

République Algérienne Démocratique et Populaire

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

UNIVERSITE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE d'ORAN -Mohamed Boudiaf



Faculté de Chimie

Département de Chimie Organique Industrielle

**POLYCOPIÉ DE
COURS DE CHIMIE EN SOLUTION**

Préparé par

Dr. Mohammed HADJ YOUCEF

Maitre de Conférences B, à L'USTOMB

Année universitaire : 2015/2016

Avant propos

Le présent cours s'adresse aux étudiants en deuxième et troisième année LMD, *Licences Chimie Analytique* et *Chimie pharmaceutique*... Il couvre en cinq chapitres les bases de la **Chimie en Solution**. Ce module s'inscrit dans le domaine de la « Chimie Analytique », discipline se situant à la base de tout domaine faisant intervenir des analyses qualitatives et/ou quantitatives. Par ailleurs, il constitue un approfondissement des connaissances acquises en chimie analytique au cours de la deuxième année LMD.

L'objectif réel de cet enseignement est de maîtriser la **Chimie en Solution**. En effet, à la fin de cet enseignement, l'étudiant sera en mesure de faire tous les calculs et les interprétations nécessaires à la bonne compréhension des phénomènes en solution. Il lui permettra par ailleurs d'acquérir une base solide pour comprendre les mécanismes régissant les équilibres en solutions aqueuses en général, et spécifiquement des molécules organiques.

PLAN DU COURS

CHAPITRE I : GÉNÉRALITÉS SUR LES SOLUTIONS AQUEUSES

- I.1 Rappels de quelques définitions (Solution aqueuse, phénomène de dissolution, Electrolyte)
- I.2 L'eau et ses propriétés
- I.3 Expression de la composition d'une solution aqueuse
 - 1) Expression des quantités (Mole, Equivalent, masse)
 - 2) Expression des concentrations (molarité, normalité, ppm, molalité, fraction molaire)
- I.4 Conductivité des solutions aqueuses
- I.5 Réactions en solutions aqueuses
- I.6 Évolution d'un système chimique
 - 1) Quotient de réaction ; activité d'un constituant
 - 2) Constante thermodynamique ou constante d'équilibre $K^0(T)$ (loi de Guldberg et Waage) ; évolution d'un système
 - 3) Réactions totales ; réactions nulles
- I.7 Ionisation d'une substance
 - 1) Coefficient d'ionisation (α)
 - 2) Force ionique (I)
 - 3) Activité (a) et coefficient d'activité (γ)

CHAPITRE II : RÉACTIONS ACIDO-BASIQUES

- II.1 Acides et Bases : modèles et définitions
 - 1) Définition d'Arrhenius-Ostwald pour les bases fortes courantes (1880)
 - 2) Définitions de la théorie de Brønsted-Lowry (1923)
 - 3) Définitions de la théorie de Lewis
- II.2 Couples acide-base en solution aqueuse
 - 1) Couple acide-base selon Brønsted
 - a) *Définition*
 - b) *Nature des couples acide-base*
 - c) *Polyacides, polybases, espèces amphotères*
 - d) *Cas particulier des acides α -aminés*
 - 2) Réaction acido-basique
 - 3) L'eau, espèce amphotère
- II.3 Constantes d'acidité et de basicité d'un couple
 - 1) Relation de Guldberg et Waage en solution aqueuse
 - 2) Définition du pH d'une solution
 - 3) Constantes d'acidité ou de basicité d'un couple acide-base
 - a) *Constante d'acidité K_a*
 - b) *pK_a ; relation de Henderson-Hasselbalch*
 - c) *Constante de basicité K_b*
 - d) *pK_b*
 - 4) Produit ionique, K_e et autoprotolyse de l'eau
 - 5) Relation entre pK_a , pK_b et pK_e

II.4 Classement des couples acide-base

- 1) Force des acides et des bases faibles
- 2) Acides et bases forts
- 3) Acides et bases faibles

II.5 Domaines et diagrammes de prédominance

- 1) Domaines de prédominance
- 2) Diagrammes de prédominance
- 3) Courbes de distribution

II.6 Réactions acido-basiques : aspect quantitatif

II.7 Calculs de pH en solution aqueuse

- 1) Méthodes de calcul
 - a) *Méthode systématique*
 - b) *Méthode de la réaction prépondérante*
- 2) pH de solutions d'acides ou de bases seules
 - a) *Solutions acides, solutions basiques*
 - b) *pH d'une solution d'acide fort*
 - c) *pH d'une solution de base forte*
 - d) *pH d'une solution d'acide faible*
 - e) *pH d'une solution de base faible*
 - f) *pH de solutions de polyacides ou de polybases*
- 3) pH de mélanges particuliers d'acides et de bases
 - a) *Solution d'acide faible et de sa base conjuguée : solution tampon*
 - b) *Solution équimolaire d'un acide faible et d'une base faible*
 - c) *Cas particulier d'une espèce amphotère*
 - d) *Point isoélectrique des acides aminés*
- 4) pH de divers mélanges d'acides et de bases
 - a) *Mélange d'une base forte et d'un acide faible*
 - b) *Mélange de deux acides faibles*

II.8 Titrages acido-basiques

- 1) Titration d'un acide ou d'une base : définitions et méthodes
- 2) Aspect pratique des titrages
- 3) Titration acide fort – base forte
 - a) *Suivi pH -métrique du titrage*
 - b) *Suivi conductimétrie du titrage*
- 4) Titration acide faible – base forte
 - a) *Suivi pH -métrique du titrage*
 - b) *Suivi conductimétrie du titrage*
- 5) Titration d'un polyacide
 - a) *Étude théorique*
 - b) *Exemples de titrages de polyacides*
 - c) *Exemple de titrage d'une polybase*

CHAPITRE III : RÉACTIONS DE COMPLEXATION

III.1 Mise en évidence expérimentale ; définition

III.2 Formation de complexes en solution : constantes caractéristiques

III.3 Diagrammes de prédominance

- 1) Diagramme de prédominance en fonction de $pL = -\log [L]$
- 2) Diagramme de prédominance en fonction de $pM = -\log [M]$
- III.4** Composition d'une solution siège d'équilibres de complexation
 - 1) Formation d'un seul complexe
 - 2) Formations de plusieurs complexes
 - a) *Formations successives de plusieurs complexes*
 - b) *Formations simultanées de plusieurs complexes*
- III.5** Stabilité d'un complexe
 - 1) Compétition de ligands pour un même cation central
 - 2) Compétition de plusieurs cations centraux pour un même ligand
 - 3) Compétition d'un ion métallique et de l'ion hydronium pour un ligand
- III.6** Titrages complexométriques
 - 1) Principe du titrage, conséquences
 - 2) Détermination de l'équivalence

CHAPITRE IV : RÉACTIONS DE PRECIPITATION

IV.1 Produit de solubilité

- 1) Solubilité
- 2) Solution saturée ; produit de solubilité
 - a) *Dissolution du sulfate de calcium*
 - b) *Généralisation*
- 3) Solubilité dans l'eau pure et produit de solubilité
 - a) *Exemples*
 - b) *Généralisation*
- 4) Condition de précipitation
- 5) Effet d'ion commun
- 6) Domaine d'existence d'un précipité
- 7) Précipitations compétitives
 - a) *Expérience*
 - b) *Interprétation*

IV.2 Solubilité et complexation

- 1) Dissolution d'un précipité par formation de complexe
 - a) *Expérience*
 - b) *Généralisation*
- 2) Évolution de la solubilité par formation de complexes

IV.3 pH et précipitation

- 1) Dissolution d'un précipité par action d'un acide
 - a) *Exemples*
 - b) *Généralisation*
- 2) Précipitation des sulfures métalliques
- 3) Précipitation des hydroxydes métalliques
 - a) *pH de précipitation des hydroxydes métalliques*
 - b) *Cas des hydroxydes amphotères*

IV.4 Titrage par précipitation

- 1) Présentation du titrage
- 2) Réalisation du titrage : détermination de l'équivalence

- a) *Suivi potentiométrique*
- b) *Suivi conductimétrique*
- c) *Utilisation d'un indicateur coloré*

CHAPITRE V : RÉACTIONS D'OXYDOREDUCTION

V.1 Équilibres d'oxydoréduction

- 1) Couple oxydant-réducteur
- 2) Nombres d'oxydation
 - a) *Définitions*
 - b) *Propriétés des nombres d'oxydation*
- 3) Couple oxydant-réducteur de l'eau
- 4) Réaction d'oxydoréduction par transfert direct d'électrons
 - a) *Oxydation du zinc par les ions cuivre (II) (Expérience et interprétation)*
 - b) *Généralisation*
 - c) *Établissement des demi-équations d'oxydoréduction (Sans utiliser les nombres d'oxydation, En utilisant les nombres d'oxydation)*

V.2 Piles électrochimiques

- 1) Étude expérimentale d'une pile : la pile Daniell
 - a) *Observation expérimentale*
 - b) *Interprétation*
- 2) Définitions et conventions
 - a) *Demi-pile et électrode*
 - b) *Cellule galvanique, pile*
 - c) *Sens conventionnel de la réaction électrochimique*
- 3) Force électromotrice d'une cellule galvanique
- 4) Potentiel d'électrode ou potentiel d'oxydoréduction
 - a) *Électrode standard à hydrogène E.S.H.*
 - b) *Définition du potentiel d'oxydoréduction ou potentiel d'électrode*
 - c) *Potentiel d'oxydoréduction, potentiel électrique*

V.3 Formule de Nernst

- 1) Énoncé
- 2) Expressions de la relation de Nernst
 - a) *Valeurs numériques*
 - b) *Exemples d'écritures*
- 3) Exemples d'électrodes
 - a) *Électrodes de première espèce*
 - b) *Électrodes de deuxième espèce*
 - c) *Électrode de troisième espèce*

V.4 Prévision des réactions d'oxydoréduction

- 1) Évolution d'un système
- 2) Étude quantitative de l'évolution d'un système : constante d'équilibre
- 3) Détermination de $E^0(\text{Ox/Red})$
- 4) Domaines de prédominance
 - a) *Définitions*
 - b) *Application aux prévisions des réactions*

V.5 Facteurs influençant les réactions d'oxydoréduction

- 1) Influence de la concentration
- 2) Influence du pH

a) *Exemple du couple O_2 / H_2O*

b) *Exemple du couple MnO_4^- / Mn^{2+}*

3) Influence de la complexation et de la précipitation

V.6 Titrage d'oxydoréduction

1) Étude de la réaction de titrage

2) Suivi potentiométrique de la réaction de titrage

3) Étude théorique de $E = f(x)$

4) Comparaison avec l'expérience

5) Utilisation d'indicateur coloré rédox

TABLE DES MATIÈRES

CHAPITRE I : GÉNÉRALITÉS SUR LES SOLUTIONS AQUEUSES.....	1
I.1 Rappels de quelques définitions.....	2
I.2 L'eau et ses propriétés.....	3
I.3 Expression de la composition d'une solution aqueuse.....	6
I.4 Conductivité des solutions aqueuses.....	11
I.5 Réactions en solutions aqueuses.....	15
I.6 Évolution d'un système chimique.....	15
I.7 Ionisation d'une substance.....	21
CHAPITRE II : RÉACTIONS ACIDO-BASIQUES(Partie I: Aspects qualitatifs).....	25
II.1 Acides et Bases : modèles et définitions.....	26
II.2 Couples acide-base en solution aqueuse.....	28
II.3 Constantes d'acidité et de basicité d'un couple.....	33
II.4 Classement des couples acide-base et évolution d'une réaction.....	38
acido- basique	
II.5 Domaines et diagrammes de prédominance.....	43
CHAPITRE II : RÉACTIONS ACIDO-BASIQUES(Partie II: Aspects quantitatifs)..	49
II.6 Calculs de pH en solution aqueuse.....	50
II.7 Titrages acido-basiques.....	66
CHAPITRE III : RÉACTIONS DE COMPLEXATION.....	83
III.1 Mise en évidence expérimentale ; définition.....	84
III.2 Formation de complexes en solution : constantes caractéristiques.....	87
III.3 Diagrammes de prédominance.....	90
III.4 Composition d'une solution siège d'équilibres de complexation.....	94
III.5 Stabilité d'un complexe.....	104
III.6 Titrages complexométriques.....	110

CHAPITRE IV : RÉACTIONS DE PRECIPITATION.....	115
IV.1 Produit de solubilité.....	116
IV.2 Solubilité et complexation.....	126
IV.3 pH et précipitation.....	132
IV.4 Titrage par précipitation.....	140
CHAPITRE V : RÉACTIONS D'OXYDO-REDUCTION.....	148
V.1 Équilibres d'oxydoréduction.....	149
V.2 Piles électrochimiques.....	157
V.3 Formule de Nernst.....	164
V.4 Prévion des réactions d'oxydoréduction.....	168
V.5 Facteurs influençant les réactions d'oxydoréduction.....	176
V.6 Titrage d'oxydoréduction.....	182

CHAPITRE I :
GÉNÉRALITÉS SUR LES SOLUTIONS AQUEUSES

CHAPITRE I : GÉNÉRALITÉS SUR LES SOLUTIONS AQUEUSES

I.1 Rappels de quelques définitions (Solution aqueuse, phénomène de dissolution, Electrolyte...)

