le potentiel d'oxydo-réduction, ou potentiel redox, est une grandeur empirique exprimée en volt (V) et notée E. Cette mesure est appliquée aux couples d'oxydo-réductions pour prévoir la réactivité des espèces chimiques entre elles. Par convention, le potentiel standard (ou normal) E° est mesuré par rapport à une Electrode Normale à Hydrogène (ENH), c'est-à-dire au couple eau/hydrogène ( $\text{H}^+/\text{H}_2$ ), de potentiel nul.

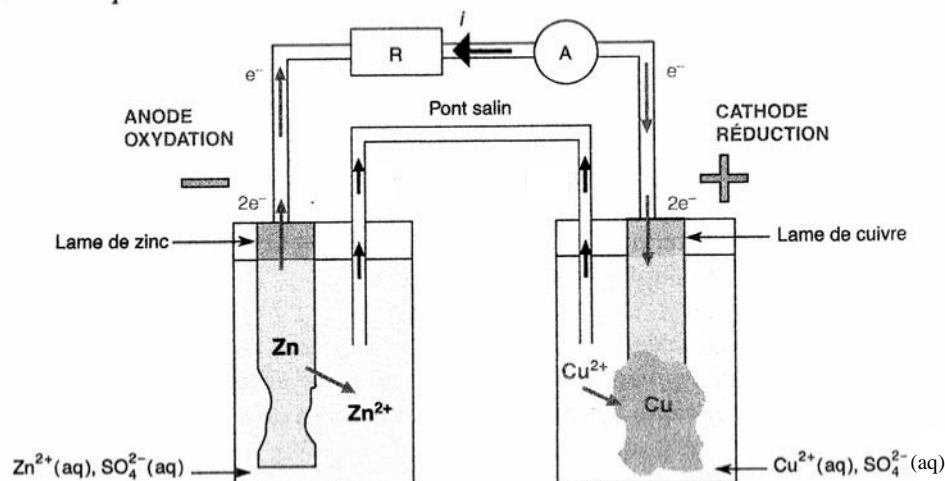
##### 4-2 Mesure du potentiel redox



on peut associer une « pile équivalente » qu'elle soit ou non réalisable en pratique. Expérimentalement la mesure d'un potentiel redox se fait à l'aide de deux demi-piles. Ces dernières sont constituées chacune d'un soluté et d'une électrode, les solutés sont reliés entre eux par un pont salin qui leur permet d'échanger des ions, et les électrodes sont reliés entre elles par un circuit électrique sur le quel est placé un voltmètre. Les deux demi-piles, une fois reliées, forment une [pile électrique](#) fournissant un [courant continu](#), alimenté par les réactions chimiques qui ont lieu spontanément aux électrodes dès lors qu'est formée la pile. La mesure de la [force électromotrice](#) (exprimée en Volt) correspond au potentiel d'oxydo-réduction.

🔗 **Réalisation d'une pile : La pile Daniell** : Comme le montre le schéma ci-dessous, un pont salin relie une solution de sulfate de cuivre ( $\text{CuSO}_4$ ) dans la quelle plonge une plaque de cuivre à une solution de sulfate de zinc ( $\text{ZnSO}_4$ ) dans laquelle plonge une plaque de zinc.

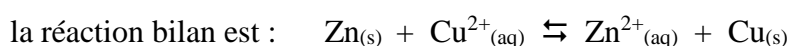
Schéma de la pile Daniell



En reliant les deux plaques par un fil électrique, on remarque le passage d'un courant électrique de la lame de cuivre vers la lame de zinc. D'autre part, on constate que la plaque de zinc se désagrège et la lame de cuivre se couvre d'un dépôt de rouge caractéristique du cuivre métallique. Ce phénomène s'explique par le fait que des électrons sont libérés au niveau de la lame de zinc et arrivent par la suite à la lame de cuivre où ils sont consommés à l'interface métal-solution par des ions de cuivre ( $\text{Cu}^{2+}$ ).

