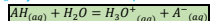


**Définition d'une base, d'un acide et du pH :**

Un acide, noté AH, est une espèce susceptible de libérer un proton H<sup>+</sup> (en solution aqueuse ce proton forme l'ion hydronium H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>). Ainsi dans l'eau, on observe la dissociation :



On définit le pH afin d'apprécier la dissociation d'un acide ou d'une base dans l'eau et ainsi mesurer la concentration en ion hydronium [H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>] :

$$pH = -\log[H_3O^+] \text{ soit } [H_3O^+] = 10^{-pH}$$

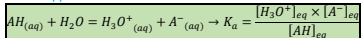
Une base, notée B, est une espèce susceptible de capter un proton H<sup>+</sup>. La réaction de dissociation de la base sur l'eau est :



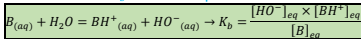
On définit aussi le pOH :  $pOH = -\log[HO^-]$  soit  $[HO^-] = 10^{-pOH}$

**Couple acide/base et constante d'acidité :**

La situation d'équilibre conduit à la présence simultanée d'un acide AH et de sa base conjuguée A<sup>-</sup> formant un couple acide-base AH/A<sup>-</sup>. A ce couple est associée une constante de réaction K<sub>a</sub> de dissociation dans l'eau appelée constante d'acidité.



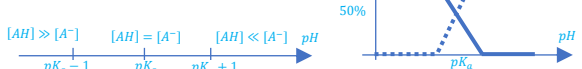
On définit également une constante K<sub>b</sub> de réaction pour la dissociation de la base dans l'eau :



**Diagramme de prédominance (mono-acide)**

On définit  $pKa = -\log(K_a) \leftrightarrow K_a = 10^{-pKa}$

$$K_a = \frac{[H_3O^+]_{eq} [A^-]_{eq}}{[AH]_{eq}} \rightarrow pH = pKa + \log\left(\frac{[A^-]_{eq}}{[AH]_{eq}}\right)$$



	AH + H <sub>2</sub> O = A <sup>-</sup> + H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	
EI	C <sub>0</sub>	Excès
EF	C <sub>0</sub> - h	excès

Si C<sub>0</sub> >> h c'est-à-dire si [AH] >> [A<sup>-</sup>] alors :  $K_a \approx \frac{h^2}{C_0}$   
 $pH \approx \frac{1}{2}(pKa - \log(C_0))$   
 Hypothèse à vérifier a posteriori : pH < pKa - 1

**Couples de l'eau (25°C)**

Le solvant eau est amphotère et va niveler l'acidité avec H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> et la basicité avec HO<sup>-</sup>  
 $\{H_2O + H_2O = HO^- + H_3O^+ \text{ couple } (H_2O/HO^-) \rightarrow K_e = [HO^-]_{eq}[H_3O^+]_{eq} = 10^{-14} \rightarrow pK_e = 14$   
 $H_3O^+ + H_2O = H_2O + H_3O^+ \text{ couple } (H_3O^+/H_2O) \rightarrow K_a = 1 \rightarrow pK_a = 0$

**Echelle des pKa, réaction prépondérante, règle du gamma**

Considérons un mélange réactionnel avec A<sub>2</sub><sup>-</sup>, A<sub>1</sub>H, on peut alors envisager la H<sub>2</sub>O réaction Acide/Base suivante :

Une réaction acide/base entre deux couples est associée à une constante d'équilibre K donnée par :

$$K = 10^{\pm \Delta pK_{a1}} \begin{cases} K = 10^{\Delta pK_{a1}} \text{ si gamma tracé de gauche à droite} \\ K = 10^{-\Delta pK_{a1}} \text{ si gamma tracé de droite à gauche} \end{cases}$$

Toutes les autres réactions possibles suivent cette règle du gamma :

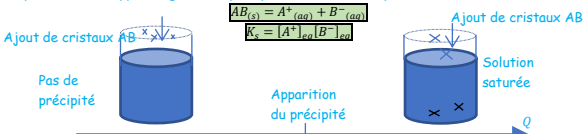
$$\begin{cases} (2) A_1H + H_2O = A_1^- + H_3O^+ \rightarrow K_{a2} = \frac{[H_3O^+]_{eq}[A_1^-]_{eq}}{[A_1H]_{eq}} = 10^{-pK_{a2}} \\ (1) A_2^- + H_2O = A_2H + HO^- \rightarrow K_{b2} = \frac{[HO^-]_{eq}[A_2H]_{eq}}{[A_2^-]_{eq}} = \frac{K_e}{K_{a2}} = 10^{-pK_{b2}} \end{cases}$$