I.2 L'eau et ses propriétés

I.3 Expression de la composition d'une solution aqueuse

1) Expression des quantités (Mole, Equivalent, masse)

2) Expression des concentrations (molarité, normalité, ppm, molalité, fraction molaire)

I.4 Conductivité des solutions aqueuses

I.5 Réactions en solutions aqueuses

I.6 Évolution d'un système chimique

1) Quotient de réaction ; activité d'un constituant

2) Constante thermodynamique ou constante d'équilibre $K_e(T)$ (loi de Guldberg et Waage) ; évolution d'un système

3) Réactions totales ; réactions nulles

I.7 Ionisation d'une substance

1) Coefficient d'ionisation (α)

2) Constante d'ionisation (K_i)

3) Force ionique (I)

4) Activité (a) et coefficient d'activité (γ)

micellaires (c.à.d. de solutions de tensioactifs tels le SDS, CTAB etc...)

1.3 Dissolution

Le phénomène de dissolution est une **dispersion** de solutés dans un solvant sous forme d'ions, de molécules ou de groupes de molécules solvatés. Ce phénomène est limité : au-delà d'une certaine quantité ajoutée, le soluté ne se dissout plus; on dit alors que la **solution est saturée**.

1.4 Conductivité

La conductivité électrique d'une solution aqueuse est due à la présence d'ions. L'eau pure a une conductivité électrique très faible. Un **électrolyte** est un composé qui, mis en solution dans un solvant, ici l'eau, en accroît la conductivité électrique. Le chlorure de sodium et le chlorure d'hydrogène sont des électrolytes : leurs solutions contiennent des ions et constituent des **solutions électrolytiques**

I.2 L'eau et ses propriétés

L'eau étant le solvant le plus utilisé en chimie des solutions, il est nécessaire de préciser quelques propriétés de ce liquide.

- La molécule d'eau est coudée. L'atome d'oxygène étant plus électronégatif que celui d'hydrogène, la molécule d'eau est polaire (*figure 1*) ; son **moment dipolaire est élevé** : $p(\text{H}_2\text{O})$ (ou μ) = 1,85 D à 20 °C (*Le debye, de symbole D, est l'unité de moment dipolaire utilisée en Chimie : 1,00 D \approx 3,33. 10⁻³⁰ C. m*) (*tableau 2*).

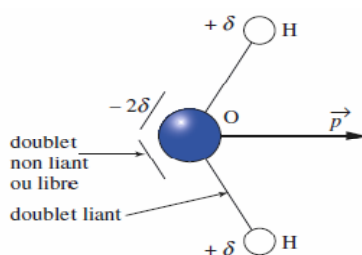


Figure 1 : Polarité de la molécule d'eau

Tableau 1 : Moment dipolaire p et constante diélectrique ϵ_r de quelques solvants

solvant	p (D)	ϵ_r
benzène	0,00	2,3
sulfure de carbone	0,00	2,6
éther	1,15	4,4
éthanol	1,70	24,3
méthanol	1,70	32,6
eau	1,85	80,0
glycol	2,30	37,7
acétone	2,90	20,7

- Le pouvoir ionisant du solvant est d'autant plus grand que p est élevé et son pouvoir dissociant croît avec ϵ_r .
- L'eau possède également une **constante diélectrique élevée**, à 20 °C : $\epsilon_r \approx 80$; cela signifie, par exemple, que la force électrostatique entre un anion et un cation est environ 80 fois plus faible dans l'eau que dans le vide (*figure 3*).



- dans le vide :

$$\|\vec{f}_v\| = \|\vec{f}'_v\| = \frac{|qq'|}{4 \pi \epsilon_0 r^2}$$

- dans un solvant :

$$\|\vec{f}_s\| = \|\vec{f}'_s\| = \frac{|qq'|}{4 \pi \epsilon_0 \epsilon_r r^2} = \frac{\|\vec{f}_v\|}{\epsilon_r}$$

Figure 3 : Loi de Coulomb dans le vide et dans un solvant de constante diélectrique, ϵ_r

- Dans l'eau, les ions s'entourent de molécules d'eau : on dit qu'ils sont **solvatés** ou, plus précisément ici, **hydratés**. Le nombre de molécules d'eau entourant un ion est d'autant plus élevé que celui-ci est petit et fortement chargé (*Les ions en solution aqueuse seront généralement notés sans la précision (aq) par souci de simplification*).
- En assimilant les molécules d'eau à des dipôles électrostatiques, il est possible d'interpréter :
 - la dissolution d'un solide ionique,
 - l'ionisation d'une molécule polaire dans l'eau.

* *Dissolution d'un solide ionique :*

Un **solide (cristal) ionique** est un assemblage régulier des cations et d'anions (*figure 4*). La cohésion de l'édifice est due aux attractions électrostatiques. La stœchiométrie est telle que l'ensemble est électriquement neutre.

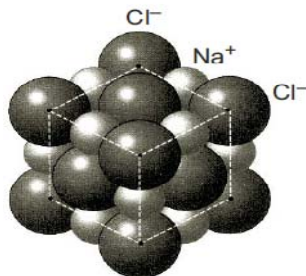


Figure 4. Organisation régulière des cations Na^+ et anions Cl^- au sein de la maille du cristal de chlorure de sodium NaCl

Comment l'eau, mise en contact avec un solide soluble, le dissout-elle ?

Au contact des ions, la structure de l'eau est perturbée car les molécules d'eau, polaires, s'orientent de façon à présenter leur pôle négatif (atome O) vers les cations, et leurs pôles positifs (atomes H) vers les anions. Il y a **hydratation** des ions (*figure 5*).

Les couches d'eau (ou sphères) d'hydratation qui entourent les ions écartent ces derniers les uns des autres. Dès lors, la constante diélectrique élevée de l'eau cause une atténuation drastique des attractions anion-cation, le solide ou le cristal s'effondre et les **ions libres** sont dispersés en solution.

En résumé, La dislocation du cristal en ses ions, l'hydratation et la dispersion de ceux-ci sont les trois étapes de la dissolution d'un solide ionique dans l'eau.

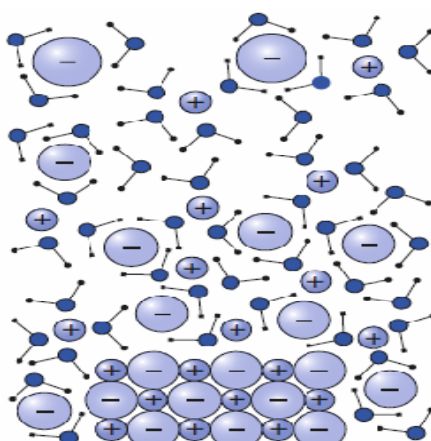
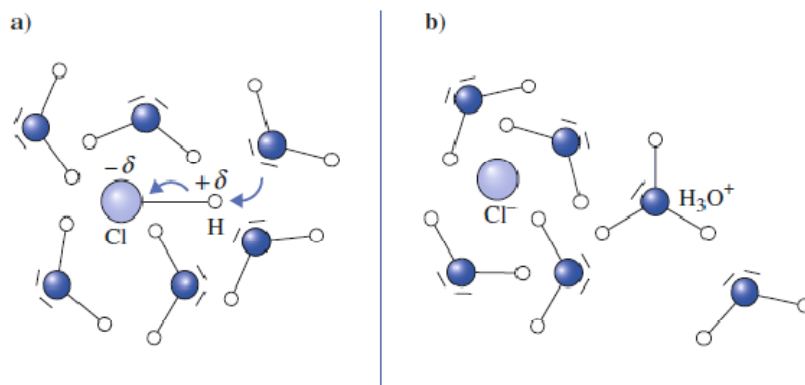


Figure 5. Orientation des molécules d'eau d'hydratation autour d'un cation et autour d'un anion

- l'ionisation d'une molécule polaire dans l'eau :

La dissolution d'un composé moléculaire dans l'eau, par exemple HCl s'opère en deux étapes :

L'eau et le chlorure d'hydrogène étant des molécules polaires, elles interagissent **(a)**; il se forme alors deux ions solvatés (ici Cl^- et H_3O^+). L'eau ayant une constante diélectrique élevée ($\epsilon_r \approx 80$), ces ions, sous l'effet de l'agitation thermique, se séparent et les ions hydratés se dispersent **(b)**



En conclusion, grâce à son **moment dipolaire** et à sa **constante diélectrique élevés**, l'eau est un solvant *hydratant, ionisant, dissociant* et *dispersant*.

I.3 Expression de la composition d'une solution aqueuse

La composition d'une solution est toujours donnée par une **grandeur intensive**, c'est-à-dire ne dépendant ni du volume, ni de la masse, ni de la quantité de matière de l'échantillon considéré.

1) Expression des quantités

1.1 Expressions se rapportant à la molécule (ou à l'ion)

a) Mole : Quantité de substance correspondant à la molécule-gramme ou à l'ion-gramme (6.022×10^{23} entités élémentaires). Une mole d'une substance correspond à un nombre de gramme égal à la masse molaire de celle-ci.

Application 1 : Calculer successivement la quantité (Q) de substance, exprimé en g, correspondant à :

- 0.25 mole d'atomes d'hydrogène,
- 0.7 mole de molécules d'hydrogène.

1 mole d'atome d'hydrogène étant égale à la masse atomique :

$$Q_{\text{H}} = 1 \times 0.25 = \mathbf{0.25 \text{ g}}$$

1 mole d molécule d'hydrogène étant égale à la masse molaire :

$$Q_{H_2} = 2 \times 0.7 = \mathbf{1.4\ g}$$

Application 2: Calculer la quantité de substance exprimé en mole, correspondant à 71 g d'ions Cl^- ($M_{Cl^-} = 35.5\ \text{g/atome}$).

C'est le calcul inverse, 1 mole d'ions Cl^- étant égale à la masse atomique :

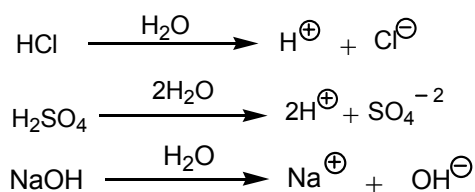
$$Q_{Cl^-} = 71 / 35.5 = \mathbf{2\ moles.}$$

b) Equivalent (eq) ou équivalent-gramme (eq-g) : C'est une notion relative se rapportant à une réaction donnée. Il dépend du type de réaction mise en jeu (acido-basique, oxydo-réduction...).

- Dans les réactions acido-basiques :

Le proton étant l'élément actif, l'équivalent correspond à la masse de substance (exprimée en gramme) susceptible de céder ou de capter 1 gramme de protons.

Application 1 : Donner la valeur de l'équivalent (eq), exprimé en g, pour les composés HCl , H_2SO_4 et $NaOH$ entrant dans les réactions dans acido-basiques suivantes :



1 mole de HCl met en jeu 1 proton soit 1eq : $1eq = M_{HCl} \times 1 = 36.5 \times 1 = \mathbf{36.5\ g}$

1 mole de H_2SO_4 met en jeu 2 protons soit 2 eq : $1\ eq = M_{H_2SO_4} / 2 = 98 / 2 = \mathbf{49\ g}$

1 mole $NaOH$ met en jeu 1 OH^- correspondant à 1 proton, soit 1eq :

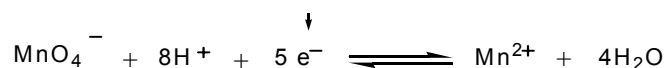
$$1\ eq = M_{NaOH} \times 1 = 40 \times 1 = \mathbf{40\ g}$$

- Dans les réactions d'oxydoréduction :

L'électron étant l'élément actif, l'équivalent correspond à la masse de substance (exprimée en gramme) susceptible de céder ou de capter un électron-gramme, c'est-à-dire une mole d'électrons.