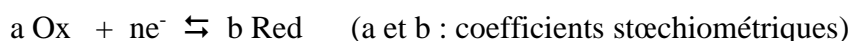
Ainsi :

- la lame de zinc est le siège d'une **oxydation** :  $\text{Zn}_{(s)} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+}_{(aq)} + 2e^- \Rightarrow$  c'est **anode**
- la lame de cuivre est le siège d'une **réduction** :  $\text{Cu}^{2+}_{(aq)} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Cu}_{(s)} \Rightarrow$  c'est la **cathode**



Le potentiel de la pile correspond à la différence de potentiel entre les deux compartiments, celui de droite (la cathode) moins celui de gauche (l'anode)  $E_{\text{pile}} = E_{\text{cathode}} - E_{\text{anode}}$ . A noter, que le potentiel est toujours positif et que l'ENH est égal à zéro ( $E_{\text{H}_2} = 0$  Volt).

Le potentiel redox (pour un couple redox) est donné par **la loi de Nernst** :



$$E_{\text{Ox/Red}} = E^0_{\text{Ox/Red}} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Produits}]^a}{[\text{Réactifs}]^b} = E^0_{\text{Ox/Red}} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Red}]^a}{[\text{Ox}]^b}$$

$n$  : nombre d'électrons échangés

$E_0$  : Potentiel standard ( $1 \text{ mol.L}^{-1}$  ;  $1 \text{ atm}$ )

$R$  : constante des gaz parfaits =  $8,31 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

$F$  : constante de Faraday =  $96500 \text{ C}$

$T$  : Température (K)

Par ailleurs, cette équation est le plus souvent utilisée à  $25^\circ\text{C}$ , et à cette température on obtient  $RT/F \ln \approx 0,059 \log \approx 0,06 \log$  car ( $\ln x = 2,3 \log x$ )

$$E_{\text{Ox/Red}} = E^0_{\text{Ox/Red}} + \frac{0,06}{n} \log \frac{[\text{Ox}]^a}{[\text{Red}]^b}$$

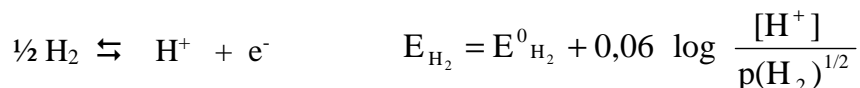
**NB/** Dans le cas du potentiel redox de la pile, c'est-à-dire équation bilan, l'équation de Nernst s'écrit:

Exemple :  $a \text{ Ox}_1 + b \text{ Red}_2 \rightleftharpoons c \text{ Red}_1 + d \text{ Ox}_2$

$$E_{\text{Ox/Red}} = \Delta E^0 + \frac{0,06}{n} \log \frac{[\text{Ox}_1]^a \cdot [\text{Red}_2]^b}{[\text{Red}_1]^c \cdot [\text{Ox}_2]^d}$$

Avec :  $\Delta E^0_{\text{pile}} = E^0_{(\text{Ox/Red}) \text{ cathode}} - E^0_{(\text{Ox/Red}) \text{ anode}}$

☞ **Potentiel de référence : l'électrode d'hydrogène**

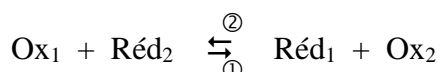


Avec  $P(\text{H}_2) = 1 \text{ atm}$  et  $[\text{H}^+] = 1 \text{ M}$  on aura :  $E_{\text{H}_2} = E^0_{\text{H}_2} = 0 \text{ Volte}$

## 5- Prédiction du sens d'évolution spontanée d'un système redox

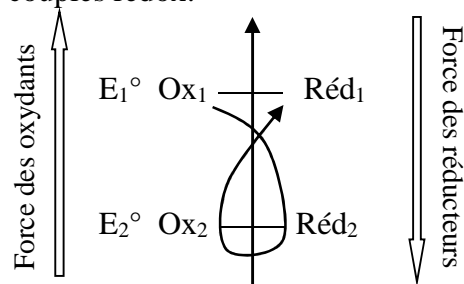
Afin de prévoir le sens d'évolution spontanée d'une réaction d'oxydo-réduction, il est nécessaire de comparer les potentiels associés aux deux couples redox. Ils sont classés par ordre croissant, plus le potentiel est élevé plus la forme oxydée a tendance à accepter les électrons. **En pratique on utilise la règle du gamma.**

Considérons les deux couples  $\text{Ox}_1/\text{Red}_1$  et  $\text{Ox}_2/\text{Red}_2$ , de potentiel standard respectif  $E_1^0$  et  $E_2^0$  de la réaction globale :



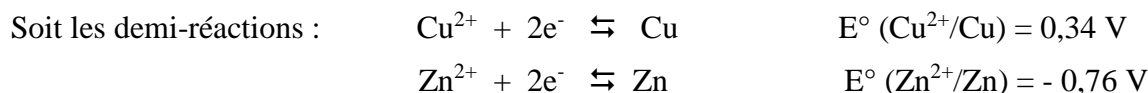
- si  $E_1^0 > E_2^0$  la réaction est favorisée dans le sens  $\textcircled{1} \Rightarrow \text{Ox}_1$  est meilleur oxydant que  $\text{Ox}_2$  puisqu'il réussit à lui prendre des électrons dans la compétition des deux couples redox.