Avec :  $pK_{b2} = pK_e - pK_{a2}$

Conclusions :

- Une réaction acide/base est quantitative si K ≥ 10<sup>4</sup> ce qui impose une réaction entre une acide et une base telle que ΔpK<sub>a</sub> ≥ 4 (primordiale pour une réaction de dosage)
- Pour des concentrations « raisonnables », lorsque plusieurs réactions sont en compétition alors la réaction prépondérante possède une constante d'équilibre 10<sup>4</sup> fois plus grande que les autres.
- L'acide chlorhydrique HCl (pK<sub>a</sub> = -3) et la soude NaOH (pK<sub>a</sub> = 24) réagissent intégralement avec le solvant-eau et ne sont présents respectivement que sous forme d'ions hydronium et hydroxyde.

Certains composés solides, appelés également précipités, sont solubles partiellement dans l'eau :



Si initialement Q > K<sub>s</sub> alors un précipité apparaît jusqu'à ce que [A<sup>+</sup>]<sub>eq</sub>[B<sup>-</sup>]<sub>eq</sub> = K<sub>s</sub>.  
 Si Q < K<sub>s</sub> aucun précipité n'apparaît.  
 On définit aussi le logarithme  $pK_s = -\log K_s$   
 On appelle solubilité s d'un sel la quantité maximale de cette espèce que l'on peut dissoudre pour obtenir un litre de solution saturée. La solubilité s s'exprime en mol/L ou en g/L

**Influence du pH : cas des hydroxydes**

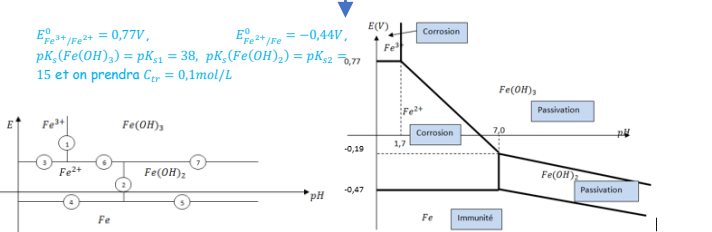
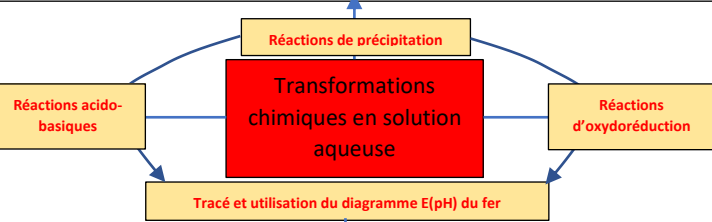
Ces précipités sont obtenus à partir d'un cation métallique M<sup>n+</sup> et de l'ion hydroxyde HO<sup>-</sup> :

$$M(OH)_n = M^{n+} + nHO^-$$

$$K_s = [M^{n+}][HO^-]^n$$

$$s = \frac{[M^{n+}]}{[HO^-]^n} = \frac{K_s}{K_s^{1/n} [HO^-]^n} = \frac{K_s}{K_s^{1/n} (10^{-pH})^n}$$

Un pH basique favorise la précipitation en augmentant Q (la solubilité diminue avec le pH)  
**Effet d'ion commun**  
 La présence d'un autre équilibre fournissant un ion commun au précipité étudié ne favorise pas sa dissolution car cette présence augmente la valeur Q