Application 2: Donner la valeur de l'équivalent (eq), exprimé en g, relatif à la réaction d'oxydoréduction du $KMnO_4$ suivante : L'élément actif, ici, étant l'électron, 1 mole de $KMnO_4$ met en jeu 5 électrons, soit 5 eq :

$$1eq = M_{KMnO_4} / 5 = 158 / 5 = \mathbf{31,6\ g}$$



On constate, d'après ces applications (ou exemples), que l'équivalent d'une substance varie suivant le type de réaction. Il faut donc s'en tenir en toute rigueur à la définition précédemment. Cependant, dans la plupart du temps on remarque que :

$$L' \text{ équivalent} - \text{gramme} = \frac{1 \text{ mole}}{\text{nombre total de charges des ions positifs ou négatifs}}$$

Cette définition est valable notamment pour la plupart des sels participants à des réactions par neutralisation de charges.

Exemples :

- $NaCl (Na^+, Cl^-) : 1 \text{ eq-g} = 1 \text{ mole} / 1 \times M_{NaCl}$
- $Fe(NO_3)_3 (Fe^{3+}, 3NO_3^-) : 1 \text{ eq-g} = 1/3 \text{ mole} \times M_{Fe(NO_3)_3}$
- $CaCl_2 (Ca^{2+}, 2 Cl^-) : 1 \text{ eq-g} = 1/2 \text{ mole} \times M_{CaCl_2}$
- $Hg_3(PO_4)_2, 4H_2O : 1 \text{ eq-g} = 1/6 \text{ mole} \times M_{Hg_3(PO_4)_2, 4H_2O}$

1.2 Expressions se rapportant à l'unité de masse

On utilise fréquemment la notation en gramme (*g*) ou le milligramme (*mg*).

2) Expression des concentrations

La concentration de la solution est déterminée par la connaissance de la concentration en soluté (*s*) qui est la quantité relative de soluté par rapport à la quantité de solvant ou de solution.

2.1 Expressions se fondant sur un rapport masse/volume (m/v)

a) Molarité (concentration molaire, C_M) : C'est le nombre de moles du soluté considéré par litre de solution (ou par unité de volume de solution).

La molarité est égale au rapport : $C_M = \frac{n_{\text{soluté}}}{V_{\text{solution}}}$

n : nombre de moles du soluté (*mol*),

V : volume de la solution en litre (*L*)

Application :

Calculer la concentration molaire (C_M) des solutions contenant :

- 5.85 g /L de chlorure de sodium
- 72.1 mg/cm³ de sulfate disodique de sodium
- 22 g de phosphate trisodique dodécahydraté dans 500 mL

Corrigé :

Les concentrations, C_M de chacun de ces solutés peuvent être calculées par utilisation des formules 1 ou 2 :

$$C_M = \frac{n_{\text{soluté}}}{V_{\text{solution}}} = \frac{\frac{m_{\text{soluté}}}{M_{\text{soluté}}}}{V_{\text{solution}}} = \frac{m_{\text{soluté}}}{M_{\text{soluté}} V_{\text{solution}}} \quad (1)$$

$$C_M = \frac{C_m \text{ soluté}}{M_{\text{soluté}}} \quad (2)$$

m : masse du soluté (g)

V : volume de la solution (L)

C_m : concentration massique (g/L)

M : masse molaire du soluté (g/mol)

- La concentration molaire, C_M du soluté NaCl , de $M = 58.5 \text{ g/mol}$ et de $C_m = 5.85 \text{ g/L}$, est calculée par la formule 2

$$C_M = \frac{C_m \text{ soluté}}{M_{\text{soluté}}} = \frac{5.85}{58.5} = 0.1 \text{ M}$$

- Idem pour le sulfate disodique de sodium anhydre Na_2SO_4 (après conversion des unités) :
 $M = 142 \text{ g/mol}$, $C_m = 72.1 \text{ mg/cm}^3 = 72.1 \times 10^{-3}/10^{-3} = 72.1 \text{ g/L}$

$$C_M = \frac{C_m \text{ soluté}}{M_{\text{soluté}}} = \frac{72.1}{142} \approx 0.51 \text{ M}$$

- La concentration, C_M du phosphate trisodique dodécahydraté, $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, de $M = 380 \text{ g/mol}$ et de $m = 22 \text{ g}$ dans un $V = 500 \text{ cm}^3 = 0.5 \text{ L}$ est déterminée par la formule 1 :

$$C_M = \frac{n_{\text{soluté}}}{V_{\text{solution}}} = \frac{\frac{m_{\text{soluté}}}{M_{\text{soluté}}}}{V_{\text{solution}}} = \frac{22}{380 \times 0.5} = 0.116 \text{ M} \approx 0.12 \text{ M}$$

b) Normalité (N) : La normalité est le nombre d'équivalent-gramme d'un soluté (i) présents dans un litre de solution. Une solution normale (ou une fois normale) contient un équivalent-gramme par litre.

Normalité (N) et concentration molaire (C_M) sont reliées par la relation suivante :

$$N = n C_M ; n = \text{nombre de protons échangés au cours des réactions}$$

acido-basiques ou d'électrons dans le cas des réactions d'oxydo-réduction.

Application :

Quelle est la normalité d'une solution d'acide sulfurique contenant 12.25 g d'acide par 500 cm³.

Corrigé :

Un eq-g de H₂SO₄ = 1 / 2 mole × 98 = 49 g

Donc : 1eq-g \longrightarrow 49 g
 x = ? \longleftarrow 12.25 g

D'où, x = nombre d'eq-g dans la masse de 0.25 g = (12.25 × 1)/49 = 0.25 eq-g/500 cm³

La normalité (par définition) est le nombre d'eq-g /L :

500 cm³ \longrightarrow 0.25 eq-g
 1 L = 1000 cm³ \longrightarrow x = ?

D'où, x = nombre d'eq-g dans 1 L de solution = (1000 × 0.25) / 500 = 0.5 eq-g

La normalité de H₂SO₄ est donc égale à 0.5 N ou 0.5 fois normale.

c) Pourcentage masse / volume % (m/v) : C'est le nombre de gramme d'un soluté dans 100 ml (ou 100 cm³) de solution.

Exemple : Une solution de 50 %(m/v) de H₂SO₄, signifie qu'une telle solution contient 50 g de H₂SO₄ dans 100 ml d'eau.

Remarque : le volume des liquides variant avec la température, les titres définis plus haut dépendent donc de la température.

2.2 Expressions se fondant sur un rapport masse/masse (m/m)

Les titres ainsi définis ne dépendent pas de la température.

a) Partie par million (ppm) : La concentration en ppm (parties par million) représente le nombre de portions de soluté dissoutes dans 1 million de parties de solution :

$$1\text{ppm} = 1 / 10^6$$

Cette concentration est souvent utilisée pour quantifier des traces (c'est-à-dire en quantités trop faibles) de solutés contenues dans une solution quelconque.

Une partie par million correspond aussi à un milligramme par kilogramme (1mg /Kg) ou un milligramme par un litre de solution (1mg /L).

Application :

Calculer, en ppm, la concentration d'une solution aqueuse de NaCl de concentration égale à 26 × 10⁻⁴ mol/L

Corrigé :

Rappelons : 1 ppm = 1 partie par million = 1 mg par million de mg = 1mg/Kg

NaCl a une masse molaire de : $M_{Na} + M_{Cl} = 23 + 35.5 = 58.5 \text{ g/mol}$

Une solution $26 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ contient donc $26 \times 10^{-4} \times 58.5 = 0.152 \text{ g/L}$

Si l'on assimile qu'un volume de 1 L de solution de NaCl vaut 1 Kg en masse, alors cela implique que la solution NaCl contient 0.152 g/Kg, c'est-à-dire : $152 \text{ mg/Kg} = 152 \text{ ppm}$

b) Molalité (concentration molale) : C'est le nombre de moles de soluté considéré par kilogramme de solvant (eau). Elle donnée par la relation suivante :

$$\text{molalité} = \frac{n_{\text{soluté}}}{m_{\text{solvant}}} = \frac{n_{\text{soluté}} (\text{mole})}{m_{\text{eau}} (\text{Kg})}$$

Application :

On dispose d'une solution aqueuse d'acide acétique à 856 g d'acide par litre et de masse volumique 1.07 Kg/L. Quelle est la molalité de cette solution ?

Corrigé :

Masse du soluté $\text{CH}_3\text{COOH} = 856 \text{ g}$

Masse molaire du soluté = 60 g/mol

Nombre de moles d'acide contenues dans un litre de solution :

$$n_{\text{soluté}} = m_{\text{soluté}} / M_{\text{soluté}} = 856 / 60 = 14.26 \text{ mole}$$

1 litre de solution pèse 1070 g :

$$\text{masse d'eau} = \text{masse}_{\text{solution}} - m_{\text{soluté}} = 1070 - 856 = 214 \text{ g} = 0.214 \text{ Kg}$$

$$\text{molalité} = n_{\text{soluté}} / m_{\text{eau}} = 14.26 / 0.214 = 66.63 \text{ mol/Kg}$$

c) Pourcentage masse / masse (% m/m)(% pourcentage massique) : C'est le nombre de gramme d'un soluté quelconque contenus dans cent grammes de solution.

Exemples : Une solution de 15% m/m de KOH, signifie qu'une telle solution contient 15 g de KOH dans 100 g d'eau.

I.4 Conductivité des solutions aqueuses

1) Passage du courant au sein d'une solution

Lorsqu'un champ électrique \vec{E} est appliqué entre deux électrodes plongées dans une solution ionique, les ions migrent respectivement vers l'électrode de signe opposé, en entraînant leurs molécules d'eau d'hydratation. Les cations migrent dans le sens du champ, les anions dans le sens inverse. Les ions contribuent ainsi au passage du courant dans le même sens (figure 1).

Les ions en solution conduisent le courant électrique, toute substance susceptible de générer des ions libres en solution est appelée **électrolyte**. Un électrolyte qui se dissout entièrement sous forme d'ions libres est appelé **électrolyte fort**. C'est le cas des cristaux ioniques solubles.

2) Conductivité d'une solution

Sous l'effet du frottement au sein du solvant, chaque ion i atteint rapidement une vitesse maximale constante \vec{v} , telle que :

$$\vec{v}_i = \mu_i \vec{E}$$

où μ_i est la **mobilité** ; μ_i mesure la vitesse limite dans un champ électrique de 1 V.m^{-1} . v_i étant en m.s^{-1} et E en V.m^{-1} , μ_i s'exprime en $\text{m}^2.\text{s}^{-1}.\text{V}^{-1}$.

La **conductivité** σ de la solution s'exprime par :

$$\sigma = \sum c_i z_i \mu_i F$$

où, pour chaque ion i : c_i est la concentration molaire (en mol.m^{-3}), z_i le nombre de charge (grandeur arithmétique sans signe), et μ_i la mobilité (en $\text{m}^2.\text{s}^{-1}.\text{V}^{-1}$) ; F est la constante de Faraday ($F = 96485 \text{ C.mol}^{-1} \approx 96500 \text{ C.mol}^{-1}$). σ s'exprime en $\Omega^{-1}.\text{m}^{-1}$, ou S.m^{-1} , le siemens S étant le nom de l'unité Ω^{-1} .

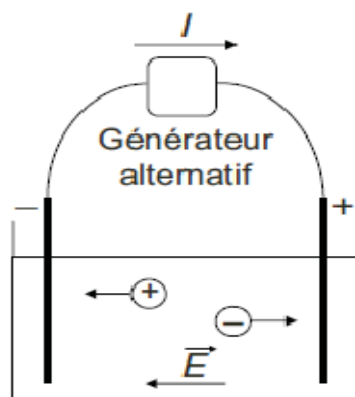


Figure 1 : Migration des ions dans une solution sous l'effet d'un champ électrique \vec{E} dû à la différence de potentiel entre les deux électrodes. Le courant électrique en solution est constitué du déplacement des cations (charges positives) dans le sens du champ et de celui des anions (charges négatives) dans le sens contraire du champ. À chaque alternance du courant les électrodes changent de signe, ce qui évite l'accumulation des ions au voisinage des électrodes.

3) Conductivité molaire ionique

Dans la relation précédente, chacun des termes constituant la conductivité d'une solution est le produit, pour un ion i donné, de sa concentration molaire c_i par un facteur caractérisant la

migration de l'ion sous l'effet d'un champ électrique unitaire, à la température et dans le milieu considérés : $z_i \mu_i F$. Ce facteur représente la **conductivité molaire** λ_i de l'ion i :

$$\lambda_i = z_i \mu_i F$$

avec λ_i en $S.m^2.mol^{-1}$.