Par ailleurs, en utilisant la règle du dit gamma, il est possible de prévoir le sens de la réaction redox. En plaçant les couples sur une échelle par potentiel décroissant, l'oxydant le plus fort (ici  $\text{Ox}_1$ ) réagira avec le réducteur le plus fort (ici  $\text{Red}_2$ ) placé en dessous, pour donner  $\text{Red}_1$  et  $\text{Ox}_2$



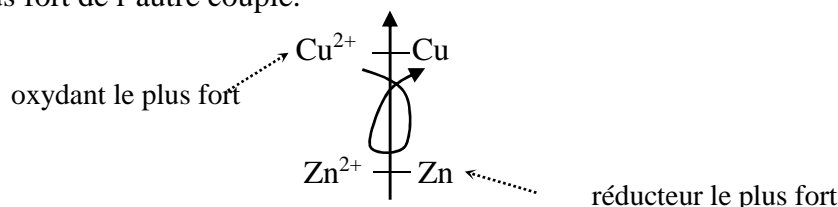
- si  $E_1^0 = E_2^0 \Rightarrow$  le système est à l'équilibre et il n'y a pas d'évolution du système.

Exemple :



La classification des couples redox par leur potentiel standard via la règle gamma permet de prévoir quelle réaction est possible. Elle peut se produire uniquement entre l'oxydant le plus fort d'un couple avec le réducteur le plus fort de l'autre couple.

Donc :



Ainsi, seule une réaction entre  $\text{Cu}^{2+}$  et Zn est possible :  $\text{Cu}^{2+} + \text{Zn} \rightleftharpoons \text{Cu} + \text{Zn}^{2+}$

## 6- Influence de quelques facteurs sur le potentiel redox

**6-1 Influence du pH** : Certains oxydants et leurs réducteurs associés peuvent échanger des protons en même temps qu'ils échangent des électrons. Dans ce cas, le pH de la solution intervient dans l'expression du potentiel redox d'électrode.

Soit l'équation générale :  $\text{Ox}_1 + x \text{H}_3\text{O}^+ + n\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Red}_1 + y \text{H}_2\text{O}$

L'équation de Nernst s'écrit alors :

$$E = E^0 + \frac{0,06}{n} \log \frac{[\text{Ox}_1] \cdot [\text{H}^+]^x}{[\text{Red}_1]}$$

$$E = E^0 + \frac{0,06}{n} \log [\text{H}^+]^x + \frac{0,06}{n} \log \frac{[\text{Ox}_1]}{[\text{Red}_1]}$$

$$E = E^0 - \frac{0,06}{n} x \text{pH} + \frac{0,06}{n} \log \frac{[\text{Ox}_1]}{[\text{Red}_1]} = E^{0'} + \frac{0,06}{n} \log \frac{[\text{Ox}_1]}{[\text{Red}_1]}$$

le terme  $E^{0'} = E^0 - 0,06 \frac{x}{n} \cdot \text{pH}$  est appelé **potentiel standard apparent** ; il traduit la variation de E avec le pH lorsque les formes oxydées et réduites du couple sont dans leur état standard.

Ainsi, le pH influence le potentiel d'équilibre d'un couple redox et permet de définir des diagrammes de prédominance. De sorte que si :

- $E = E^{0'} \Rightarrow \frac{[\text{Ox}_1]}{[\text{Red}_1]} = 1$  ;  $[\text{Ox}_1] = [\text{Red}_1]$
- $E > E^{0'} \Rightarrow \frac{[\text{Ox}_1]}{[\text{Red}_1]} > 1$  ; l'oxydant est prédominant
- $E < E^{0'} \Rightarrow \frac{[\text{Ox}_1]}{[\text{Red}_1]} < 1$  ; le réducteur est prédominant

Donc, si le **pH augmente**  $\Rightarrow E^{0'}$  **diminue**, le pouvoir de l'oxydant diminue et le pouvoir du réducteur augmente.