- 1) A la limite de la précipitation on a [Fe<sup>3+</sup>] = 0,1 mol/L donc K<sub>s1</sub> = [Fe<sup>3+</sup>][HO<sup>-</sup>]<sup>3</sup> donne alors le pH pour lequel la précipitation débute [H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>] = K<sub>e</sub> (K<sub>s1</sub>)<sup>1/3</sup>. Soit pH = 1,7
- 2) A la limite de la précipitation on a [Fe<sup>2+</sup>] = 0,1 mol/L donc K<sub>s2</sub> = [Fe<sup>2+</sup>][HO<sup>-</sup>]<sup>2</sup> donne alors le pH pour lequel la précipitation débute [H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>] = K<sub>e</sub> (K<sub>s2</sub>)<sup>1/2</sup>. Soit pH = 7,0
- 3) L'équilibre à considérer est donc : Fe<sup>3+</sup> + e<sup>-</sup> = Fe<sup>2+</sup>. Le potentiel est alors donné par : E<sup>f</sup> = E<sup>0</sup><sub>Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup> + 0,06 log (K<sub>s1</sub>/[Fe<sup>2+</sup>]) = E<sup>0</sup><sub>Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup> + 0,77V</sub></sub>
- 4) L'équilibre à considérer est donc : Fe<sup>2+</sup> + e<sup>-</sup> = Fe. Le potentiel est alors donné par : E<sup>f</sup> = E<sup>0</sup><sub>Fe<sup>2+</sup>/Fe + 0,03 log [Fe<sup>2+</sup>] = -0,47V</sub>
- 5) L'équilibre à considérer est : Fe(OH)<sub>2</sub> + 2e<sup>-</sup> = Fe + 2HO<sup>-</sup>. Dans la zone d'existence du précipité Fe(OH)<sub>2</sub> nous avons également des ions Fe<sup>2+</sup> dont la concentration est donnée par la solubilité s de ce sel. Le potentiel de l'électrode est également celui donné par :
- 6) L'équilibre à considérer est : Fe(OH)<sub>3</sub> + e<sup>-</sup> = Fe<sup>2+</sup> + 3HO<sup>-</sup>. Dans la zone d'existence du précipité Fe(OH)<sub>3</sub> nous avons également des ions Fe<sup>3+</sup> dont la concentration est donnée par la solubilité s de ce sel. Le potentiel de l'électrode est également celui donné par :
- 7) L'équilibre à considérer est donc : Fe(OH)<sub>3</sub> + e<sup>-</sup> = Fe(OH)<sub>2</sub> + HO<sup>-</sup>. On a donc :

- Un oxydant est une espèce susceptible de capter des électrons
- Un réducteur est une espèce susceptible de céder des électrons

**Nombre d'oxydation**

Le nombre NO d'oxydation caractérise l'état d'oxydation d'un élément, à savoir son excès ou son défaut d'électrons de valence par rapport à son état fondamental (plus NO est positif et plus l'élément est « pauvre » en électrons)  
 On détermine le degré d'oxydation d'un élément après avoir la représentation de Lewis de la molécule à laquelle il appar  
 On analyse ensuite la différence d'électronégativité avec c atome voisin.  
 Le NO augmente (ou diminue) de « 1 » si l'élément est moins électronégatif que son voisin  
 Si l'élément porte une charge -ne, le NO diminue de -n.  
 Si l'élément porte une charge +ne, le NO augmente de n.

**Réaction d'oxydation et de réduction**  
 Rq : souvent n.o(O) = -II et n.o(H) = +I  
 Des électrons sont donc naturellement échangés entre oxydant (accepteur d'électrons) et réducteur (donneur d'électrons) formant ainsi un couple Redox noté Ox/Red.  
 Dans une réaction d'oxydoréduction le NO d'un élément évolue : NO(Ox) > NO(Red)  
**Réduction : Ox + ne<sup>-</sup> = Red - Le NO diminue**  
**Oxydation : Red = Ox + ne<sup>-</sup> - Le NO augmente**

Certaines espèces sont des amphotères Redox (Oxydant dans un couple et réducteur dans un autre) : dismutation (2NO → 1NO) et médiamutation (1NO → 2NO ≠) possibles !

**Potentiel de Nernst :**

Pour la demi-équation aOx + ne<sup>-</sup> + bH<sup>+</sup> = cRed + dH<sub>2</sub>O, le potentiel de Nernst (en Volt) est donné par la formule :

$$E_{Ox/Red} = E_{Ox/Red}^0 + \frac{0,06}{n} \log \frac{a_{Ox} [H^+]^b}{a_{Red}}$$

E<sup>0</sup><sub>Ox/Red</sub> est appelé potentiel standard (constante du couple considéré)  
**Echelle des potentiels standards, constante d'équilibre :**