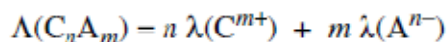
La relation précédente devient :

$$\sigma = \sum_i \lambda_i c_i$$

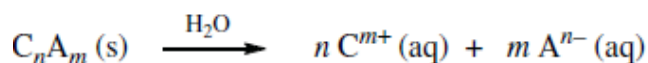
La mobilité dépend de la taille de l'ion hydraté, de la viscosité du solvant, mais également des interactions avec les autres ions. À grande dilution, lorsque la solution se comporte idéalement, les ions sont suffisamment éloignés les uns des autres pour ne pas exercer d'interactions mutuelles. La conductivité molaire possède alors, pour un ion donné, sa valeur maximale, appelée **conductivité molaire à dilution infinie**, et symbolisée par λ^0 . Quand la solution n'est plus une solution infiniment diluée, mais une solution réelle, la conductivité molaire des ions diminue : $\lambda < \lambda^0$.

4) Conductivité molaire d'un électrolyte

La conductivité molaire d'un composé ionique C_nA_m , se dissolvant selon l'équation suivante :



s'exprime par :



Exemple : À 298 K,

(i) $\lambda^0 (Na^+) = 5,010 \text{ mS.m}^2.\text{mol}^{-1}$; $\lambda^0 (Cl^-) = 7,635 \text{ mS.m}^2.\text{mol}^{-1}$

Par conséquent : $\Lambda^0 (NaCl) = \lambda^0 (Na^+) + \lambda^0 (Cl^-) = 12,645 \text{ mS.m}^2.\text{mol}^{-1}$

(ii) $\lambda^0 (K^+) = 7,348 \text{ mS.m}^2.\text{mol}^{-1}$; $\lambda^0 (SO_4^{2-}) = 16,004 \text{ mS.m}^2.\text{mol}^{-1}$

Par conséquent: $\Lambda^0 (K_2SO_4) = 2 \times \lambda^0 (K^+) + \lambda^0 (SO_4^{2-}) = 30,7 \text{ mS.m}^2.\text{mol}^{-1}$

Remarque :

En ce qui concerne les ions dont le nombre charge est supérieur à 1, les bases de données indiquent souvent les conductivités ioniques en les rapportant au nombre de charge unitaire. Par exemple, on trouve : pour l'ion magnésium : $\lambda^0 (1/2 Mg^{2+}) = 5,305 \text{ mS.m}^2.\text{mol}^{-1}$; pour l'ion sulfate : $\lambda^0 (1/2 SO_4^{2-}) = 8,002 \text{ mS.m}^2.\text{mol}^{-1}$. Ces valeurs de conductivité portaient autrefois le nom de conductivités équivalentes. La valeur de la conductivité molaire s'obtient en multipliant ces valeurs par le nombre de charge, comme ci-dessus pour SO_4^{2-} : $\lambda^0 (SO_4^{2-}) = 2 \lambda^0 (1/2 SO_4^{2-})$.

5) Conductimétrie

Les mesures de conductivité se font avec un dispositif appelé « **cellule de conductimétrie** » (*figure 1*). Une portion de solution est isolée entre deux électrodes de platine maintenues à distance fixe l'une de l'autre. Le platine poli des électrodes est recouvert de platine pulvérulent de façon à augmenter la surface de contact des électrodes avec la solution.

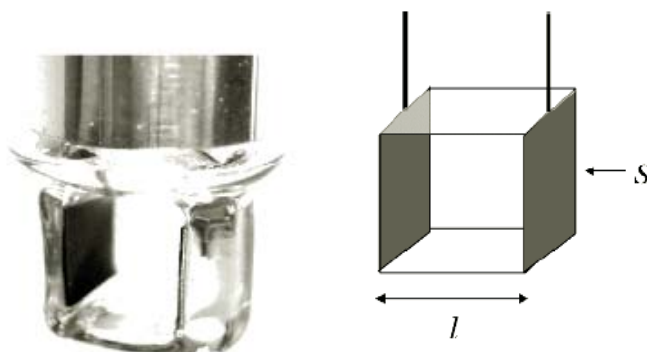


Figure 2 : cellule de conductimétrie

La géométrie de la portion de solution sur laquelle porte la mesure est caractérisée par la constante de cellule : $K_{\text{cell}} = l / S$, ou $K'_{\text{cell}} = S / l$. Cette dernière est mesurée grâce à une solution étalon de KCl à 1 ; 0,1 ou 0,01 mol.L⁻¹. La cellule est reliée à un conductimètre qui impose une tension entre les électrodes et mesure, soit la résistance R de la portion de solution, soit sa conductance $G = 1/R$. La tension entre les électrodes est inférieure à la tension d'électrolyse, et les mesures se font en courant alternatif, comme mentionné sur la *figure 1*.

Comme pour une portion de conducteur métallique, la **résistance** et la **conductance** sont liées à la conductivité par :

$$R = \frac{1}{G} = \frac{1}{\sigma} \times \frac{l}{S} = \frac{K_{\text{cell}}}{\sigma} = \frac{1}{\sigma K'_{\text{cell}}}$$

R est en Ω , G est en S, σ en S.m⁻¹; la constante de cellule est, soit K_{cell} en m⁻¹, soit K'_{cell} en m.

La conductimétrie a de nombreuses applications : déterminations de concentrations par mesure directe ou par dosage, étude de sels peu solubles, etc...

Remarque importante concernant les unités :

Les unités mentionnées ci-dessus s'inscrivent dans le système international (SI). Une des difficultés des calculs de conductivité est la rémanence d'unités plus anciennes, mais plus adaptées à la pratique.

Les constantes de cellule sont alors exprimées en cm ou en cm^{-1} , les conductivités molaires (λ ou Λ) en $\text{S.cm}^2.\text{mol}^{-1}$ et la conductivité σ en S.cm^{-1} . Les concentrations molaires devraient donc être en mol.cm^{-3} . L'habitude est cependant de conserver l'unité usuelle de mol.L^{-1} . C'est pourquoi on peut trouver les formules suivantes valables uniquement avec les unités que nous venons de mentionner :

$$\sigma = \sum_i \lambda_i \times \frac{c_i}{1000}$$

soit, si un seul sel est dissous :

$$\Lambda_{\text{sel}} = \frac{1000 \sigma}{c_{\text{sel}}}$$

I.5 Réactions en solutions aqueuses

Dans une solution aqueuse, l'eau et les espèces ioniques ou moléculaires présentes peuvent participer à des réactions ou équilibres chimiques que l'on peut classer en quatre types suivant les particules (proton, ligand, électron, ...) échangées. On distingue ainsi :

- les réactions *acido-basiques* ;
- les réactions de *complexation* ;
- les réactions de *précipitation* ;
- les réactions d'*oxydo-réduction*.

L'étude des trois derniers fait l'objet des chapitres 3, 4 et 5.

Les réactions acido-basiques constituent la matière du prochain chapitre. L'étude de ces équilibres ou réactions fait appel au **critère d'évolution** vu en L₂, son application nécessite quelques rappels ou compléments.

I.6 Évolution d'un système chimique

1) Quotient de réaction ; activité d'un constituant

Le quotient de réaction, noté Q , est une grandeur qui caractérise un système chimique dans un état donné. L'évolution de sa valeur, en cours de réaction, nous renseigne sur le sens d'évolution du système considéré. Son expression fait intervenir l'**activité** des espèces considérées.

1.1 Activité d'une espèce chimique

L'activité $a(X)$ d'une espèce chimique (ou constituant physico-chimique) X est une grandeur sans dimension dont l'expression dépend de la nature et de l'état de l'espèce considérée :

- pour le solvant, c'est-à-dire l'eau dans des solutions aqueuses diluées :

$$a(\text{H}_2\text{O}) = 1$$

- pour un soluté X en solution diluée (concentration inférieure à $5 \cdot 10^{-2}$ mol. L⁻¹) :

$$a(X) = [X] / c_0$$

où $c_0 = 1$ mol. L⁻¹ et $[X]$ est la concentration du soluté exprimée en mol. L⁻¹. Le plus souvent c_0 n'est pas mentionné dans l'expression de Q ; les concentrations des espèces sont alors nécessairement en mol. L⁻¹.

- pour un gaz X supposé parfait :

$$a(X) = P(X) / P_0$$

où P_0 est la pression standard de référence : $P_0 = 1$ bar = 10^5 Pa et $P(X)$ la pression partielle du gaz X exprimée dans la même unité que P_0 ;

- pour un solide X ou un liquide X seuls dans leur phase, c'est-à-dire purs :

$$a(X) = 1$$

Remarque :

Il est à signaler qu'une définition plus complète de l'activité d'une espèce chimique sera donnée en plus loin.

1.2 Quotient de réaction

a) Définition :

Soit un système constitué, entre autres, des espèces A , B , C et D et au sein duquel se déroule la réaction d'équation :

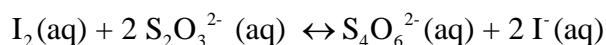


Pour ce système, le quotient de réaction Q , associé à cette équation est défini par :

$$Q = \frac{(a(C))^c \cdot (a(D))^d}{(a(A))^a \cdot (a(B))^b}$$

où $a(A)$, $a(B)$, $a(C)$, $a(D)$ sont respectivement les activités des espèces A , B , C et D (*L'état physique des espèces participant à la réaction doit toujours être indiqué*).

Ainsi pour la réduction du diiode par l'ion thiosulfate selon l'équation :



$$Q = \frac{a(S_4O_6^{2-}) \cdot (a(I^-))^2}{a(I_2) \cdot (a(S_2O_3^{2-}))^2}$$

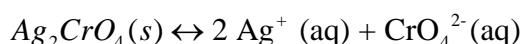
soit, comme toutes les espèces sont dissoutes en solution aqueuse, supposée diluée :

$$Q = \frac{[S_4O_6^{2-}] \cdot [I^-]^2}{[I_2] \cdot [S_2O_3^{2-}]^2}$$

b) Propriétés :

- Le quotient de réaction Q , comme l'activité d'une espèce, est une **grandeur sans dimension**.

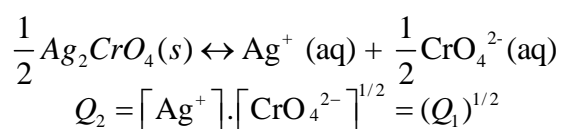
- L'expression du quotient Q d'une réaction dépend de l'équation de cette réaction. Ainsi pour la réaction d'équation :



$$Q_1 = [Ag^+]^2 \cdot [CrO_4^{2-}]$$

$Ag_2CrO_4(s)$ étant solide son activité est égale à 1.

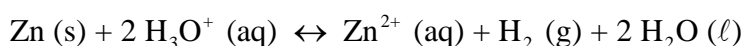
Alors que pour l'équation :



Remarque : Il est nécessaire de toujours d'écrire l'équation de la réaction avant d'exprimer le quotient de réaction Q correspondant.

Application :

Soit l'oxydation du métal zinc par une solution diluée d'acide chlorhydrique, $H_3O^+ + Cl^-$, selon la réaction d'équation :



À un instant donné : $[H_3O^+] = 0.20 \text{ mol. L}^{-1}$; $[Zn^{2+}] = 0.10 \text{ mol. L}^{-1}$; $[Cl^-] = 400 \text{ mmol. L}^{-1}$; $P(H_2) = 20 \text{ kPa}$.

1) Déterminer l'activité de chacun des constituants du système.

2) En déduire la valeur du quotient de réaction à cet instant.

Corrigé :

1) L'eau étant le solvant : $a(H_2O) = 1$.

Pour les espèces dissoutes, $a(X) = [X] / c_0$, avec $[X]$ en mol. L^{-1} et $c_0 = 1,00 \text{ mol. L}^{-1}$;

soit :

$$a(H_3O^+) = 0.2 / 1 = \mathbf{0,20}$$

$$a(Zn^{2+}) = 0.1 / 1 = \mathbf{0,10}$$

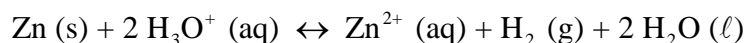
$$a(Cl^-) = 400 \cdot 10^{-3} / 1 = \mathbf{0,40}$$

Pour le gaz dihydrogène, supposé parfait, $a(\text{H}_2) = P(\text{H}_2)/P_0$, ces deux pressions étant exprimées avec la même unité soit :

$$a(\text{H}_2) = 20 \cdot 10^3 / 1 \cdot 10^5 = \mathbf{0,20}$$

Pour le zinc, métal solide et pur : $a(\text{Zn}) = \mathbf{1}$.