**6-2 Influence de la précipitation** : La précipitation de l'une des espèces du couple redox, voir des deux, est aussi un moyen de modifier les concentrations de ces espèces donc de modifier l'équilibre d'oxydoréduction auquel elles participent. L'exemple classique, qui figure dans tous les ouvrages, concerne la précipitation du chlorure d'argent.

Les réactions qui rentrent en jeu sont :

- la demi-réaction :  $\text{Ag}^+_{(\text{aq})} + 1 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag}_{(\text{s})}$   $E^0_{(\text{Ag}^+/\text{Ag})} = 0,8 \text{ V}$
- la demi-réaction :  $\text{AgCl}_{(\text{s})} + 1 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag}_{(\text{s})} + \text{Cl}^-_{(\text{aq})}$
- la solubilité :  $\text{AgCl} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{Cl}^-$   $\text{pKs} = -\log \text{Ks} = 9,75$

NB/ On considère les couples redox  $\text{Ag}^+/\text{Ag}$  et  $\text{AgCl}/\text{Ag}$  des deux demi-réactions

**6-3 Influence de la complexation** : Une autre façon de modifier la concentration d'une espèce, qu'elle soit oxydante ou réductrice, consiste à introduire une espèce complexante dans le milieu.

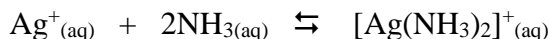
Exemple, l'action du ligand ammoniac  $\text{NH}_3$  sur des ions tel que  $\text{Ag}^+$  (formation du complexe  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ ).

Considérant la demi-réaction redox :  $\text{Ag}^+_{(\text{aq})} + 1 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag}_{(\text{s})}$  avec  $E^\circ_{(\text{Ag}^+/\text{Ag})} = 0,8 \text{ V}$

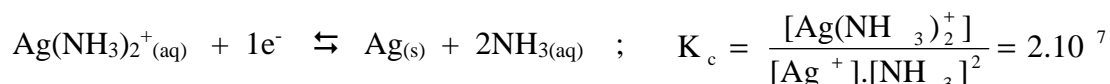
Le potentiel redox s'écrit :

$$E = E^\circ_{(\text{Ag}^+/\text{Ag})} + \frac{0,06}{1} \log \frac{[\text{Ag}^+]}{[\text{Ag}]_{(\text{s})}} ; [\text{Ag}]_{(\text{s})} = 1$$

L'addition de  $\text{NH}_3$  (ligand) entraîne une consommation des ions  $\text{Ag}^+$ , oxydant du couple, par la réaction de complexation quantitative d'équation :



Ainsi, la concentration en  $\text{Ag}^+$  diminue en même temps que le potentiel  $E \Leftrightarrow$  le pouvoir oxydant de  $\text{Ag}^+$  diminue. Dans ces conditions, on peut travailler avec le couple  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+/\text{Ag}$  de la demi-réaction :



Dans ce cas, la relation de Nernst s'écrit :

$$E = E^\circ_{(\text{Ag}^+/\text{Ag})} + 0,06 \log [\text{Ag}^+] = E^\circ_{(\text{Ag}^+/\text{Ag})} + 0,06 \log \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{K_c.[\text{NH}_3]^2}$$

$$E = E^\circ_{(\text{Ag}^+/\text{Ag})} - 0,06 \log K_c + 0,06 \log \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{NH}_3]^2}$$

on pose  $E^{\bullet\bullet}(\text{Ag}^+/\text{Ag}) \equiv E^{\bullet}(\text{Ag}^+(\text{NH}_3)_2^+/\text{Ag}) = E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) - 0,06 \log K_c$  qui correspond au **potentiel de référence apparent** du couple  $\text{Ag}^+/\text{Ag}$  en présence du ligand  $\text{NH}_3$  et il correspond au couple  $(\text{Ag}^+(\text{NH}_3)_2^+/\text{Ag})$

Donc :

$$E^\circ(\text{Ag}^+(\text{NH}_3)_2^+/\text{Ag}) = 0,8 - 0,06 \log 2.10^7 = 0,36 \text{ V}$$

Il en résulte que le potentiel de référence  $E^\circ$  (0,8 V à 0,36 V) diminue lorsque les ions  $\text{Ag}^+$  sont complexés par le ligand  $\text{NH}_3$