Soit la réaction : n<sub>2</sub>Ox<sub>1</sub> + n<sub>1</sub>Red<sub>2</sub> = n<sub>1</sub>Ox<sub>2</sub> + n<sub>2</sub>Red<sub>1</sub>  
 La constante d'équilibre de la réaction est donnée en égalant le potentiel de chaque couple : E<sub>2</sub> = E<sub>1</sub>

$$E_2 = E_1 + \frac{0,06}{n_2} \log \frac{a_{Ox_2}}{a_{Red_2}} = E_1 + \frac{0,06}{n_1} \log \frac{a_{Ox_1}}{a_{Red_1}}$$

$$E_1 - E_2 = \frac{0,06}{n_2} \log \frac{a_{Ox_2}}{a_{Red_2}} - \frac{0,06}{n_1} \log \frac{a_{Ox_1}}{a_{Red_1}} = E_1 - E_2$$

$$0,06 \left( \log \frac{a_{Ox_2}}{a_{Red_2}} - \log \frac{a_{Ox_1}}{a_{Red_1}} \right) = n_1 n_2 (E_1 - E_2)$$

$$K = 10^{\frac{n_1 n_2 (E_1 - E_2)}{0,06}}$$

Une réaction RedOx entre deux couples est associée à une constante d'équilibre K donnée par :

$$K = 10^{\frac{n_1 n_2 \Delta E^0}{0,06}}$$

si gamma tracé de gauche à droite → quantitative si |ΔE<sup>0</sup>| ~ 60 mV → pile  
 si gamma tracé de droite à gauche

**Diagramme de prédominance et conventions de tracés des diagrammes E(pH) :**

Soit un couple Redox simple en solution : Ox + ne<sup>-</sup> = Red  
 $E_{Ox/Red} = E_{Ox/Red}^0 + \frac{0,06}{n} \log \frac{[Ox]}{[Red]}$  [Ox] > [Red] E<sup>0</sup> - 0,06 E<sup>0</sup> + 0,06 [Ox] < [Red]

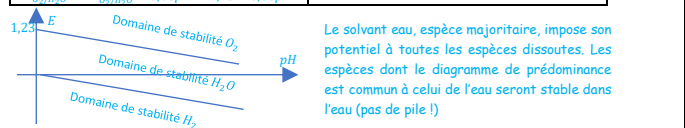
Pour un couple Redox vérifiant : aOx + ne<sup>-</sup> + bH<sup>+</sup> = cRed + dH<sub>2</sub>O  
 Alors E<sub>Ox/Red</sub> = E<sub>Ox/Red</sub><sup>0</sup> + (0,06/n) log (a<sub>Ox</sub> [H<sup>+</sup>]<sup>b</sup> / a<sub>Red</sub>) indique une dépendance en pH

On utilise la relation de Nernst avec quelques « aménagements » pour obtenir l'équation de la droite frontière que l'on notera E<sup>f</sup>(pH) :

- L'activité d'un solide ou d'une forme gazeuse est prise égale à 1.
- La concentration d'une forme dissoute dans son domaine de prédominance est égale à une concentration donnée C<sub>T</sub>, dite concentration de tracé.
- La frontière séparant les domaines de prédominance de deux formes dissoutes est obtenue lorsqu'elles sont de concentrations égales.
- La frontière entre domaine de prédominance d'une forme dissoute et domaine d'existence d'une forme solide est obtenue à la limite d'apparition de la forme solide, la concentration de la forme dissoute sur cette frontière étant alors prise égale à C<sub>T</sub>.

**Diagramme E(pH) de l'eau :** Les couples de l'eau sont :

(O <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O)	(H <sup>+</sup> /H <sub>2</sub> ) ou (H <sub>2</sub> O/H <sub>2</sub> )
$\frac{1}{2} O_{2(g)} + 2H^+_{aq} + 2e^- = H_{2(g)}$	$2H^+_{aq} + 2e^- = H_{2(g)}$
$E_{O_2/H_2O}^0 = E_{O_2/H_2O}^0 - 0,06pH = 1,23 - 0,06pH$	$E_{H^+/H_2}^0 = E_{H^+/H_2}^0 - 0,06pH = -0,06pH$



Le solvant eau, espèce majoritaire, impose son potentiel à toutes les espèces dissoutes. Les espèces dont le diagramme de prédominance est commun à celui de l'eau seront stable dans l'eau (pas de pile)