2) Pour la réaction d'équation :



$$Q = \frac{a(\text{Zn}^{2+}) \cdot a(\text{H}_2) \cdot a(\text{H}_2\text{O})^2}{a(\text{Zn}) \cdot (a(\text{H}_3\text{O}^+))^2}$$

$$Q = \frac{0.1 \times 0.2 \times (1)^2}{1 \times (0.2)^2} = 0.5$$

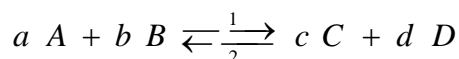
2) Constante thermodynamique ou constante d'équilibre $K_e(T)$ (loi de Guldberg et Waage) ; évolution d'un système

Soit un système constitué, entre autres, des espèces A , B , C et D au sein duquel peut se dérouler la réaction d'équation :



Lors du mélange des espèces A , B , C et D , l'évolution du système peut se faire, soit dans le sens direct de l'écriture de cette équation, soit dans le sens inverse de cette écriture.

Le sens direct de l'écriture de l'équation est souvent dit **sens 1** alors que le sens inverse constitue le **sens 2 ou - 1**.



Lorsque le système cesse d'évoluer, il atteint son état final caractérisé par son avancement final, noté ξ_f .

Si cet avancement final ξ_f est inférieur à l'avancement maximal ξ_{max} , l'état final du système alors obtenu constitue un état d'équilibre chimique. Cet état d'équilibre, dans lequel coexistent toutes les espèces mises en jeu par la réaction considérée, peut être caractérisé par un quotient de réaction noté $Q_{\text{éq}}$.

Le critère d'évolution *spontanée* de tout système chimique, établi en thermodynamique, est admis sous la forme suivante :

Tout système, qui peut être le siège d'une réaction d'équation donnée, évolue de façon telle que le quotient de réaction Q associée à cette équation tend vers une valeur $K_e(T)$ qui ne dépend que de la température. À l'équilibre chimique :

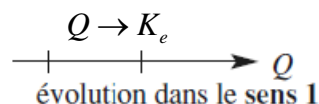
$$Q_{\text{éq}} = K_e(T)$$

K_e est appelée constante thermodynamique (c'est-à-dire dépend de la température) ou constante d'équilibre.

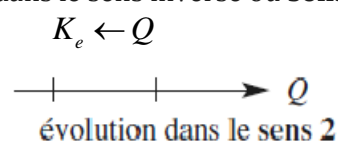
Comme le quotient de réaction Q , K_e est une grandeur sans dimension.

Si, pour le système considéré :

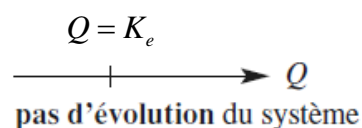
- $Q < K_e$, le système tend à évoluer dans le sens direct ou **sens 1**;



- $Q > K_e$, le système tend à évoluer dans le sens inverse ou **sens 2**;



- $Q = K_e$, le système initial correspond à un état d'équilibre et il n'y a **pas d'évolution**



Remarque :

Un équilibre chimique est un équilibre dynamique : bien que la composition du système n'évolue plus, les deux réactions qui s'effectuent en sens inverse continuent de se produire, mais avec des vitesses opposées. Ainsi, pour le système général étudié ci-dessus, à l'équilibre chimique, il se consomme, à tout instant, autant de réactif A dans le sens 1 de la réaction qu'il s'en forme dans le sens 2.

3) Réactions totales ; réactions nulles

3.1 Réaction totale

Une réaction peut être considérée comme totale(ou quantitative) si l'avancement final ξ_f est égal à (ou très peu différent de) l'avancement maximal ξ_{\max} de la réaction considérée :

$$\xi_f \approx \xi_{\max}$$

Le taux d'avancement final $\tau_f = \xi_f / \xi_{\max}$ est alors proche de 1.

- Le caractère total ou non d'une réaction dépend de la valeur de la **constante d'équilibre K_e** de la réaction considérée : plus la constante d'équilibre est grande, plus le taux d'avancement est proche de 1.

Il n'est cependant pas possible de donner de valeurs de K_e au-delà de laquelle la réaction puisse être considérée comme totale, car cela dépend également des proportions dans lesquelles sont introduits les réactifs et des nombres stœchiométriques de la réaction (*cf. exercices*).

■ Le caractère total ou non d'une réaction dépend aussi de la **nature des espèces** mises en jeu et en particulier de leur **état physique**. En effet, si l'une des espèces consommées lors de l'évolution spontanée du système a été introduite en défaut et s'il s'agit d'un solide ou d'un liquide seul dans sa phase, il disparaît totalement du système (*) lors de l'évolution de celui-ci et **l'état d'équilibre chimique** ne peut être atteint. Ceci constitue une **rupture d'équilibre chimique** : faute de réactifs, plus aucune réaction ne se déroule au sein du système.

Cependant, l'état final est un **état d'équilibre (**)** : la pression, la température et la composition du système, qui n'évolue plus, peuvent être définies avec $\xi_f = \xi_{\max}$, la valeur de ξ_{\max} étant imposée par l'espèce en défaut.

Note :

(*) La concentration d'une espèce dissoute en solution ou la pression partielle d'un gaz dans un mélange peuvent atteindre des valeurs très faibles, leurs activités tendent alors vers zéro sans être nulles. En revanche, un solide ou un liquide, seul dans sa phase, est présent ou absent du système. Son activité est alors respectivement égale à 1 ou à 0.

(**) Un système est en **équilibre** si ses paramètres intensifs (pression, température, composition) sont constants en l'absence de transfert de matière avec l'extérieur. Il est en **équilibre chimique** si en plus les activités sont telles que le quotient de réaction soit égal à K_e .

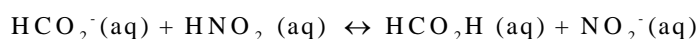
3.2 Réaction totale

Une réaction peut être considérée comme nulle si, à l'équilibre, l'avancement est sensiblement égal à zéro : $\xi_{\text{éq}} = \xi_f = 0 \text{ mol}$.

Dans ce cas, on peut considérer que le système n'évolue pas lors du mélange de ses constituants. Ce peut être le cas si le système considéré est, dès l'**état initial**, dans un **état d'équilibre** ou si **la constante d'équilibre est très faible**.

Application :

Un mélange d'acide méthanoïque HCO_2H , d'acide nitreux HNO_2 , d'ions méthanoate HCO_2^- et d'ions nitrite NO_2^- est susceptible d'évoluer suivant la réaction d'équation suivante :



et de constante, à 25 °C, $K_e = 2.80$.

Initialement, après mélange, mais avant toute réaction, les concentrations apportées valent :

$$[\text{HCO}_2^-] = [\text{HNO}_2] = 0.02 \text{ mol. L}^{-1};$$

$$[\text{HCO}_2\text{H}] = [\text{NO}_2^-] = 0.01 \text{ mol. L}^{-1}.$$

- 1) Dans quel sens évolue le système ?
- 2) Déterminer l'avancement volumique de la réaction à l'équilibre.
- 3) Cette réaction peut-elle être considérée comme totale ?

Corrigé :

1) Pour déterminer le sens d'évolution du système, il faut connaître la valeur du quotient de réaction Q .

$$Q = \frac{[HCO_2H] \cdot [NO_2^-]}{[HCO_2^-] \cdot [HNO_2]} = \frac{(0.01)^2}{(0.02)^2} = 0.25$$

$Q < K_e$, le système évolue dans le sens direct de l'écriture de l'équation ou sens 1 : les ions méthanoate et l'acide nitreux introduits sont partiellement consommés jusqu'à ce que :

$$Q = Q_{\text{éq}} = K_e \text{ à } 25 \text{ °C}$$

2) Soit $\xi_{V, \text{éq}}$ l'avancement volumique à l'équilibre, alors, en mol. L⁻¹ :

$$[HCO_2^-] = [HNO_2] = (0.02 - \xi_{V, \text{éq}})$$

$$[HCO_2H] = [NO_2^-] = (0.01 + \xi_{V, \text{éq}})$$

À l'équilibre les activités des espèces vérifient $Q_{\text{éq}} = K_e$

$$\text{soit : } (0.01 + \xi_{V, \text{éq}})^2 / (0.02 - \xi_{V, \text{éq}})^2 = 2.80$$

$$\text{d'où : } \xi_{V, \text{éq}} = 8.8 \times 10^{-3} \text{ mol. L}^{-1}$$

3) Si la réaction avait été totale : $\xi_f = \xi_{\text{max}} \approx 0.02 \text{ mol. L}^{-1}$

La réaction ne peut être considérée comme totale dans ce cas.

I.7 Ionisation d'une substance

1) Coefficient d'ionisation (α)

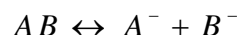
Dans le cas des électrolytes faibles, l'ionisation de soluté n'est pas totale, mais partielle.

On définit le coefficient d'ionisation, α d'un électrolyte faible par le rapport du nombre de molécules ionisées au nombre initial de molécules introduites dans la solution :

$$\alpha = \frac{\text{nombre de molécules ionisées}}{\text{nombre initial de molécules introduites dans la solution}} \quad (\alpha \text{ ne peut varier que de } 0 \text{ à } 1)$$

2) Constante d'ionisation (K_i)

Soit un électrolyte AB , introduit en solution, et donnant lieu à la réaction d'ionisation suivante:



Si C est la concentration initiale en AB (avant ionisation) :

$$\alpha = \frac{[A^-]}{([A^-] + [AB])} = \frac{[B^-]}{([B^-] + [AB])}$$

$$[A^-] = [B^-] = \alpha C \quad \text{et} \quad [AB] = (1 - \alpha)C$$

La constante K_i qui régit cette réaction d'ionisation :

$$K_i = \frac{([A^-][B^-])}{[AB]}$$

peut être définie par rapport à α et C selon :

$$K_i = \frac{\alpha^2 C^2}{(1 - \alpha)C} = \frac{\alpha^2 C}{(1 - \alpha)}$$

Exemple :

Dans le cas de l'ionisation d'un acide faible en l'occurrence, l'acide acétique, dont la concentration initiale est égale C_a , suivant l'équilibre suivant :



La constante d'ionisation K_i (équivalente ici à la constante d'acidité K_a) est égale à :

$$K_i = K_a = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[HA]} = \frac{\alpha^2 C_a}{(1 - \alpha)}$$

3) Force ionique (I) d'une solution

Plutôt que la concentration d'un sel en solution, c'est la force ionique qui est déterminante pour beaucoup de phénomènes d'association en solution tels, la complexation, le micellisation etc....

En effet, la force ionique est la grandeur qui permet d'apprécier, autrement dit, de quantifier l'encombrement ionique d'une solution, qui tient en compte de l'effet des interactions inter-ioniques de tous les ions, tels que les attractions ou les répulsions moléculaires.

La force ionique ne dépend pas de la nature des espèces ioniques en solution mais de leur charge électrique, Z et de leurs concentrations, C . Elle s'exprime en $mol.L^{-1}$, en $mol.Kg^{-1}$ ou sans unité et est calculée par la formule suivante :

$$I = \frac{1}{2} \sum_1^n C_i Z_i^2$$

où C_i représente la concentration de l'ion i et Z_i son nombre de charge (ou valence). La somme est étendue à tous les ions en solution.

Exemple :

Calcul de la force ionique d'une solution aqueuse de chlorure de sodium à 0.01M.

Le sel du chlorure de sodium est un électrolyte fort. Il s'ionise totalement en donnant des ions sodium, Na^+ et chlorure Cl^- , d'où :

$$[\text{Na}^+_{aq}] = [\text{Cl}^-_{aq}] = 0.01\text{M}$$

$$I = \frac{1}{2} \sum_1^n C_i Z_i^2$$

$$I = \frac{1}{2} \sum_1^2 C_i Z_i^2$$

$$I = \frac{1}{2} (C_{\text{Na}^+} Z_{\text{Na}^+}^2 + C_{\text{Cl}^-} Z_{\text{Cl}^-}^2)$$

$$I = \frac{1}{2} (0.01 \times (+1)^2 + 0.01 \times (-1)^2)$$

$$I = 0.01\text{M}$$

Dans cet exemple, la force ionique est égale à la concentration de la solution en soluté.

4) Activité (a) et coefficient d'activité (γ) d'un ion**a) Activité d'un ion (a)**

Lorsqu'une espèce chimique (ion ou molécule) est en solution, des interactions soluté-solvant et soluté-soluté ont lieu. La disponibilité de l'espèce chimique vis-à-vis d'une réaction peut alors apparaître très différente de la concentration dans la solution. Ceci est d'autant plus vrai que la *concentration dans la solution est élevée* (c'est-à-dire lorsque la force ionique n'est pas négligeable dans l'expression des constantes d'équilibre).

Pour traduire cet écart au cas idéal où le soluté ne subit aucune interaction, on introduit la notion d'*activité* d'une solution qui correspond à la *concentration active* de la solution.

L'activité d'une espèce ionique « i » est notée « a_i » et calculé par la relation suivante :

avec

$$a_i = \gamma_i C_i$$

a_i : activité

γ_i : coefficient d'activité (terme correctif de la concentration). Il est compris entre 0 et 1. Il est égal à 1 pour les solutions idéales.

C_i : concentration molaire de l'ion i

L'activité est sans dimension. Pour les solutions diluées (inférieure à $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$), l'activité est proche de la concentration. Pour les corps purs et le solvant, l'activité est égale 1.

L'activité est toujours inférieure à la concentration molaire ($a < C$) sauf à dilution infinie où $a = C$.

Dans des cas très particuliers de solutions très concentrées, a peut être supérieur à C .

b) coefficient d'activité d'un ion (γ)

Le coefficient d'activité, γ d'une espèce ionique est une mesure de l'efficacité avec laquelle cette espèce influence l'équilibre auquel elle participe. Dans les solutions très diluées ou la force ionique est minimale, cette efficacité devient constante et le coefficient d'activité vaut 1 ($\gamma = 1$). Toutefois, plus la force ionique augmente plus l'ion perd de son efficacité et plus son coefficient d'activité diminue.

Plusieurs relations semi-empiriques permettent d'obtenir le coefficient d'activité moyen d'un électrolyte (ex : NaCl , MgSO_4 ...) ou le coefficient d'activité d'un ion (ex : Na^+ , Cl^- ...) en solution. Le calcul de ce coefficient est effectué par utilisation de la relation de *Debye-Huckel*, et fait intervenir la charge z , la force ionique I , deux coefficients (A et B) liés au solvant et le rayon de l'ion solvaté (r).

$$-\log \gamma_i = \frac{A z_i^2 \sqrt{I}}{1 + B r \sqrt{I}} \quad (\text{équation générale de Debye-Huckel})$$

Dans l'eau à 20°C, si r est exprimé en picomètre (pm) : $A = 0.504$; $B = 3.3 \times 10^{-3}$.

Dans l'eau, et si on considère que le rayon des ions solvatés (hydratés) est en moyenne égal à 330 pm , alors on peut utiliser les deux formules simplifiées suivantes :

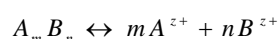
$$I < 0.02 : \quad -\log \gamma_i \approx 0.504 z_i^2 \sqrt{I}$$

$$0.02 < I < 0.2 : \quad -\log \gamma_i \approx \frac{0.504 z_i^2 \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}}$$

c) coefficient d'activité moyen (γ_{\pm})

Le coefficient d'activité moyen d'un électrolyte $A_m B_n$ est définie par :

$$\gamma_{\pm} = (\gamma_A^m \cdot \gamma_B^n)^{\frac{1}{m+n}} \quad (\text{Coefficient d'activité moyen})$$



γ_{\pm} correspond à la moyenne géométrique des coefficients d'activité du cation, γ_+ et de l'anion, γ_- .

Il est noter que le coefficient d'activité moyen, peut être mesuré de plusieurs manières, mais expérimentalement, il est impossible d'en tirer les coefficients d'activité individuelles γ_A et γ_B .

CHAPITRE II :

RÉACTIONS ACIDO-BASIQUES Première Partie (Aspects qualitatifs)

CHAPITRE II : RÉACTIONS ACIDO-BASIQUES

Première Partie (Aspects qualitatifs)

II.1 Acides et Bases : modèles et définitions

- 1) Définition d'Arrhenius-Ostwald (1880)
- 2) Définitions de la théorie de Brønsted-Lowry (1923)
- 3) Définitions de la théorie de Lewis

II.2 Couples acide-base en solution aqueuse

- 1) Couple acide-base selon Brønsted
 - a) *Définition*
 - b) *Nature des couples acide-base*
 - c) *Polyacides, polybases, espèces amphotères*
 - d) *Cas particulier des acides α -aminés*
- 2) Réaction acido-basique
- 3) L'eau, espèce amphotère

II.3 Constantes d'acidité et de basicité d'un couple

- 1) Relation de Guldberg et Waage en solution aqueuse
- 2) Définition du pH d'une solution
- 3) Constantes d'acidité ou de basicité d'un couple acide-base
 - a) *Constante d'acidité K_a*
 - b) *pK_a ; relation de Henderson-Hasselbalch*
 - c) *Constante de basicité K_b*
 - d) *pK_b*
- 4) Produit ionique, K_e et autoprotolyse de l'eau
- 5) Relation entre pK_a , pK_b et pK_e

II.4 Classement des couples acide-base et évolution d'une réaction acido- basique

- 1) Force relative des acides et des bases ; échelle de pK_a
- 2) échelle de pK_a dans l'eau
- 3) Evolution d'une réaction acido-basique

II.5 Domaines et diagrammes de prédominance

- 1) Domaines de prédominance
- 2) Diagrammes de prédominance
- 3) Courbes de distribution

Introduction

Ce chapitre aborde les réactions chimiques se produisant lorsque l'on introduit en solution aqueuse des espèces acide ou basique, ou encore un mélange d'acides et de bases. Ces réactions sont dites, des réactions acido-basiques reposant sur l'échange d'un proton hydraté, H_3O^+ , ou ion hydronium.

Les réactions acido-basiques sont quasi-totales ou équilibrées, suivant la valeur de la constante thermodynamique de l'équilibre considéré. Nous verrons comment calculer cette constante thermodynamique à l'aide des constantes d'acidité (K_a) ou de basicité (K_b) des couples acide-base, de type AH/A , associant à un acide sa base conjuguée. La grandeur directement mesurable traduisant ces réactions est le pH de la solution, que l'on peut évaluer très rapidement dans la plupart des cas.

Il est à signaler que de très nombreux systèmes sont le siège de réactions acido-basiques. Ces réactions participent au développement de tout organisme vivant et interviennent dans l'évolution de nombreuses synthèses industrielles. Par ailleurs, Dans le domaine de l'environnement, les produits industriels de combustion sont à l'origine des « pluies acides », contenant de l'acide nitrique (HNO_3) et de l'acide sulfurique (H_2SO_4).

Les réactions acido-basiques sont enfin régulièrement mises en œuvre dans la séparation, l'identification et le dosage des constituants d'un mélange.

Après avoir rappelé les principales définitions théoriques vues en L_2 , et concernant les phénomènes acide-base, ce chapitre est enfin consacré à l'exposé de quelques méthodes de calculs de pH et à l'exploitation des principales techniques mises en œuvre lors de dosage acido-basiques.

II.1 Acides et Bases : modèles et définitions

Les acides et les bases sont connus depuis l'Antiquité par leurs effets. Sur le plan conceptuel, seules méritent d'être retenues les quatre approches théoriques développées de la fin du XIXe siècle jusqu'aux années 1960 : les théories d'**Arrhenius** (1887) et de **Brønsted-Lowry** (1923), ainsi que le modèle de **Lewis** (1923) complété de la classification de Pearson en 1963 (acides et bases durs et mous).

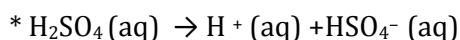
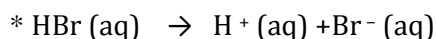
En chimie des solutions, la théorie la plus adaptée est celle de Brønsted-Lowry, à condition de conserver l'approche d'Arrhenius pour les bases que sont les hydroxydes métalliques.

1) Définition d'Arrhenius-Ostwald (1880)

Selon cette première théorie historique :

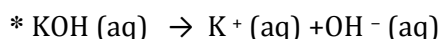
- un **acide** est une substance contenant des atomes d'**Hydrogène** qui par dissociation dans l'eau vont se transformer en ions **Hydrogène chargé**, H^+ (c'est-à-dire en **proton**).

Exemples :



- Une **base** est une substance qui par dissociation dans l'eau libérera des **ions hydroxyde OH⁻**.

Exemples :



La soude *NaOH* et la potasse *KOH* (très solubles dans l'eau), la baryte *Ba(OH)₂* (assez soluble), ainsi que la chaux éteinte *Ca(OH)₂* et la magnésie *Mg(OH)₂* (peu solubles), sont les plus connues et les plus utilisées des bases d'Arrhenius.

Cette théorie n'est pas assez générale, en effet tous les acides ne contiennent pas d'atomes d'Hydrogène (exemples : *BF₃*, *AlCl₃*...) et toutes les bases ne contiennent pas le groupement Hydroxyle *OH* (exemples : *NH₃*, *CaCO₃*...). D'autre part, cette théorie n'est applicable qu'aux seules solutions aqueuses.

2) Définitions de la théorie de Brønsted-Lowry (1923)

En 1923, les deux chimistes *J.N. Brønsted* (Dnemark) et *J.M. Lowry* (Angleterre) ont proposé simultanément une définition de la notion d'acide et de base, reposant sur les échanges de protons entre espèces.

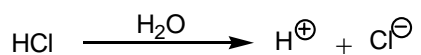
Dans cette théorie beaucoup plus satisfaisante que la précédente :

- un acide est un donneur de proton (s), c'est-à-dire une espèce susceptible de libérer (céder) un ou plusieurs proton **H⁺**;

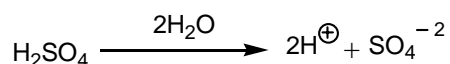
- une base au contraire est une accepteuse de proton (s), donc une espèce susceptible de capter un ou plusieurs proton **H⁺**

Exemples :

1^{er} Cas : Les acides



: Un acide libérant un seul proton

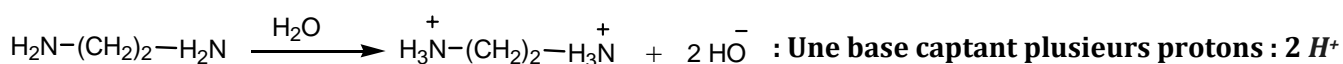


: Un acide libérant plusieurs protons: 2 H⁺

2^{ème} Cas : Les bases



: Une base captant un seul proton



: Une base captant plusieurs protons : 2 H⁺

Elle s'applique aux milieux non-aqueux contrairement à la précédente et explique la basicité de composés ne contenant pas le groupement hydroxyle.

Un défaut subsiste néanmoins : les acides de *Brønsted* doivent toujours posséder des atomes d'Hydrogène.

C'est cette théorie que nous utiliserons essentiellement par la suite car elle permet d'expliquer simplement la majorité des faits chimiques étudiés, ici, dans ce chapitre.

3) Définitions de la théorie de Lewis

Cette théorie est beaucoup plus générale que les précédentes :

- Un acide de Lewis est une substance (espèce) qui possède une lacune électronique (c'est-à-dire un déficit électronique).

Exemples : les métaux de transition (Cu^{2+} , Ni^{2+}), sels métalliques ($AlCl_3$, $FeBr_3$)

- Une base est une substance (espèce) possédant un doublet électronique.

Exemples : les amines et ses dérivés ($R-NH_2$), les imines ($-C=N-$),.....

Cette théorie explique en particulier l'acidité de composés ne possédant pas d'atomes d'Hydrogène (ou de protons).

Elle est néanmoins « trop générale » et s'applique à des réactions qui n'ont souvent que peu de rapports avec les réactions acido-basiques au sens courant du terme. Nous ne l'étudierons pas dans ce chapitre.

II.2 Couples acide-base en solution aqueuse

1) Couple acide-base selon Brønsted

a) Définition

La définition de *Brønsted* permet de définir la notion de couple acide-base. Dans toute la suite, une espèce acide sera notée de façon générale AH . Lorsque l'espèce AH cède un proton, il se forme une espèce basique, qui sera notée A^- , selon l'équation de réaction suivante :



Cet équilibre chimique correspond à l'échange d'un proton entre l'acide AH et la base A^- .

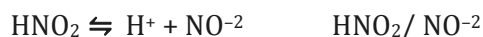
On dit alors que A^- est la **base conjuguée** (ou forme basique) de AH . Inversement, AH est l'**acide conjugué** (ou forme acide) de la base A^- . Le couple AH/A^- forme un **couple acide-base**.

Rappelons qu'un proton n'existe pas à l'état libre en solution : il est fixé par une molécule d'eau pour donner l'ion **hydronium** H_3O^+ (aq).

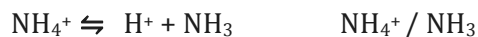
L'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (U.I.C.P.A.) préconise d'appeler **oxonium** l'ion H_3O^+ . L'ion oxonium hydraté H_3O^+ (aq) ou H^+ (aq) est l'**ion hydronium** (ou ion hydrogène).

Exemples de couples acide/base conjugués:

- L'acide nitreux HNO_2 est un acide dont la base conjuguée NO_2^- est l'ion nitrite :



- L'ammoniac NH_3 est la base conjuguée de l'ion ammonium NH_4^+ :



Notation: Pour l'écriture des couples acide-base, on prendra soin de toujours écrire la forme acide de l'espèce chimique en premier lieu à gauche, et la forme basique en second, à droite.

Remarque: La notation AH / A^- est formelle. Acides et bases étant chargés ou non, on peut également écrire les couples comme BH^+ / B

b) Nature des couples acide-base

Les couples acide-base sont formés d'espèces organiques, ou inorganiques. Voici quelques exemples de couples qui sont souvent rencontrés. La valeur du pK_a des couples est précisée lorsqu'il s'agit de couples acide-base faibles. Nous définirons ces notions dans les paragraphes suivants.

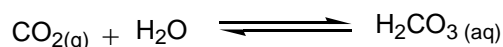
• ***Couples acide-base inorganiques :***

- couples acide-base minéraux : acide chlorhydrique/chlorure (HCl/Cl^-); acide nitrique/nitrate, (HNO_3/NO_3^-).

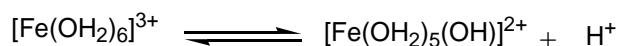
Certains couples acide-base minéraux permettent la régulation du pH sanguin :

- Acide carbonique/hydrogénocarbonate : H_2CO_3/HCO_3^- ($pK_a=6,4$) ;
- Dihydrogénophosphate/ hydrogénophosphate : $H_2PO_4^-/HPO_4^{2-}$ ($pK_a=7,2$).

L'acide carbonique résulte de la solubilisation dans l'eau du dioxyde de carbone gazeux selon :



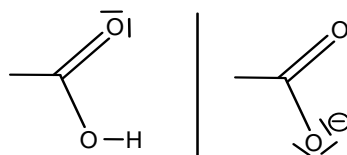
- cations métalliques solvatés par des molécules d'eau : l'ion Fe^{3+} , par exemple, existe sous la forme d'hydrate $[Fe(OH_2)_6]^{3+}$. Le cation central est électropositif, ce qui affaiblit les liaisons O-H des molécules d'eau qui lui sont liées. Elles peuvent alors céder un ou plusieurs protons :



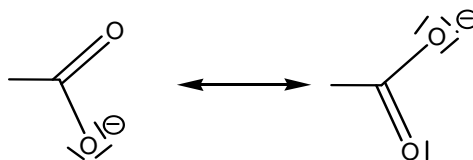
Le couple $[Fe(OH_2)_6]^{3+} / [Fe(OH_2)_5(OH)]^{2+}$ est un couple acide-base

• ***Couples acide-base organiques :***

- couples mettant en jeu l'acidité de la fonction $-COOH$:



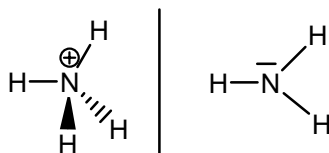
La fonction acide carboxylique présente un caractère acide. Elle présente un pK_a faible, de l'ordre de 3 à 5 unités pH . Ce pK_a faible est lié au fait que la base conjuguée, la fonction carboxylate, est stabilisée par effet mésomère :



Parmi les couples acide-base organiques courant contenant la fonction carboxylique on peut citer :

- acide méthanoïque/ion méthanoate : $HCOOH/HCOO^-$ ($pK_a = 3,7$); nom d'usage de l'acide: acide formique,
- acide éthanoïque /ion éthanoate : CH_3COOH/CH_3COO^- ($pK_a = 4,8$) ; nom d'usage de l'acide: acide acétique (vinaigre).

- couples mettant en jeu la basicité de la fonction $-NH_2$:



La fonction amine présente un caractère basique, car le doublet non liant de l'atome d'azote peut capter un proton pour former l'acide conjugué, la fonction ammonium.

- **Exemples :**

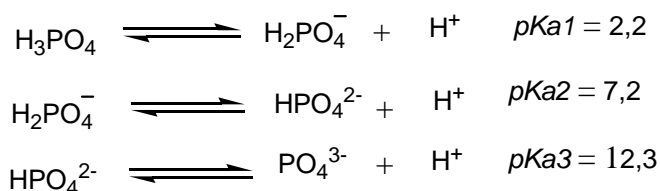
- NH_4^+/NH_3 : ion ammonium/ammoniaque ($pK_a = 9,2$)
- $CH_3CH_2NH_3^+/CH_3CH_2NH_2$: ion éthylammonium/éthylamine ($pK_a = 10,6$)

c) Polyacides, polybases, espèces amphotères

- Les acides qui peuvent **libérer** simultanément ou successivement **plusieurs protons** sont des **polyacides**.
- Les bases qui peuvent **capter** simultanément ou successivement **plusieurs protons** sont appelées **polybases**.

Exemples :

L'acide phosphorique H_3PO_4 est un triacide qui peut libérer 3 protons selon :



On dit également que H_3PO_4 possède trois acidités.

Les ions PO_4^{3-} (phosphate) et HPO_4^{2-} (hydrogénophosphate) sont des polybases qui peuvent capter respectivement 3 et 2 protons.

Le rôle acide-base des ions H_2PO_4^- (dihydrogénophosphate) et HPO_4^{2-} est particulier, car ils peuvent céder ou capter un proton. L'ion H_2PO_4^- intervient dans le couple $\text{H}_2\text{PO}_4^- / \text{HPO}_4^{2-}$ en tant qu'acide, et dans le couple $\text{H}_3\text{PO}_4 / \text{H}_2\text{PO}_4^-$ en tant que base. De même, l'ion HPO_4^{2-} intervient en tant qu'acide ou en tant que base dans les couples $\text{HPO}_4^{2-} / \text{PO}_4^{3-}$ et $\text{H}_2\text{PO}_4^- / \text{HPO}_4^{2-}$. Ces ions sont des espèces amphotères.

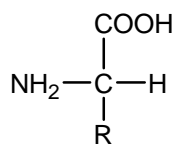
- Une espèce qui intervient en tant qu'acide d'un couple et en tant que base d'un autre couple est une espèce amphotère, ou un ampholyte.

d) Cas particulier des acides α -aminés

Les acides α -aminés constituant les protéines des organismes vivants possèdent tous un groupe fonctionnel amine et un groupe acide carboxylique liés à un même atome de carbone : on parle de position α l'un par rapport à l'autre. Ces fonctions ont en outre toutes les deux des propriétés acido-basiques.

Les acides α -aminés sont par ailleurs des espèces amphotères, en raison de la présence simultanée de ces deux groupes fonctionnels.

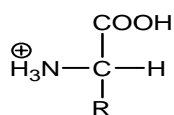
La formule semi-développée générale des acides α -aminés s'écrit :



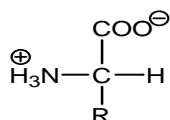
R représente une chaîne latérale, caractéristique de l'acide aminé, et susceptible de contenir un alkyle ou d'autres fonctions acide-base.

Les pK_a de ces deux groupes sont tels qu'en milieu neutre, la fonction acide carboxylique est sous forme de sa base conjuguée (carboxylate $-\text{CO}_2^-$), et la fonction amine est sous forme de son acide conjugué (ammonium $-\text{NH}_3^+$). En solution aqueuse dans l'eau, ils interviennent donc dans les deux couples acido-basiques suivants :

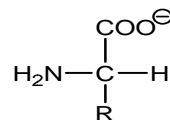
- $\text{H}_2\text{A}^+ / \text{HA}^\pm$ (pK_{a1})
- $\text{HA}^\pm / \text{A}^-$ (pK_{a2})



(a)
 H_2A^+



(b)
 AH^\pm



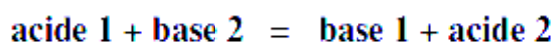
(c)
 A^-

Les valeurs des pK_a varient d'un acide aminé à l'autre. Cependant, pour les 20 acides aminés essentiels, on a : $1,8 < pK_{a1} < 2,6$ et $8,8 < pK_{a2} < 10,6$. A pH neutre (autour de 7), les acides aminés sont donc sous la forme HA^\pm . Ils portent deux charges opposées et sont de **charge globale nulle** ; ce sont des **zwitterions** ou **amphion**.

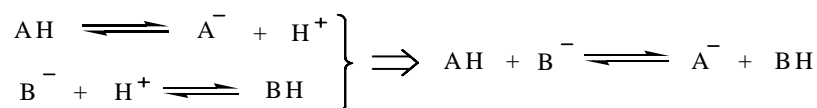
Autrement dit, l'espèce (b) amphotère, schématisé ci-dessus, est dite amphion car elle capte un proton par son groupe carboxylate, tandis qu'elle cède un proton à travers son groupe ammonium.

2) Réaction acido-basique

Les protons n'existant pas à l'état libre en solution, un **acide 1** ne peut céder de protons que s'il est mis en présence d'une **base 2** susceptible de les capter. La réaction de transfert de protons correspondante constitue une réaction acide-base ; son équation peut s'écrire :

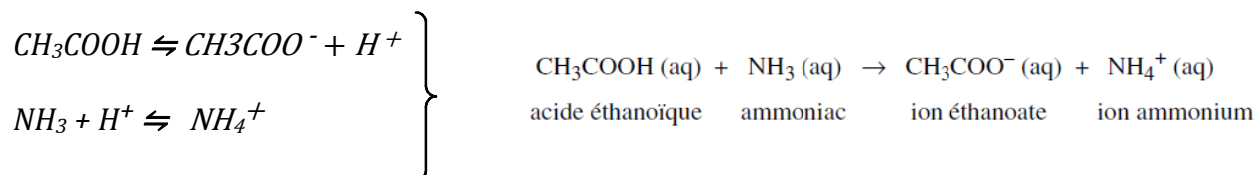


Une réaction acido-basique dans l'eau fait donc toujours intervenir l'acide AH d'un couple et la base B^- d'un autre couple. Elle peut dès lors s'interpréter comme la somme de deux demi-équations acido-basique :



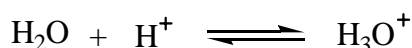
▪ Exemple :

La mise en solution de l'acide acétique, CH_3COOH avec l'ammoniac, NH_3 dans l'eau conduit à une réaction acido-basique dans laquelle NH_3 joue le rôle d'une base :



3) L'eau, espèce amphotère

Dans l'eau, le proton s'hydrate en ion hydronium selon :



D'après la définition de l'acidité selon Brønsted, H_2O est la **base** du couple H_3O^+/H_2O . La molécule d'eau peut également céder un proton pour donner l'ion hydroxyde (OH^-) selon



H_2O est alors l'**acide** du couple H_2O/HO^- . La molécule d'eau est donc une espèce amphotère. L'eau joue un rôle particulier dans les réactions acido-basique en solution, puisqu'il s'agit du solvant.

* L'eau est une espèce amphotère qui peut jouer le rôle d'un acide ou d'une base vis-à-vis d'une autre espèce. Elle intervient dans les couples H_3O^+/H_2O et H_2O/HO^- .

II.3 Constantes d'acidité et de basicité d'un couple

Les espèces acides ou basiques que nous venons de présenter sont des molécules ionisables par le solvant eau. La dissociation par les molécules d'eau peut être totale, ou mener à un équilibre entre la forme acide et la forme basique d'une espèce. Dans ce dernier cas, l'équilibre est caractérisé par la constante d'acidité (pour la dissociation d'un acide) ou de basicité (pour la protonation d'une base) du couple acide-base. Les constantes d'acidité et de basicité sont des constantes thermodynamiques d'équilibre.

1) Relation de Guldberg et Waage en solution aqueuse

Considérons l'équilibre chimique suivant, se produisant en solution aqueuse :



La constante thermodynamique d'équilibre $K^0(T)$ associée à cet équilibre ne dépend que de la température et s'exprime en fonction des activités des espèces à l'équilibre, à l'aide de la relation de Guldberg et Waage (voire le chapitre I) :

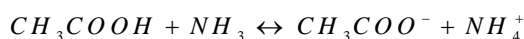
$$K_{eq} = K^0(T) = \frac{a_{C,eq}^{\nu_C} a_{D,eq}^{\nu_D}}{a_{A,eq}^{\nu_A} a_{B,eq}^{\nu_B}} \quad \text{Relation de Guldberg et Waage}$$

Dans le cas des équilibres chimiques en solution aqueuses :

- Le solvant eau est presque pur, donc $a_{H_2O} \approx 1$. On considère que $a_{H_2O} = 1$;
- Pour les solutés, considérées comme dilués : $a = C_i / C^0$ ou C_i est exprimée en mol/L, et $C^0 = 1$ mol/L.

Pour tous les équilibres chimiques en solution aqueuse, l'eau en tant que solvant n'apparaît pas dans la relation Guldberg et Waage. Pour alléger l'écriture de cette relation, on omet souvent de préciser la concentration standard C^0 , ce qui suppose que les **concentrations** C_i des espèces i à l'équilibre soient **toujours exprimées en mol/L**.

Exemple : expression de la constante d'équilibre de la réaction acido-basique suivante :



$$K^0(T) = \frac{a_{CH_3COO^-} \cdot a_{NH_4^+}}{a_{CH_3COOH} \cdot a_{NH_3}} = \frac{\frac{[CH_3COO^-]_{eq} [NH_4^+]_{eq}}{C_0}}{\frac{[CH_3COOH]_{eq} [NH_3]_{eq}}{C_0}} = \frac{[CH_3COO^-]_{eq} [NH_4^+]_{eq}}{[CH_3COOH]_{eq} [NH_3]_{eq}}$$

2) Définition du pH d'une solution

L'acidité d'une solution au sens de Brønsted est liée à la concentration en ions H_3O^+ . On évalue l'acidité d'une solution en utilisant le **pH** (pour « potentiel Hydrogène »), dont la définition a été proposée par Sorensen en 1909 :

$$pH = -\log_{10} a_{H_3O^+}$$

Pour des solutions suffisamment diluées, $a_{H_3O^+} = [H_3O^+]$. Le pH est alors défini par :

$$pH = -\log_{10} [H_3O^+]$$

En pratique, cette formule est utilisable tant que $[H_3O^+] < 1M$ et $[HO^-] < 1M$, soit tant que $0 \leq pH \leq 14$.

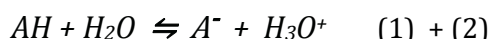
3) Constantes d'acidité ou de basicité d'un couple acide-base

a) Constante d'acidité K_a

Soit le couple acide-base AH/A^- . Comme vu précédemment, l'eau peut jouer le rôle d'une base de Brønsted. L'action de l'acide AH sur le solvant H_2O peut être envisagée comme l'échange de proton suivant :



————— : réaction acido-basique entre AH et H_2O



Il s'agit donc d'une réaction acido-basique. Ce bilan traduit également la dissociation de l'acide AH dans l'eau. La constante thermodynamique d'équilibre de cette réaction acido-basique d'écrit, compte tenu du paragraphe II.3.1 :

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

K_a (ou K_A dans certains ouvrages) est appelée **constante d'acidité** du couple AH/A^- . C'est la constante thermodynamique de l'équilibre acido-basique correspondant à la réaction de l'acide AH sur le solvant H_2O en tant que base.

K_a est une constante thermodynamique d'équilibre. Elle **dépend donc uniquement de la température**. Elle n'est pas désignée à l'aide de la notation classique $K^0(T)$, mais est particularisée dans le cas de réactions acido-basiques. Pour alléger les notations, nous ne

précisions pas l'indice « eq » pour les concentrations, mais il ne faut pas oublier que la constante d'équilibre n'est vérifiée que si l'équilibre chimique est réalisé.

b) pK_a ; relation de Henderson-Hasselbalch

L'expression de la constante d'équilibre K_a peut être modifiée afin de faire apparaître le pH :

$$-\log K_a = -\log \left(\frac{[A^-][H_3O^+]}{[AH]} \right) \Leftrightarrow -\log K_a = -\log [H_3O^+] - \log \left(\frac{[A^-]}{[AH]} \right)$$

On définit le pK_a du couple AH/A^- par la relation : $pK_a = -\log K_a$

pH et pK_a sont reliés par la relation de Henderson-Hasselbalch :

$$pH = pK_a + \log \left(\frac{[A^-]}{[AH]} \right) \quad \text{Relation de Henderson-Hasselbalch}$$

Dés lors que l'on connaît les concentrations en solution d'un acide AH et de sa base conjuguée A^- , cette relation permet de calculer le pH de la solution.

Application :

La concentration $[H^+]$ d'une solution d'acide benzoïque $7,2 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ est de $2,1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$. Calculer le pK_a de l'acide à partir de cette donnée. Quel est le pH de cette solution ?

Corrigé :

1°/ Calcul du pK_a de l'acide benzoïque :



H^+ et $C_6H_5COO^-$ ne provenant que de l'ionisation de l'acide, leurs concentrations sont égales

$$[H^+] = [C_6H_5COO^-] = 2,1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$$[C_6H_5COOH]_{eq} = [C_6H_5COOH] = [C_6H_5COOH]_i - [C_6H_5COO^-] = 7,2 \cdot 10^{-2} \text{ M} - 2,1 \cdot 10^{-3} \text{ M} = \mathbf{6,99 \cdot 10^{-2} \text{ M}}$$

$$K_a = \frac{[H^+][C_6H_5COO^-]}{[C_6H_5COOH]} = \frac{(2,1 \cdot 10^{-3})^2}{6,99 \cdot 10^{-2}} = 6,3 \cdot 10^{-5}$$

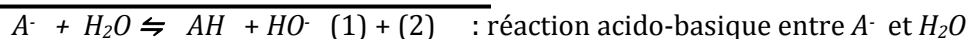
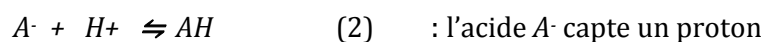
$$\text{D'où : } pK_a = -\log K_a = -\log(6,3 \cdot 10^{-5}) \Rightarrow pK_a = 4,2$$

2°/ Calcul du pH de la solution d'acide benzoïque :

$$\text{La concentration en } [H^+] = 2,1 \cdot 10^{-3} \text{ M} \Rightarrow pH_{C_6H_5COOH} = -\log(2,1 \cdot 10^{-3}) = 2,678 \approx \mathbf{2,68}$$

c) Constante de basicité K_b

Pour définir K_a , nous avons envisagé l'échange d'un proton entre l'acide AH et la base H_2O . De manière analogue, si l'on envisage l'échange d'un proton entre l'acide H_2O et la base A^- :



Ce bilan traduit également la protonation de la base A^- dans l'eau.

La constante thermodynamique d'équilibre K_b de cette réaction s'écrit :

$$K_b = \frac{[AH][HO^-]}{[A^-]}$$

K_b est appelée **constante de basicité** du couple AH/A^- . C'est la constante de l'équilibre acido-basique correspondant à l'action de la base A^- sur le solvant H_2O en tant qu'acide.

d) pK_b

A la constante de basicité K_b , correspond la quantité pK_b définie par : $pK_b = -\log K_b$

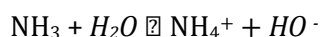
On peut écrire une relation analogue à la relation de Henderson-Hasselbalch, en utilisant une fonction définie par $pOH = -\log [OH^-]$, analogue au pH , mais faisant intervenir les ions OH^- :

$$pOH = pK_b + \log \frac{[AH]}{[A^-]}$$

Application :

A 25 °C, une solution aqueuse d'ammoniaque 10^{-2} M est ionisée à 4.2%. Calculer la constante de basicité de l'ammoniac.

Corrigé:



$$[NH_4^+] = [HO^-] = 0,042 \cdot 10^{-2} \text{ M} = \mathbf{4,2 \cdot 10^{-4} \text{ M}}$$

$$[NH_3]_{\text{eq}} = [NH_3] = [NH_3]_i - [NH_4^+] = 10^{-2} \text{ M} - 4,2 \cdot 10^{-4} \text{ M} = \mathbf{9,6 \cdot 10^{-3} \text{ M}}$$

$$K_b = \frac{[NH_4^+][HO^-]}{[NH_3]} = \frac{(4,2 \cdot 10^{-4})^2}{9,6 \cdot 10^{-3}} = 1,8 \cdot 10^{-5}$$

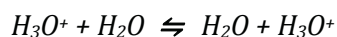
$$pK_b = -\log K_b = -\log(1,8 \cdot 10^{-5}) \Rightarrow pK_b = 4,74$$

4) Produit ionique, K_e et autoprotolyse de l'eau

En solution aqueuse, les constantes d'acidité des deux couples du solvant eau, H_3O^+/H_2O et H_2O/HO^- , jouent un rôle particulier.

- **Couple H_3O^+/H_2O :**

Considérons la réaction acido-basique de l'acide du couple, H_3O^+ , avec une molécule d'eau :



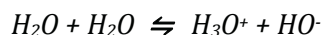
Cet équilibre ne modifie pas les concentrations en solution, car

$$K_a(\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}) = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = 1$$

Le pK_a du couple $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$ vaut : $pK_a(\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}) = 0$

- **couple $\text{H}_2\text{O}/\text{HO}^-$:**

Considérons la réaction acido-basique de la base du couple, H_2O , avec une molécule d'eau :



Cet équilibre est appelée **équilibre d'autoprotolyse de l'eau**. Il s'agit de la réaction d'une molécule d'eau sur une autre molécule d'eau. Pour cet équilibre :

$$K_a(\text{H}_2\text{O}/\text{HO}^-) = K_e = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{HO}^-]$$

K_e est appelé produit ionique de l'eau. K_e est une constante thermodynamique d'équilibre et dépend donc de la **température**.

On retiendra que $K_e = 10^{-14}$ à 25 °C

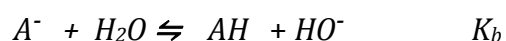
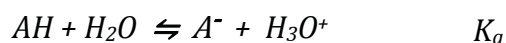
t (°C)	$K_e(\text{T})$
0	$0,114 \cdot 10^{-14}$
25	$1,01 \cdot 10^{-14}$
50	$5,47 \cdot 10^{-14}$
100	$49 \cdot 10^{-14}$

Dans toute solution aqueuse, l'équilibre d'autoprotolyse a lieu. On peut donc toujours écrire que $K_e = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{HO}^-]$.

On en déduit que le pK_a du couple $\text{H}_2\text{O}/\text{HO}^-$ vaut : $pK_a(\text{H}_2\text{O}/\text{HO}^-) = 14$

Remarquons également que, par définition, $pK_e = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] - \log[\text{HO}^-]$. Cette égalité fournit la relation suivante : **$pK_e = pH + pOH$**

5) Relation entre pK_a , pK_b et pK_e



Lorsqu'un équilibre est la combinaison linéaire d'autres équilibres, sa constante thermodynamique d'équilibre peut s'exprimer en fonction des constantes de ces équilibres (voire le cours de thermodynamique). La constante d'autoprotolyse de l'eau s'exprime donc en fonction des constantes d'acidité et de basicité du couple AH/A^- :

$$K_e = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{HO}^-] = \frac{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{AH}]} \cdot \frac{[\text{AH}][\text{HO}^-]}{[\text{A}^-]} = K_a K_b$$

En passant au logarithme décimale : $pK_a + pK_b = pK_e = 14$

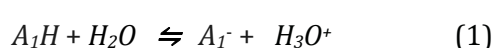
*** Remarque :**

Il est souvent demandé dans les travaux dirigés d'exprimer une constante d'équilibre en fonction des constantes d'équilibre des différents équilibres chimiques dont l'équilibre étudié est une combinaison linéaire. Il faut donc se familiariser avec ces calculs.

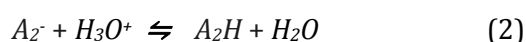
II.4 Classement des couples acide-base et évolution des réactions acido-basiques

1) Force relative des acides et des bases ; échelle de pK_a

Soient deux couples A_1H/A_1^- (pK_{a1}) et A_2H/A_2^- (pK_{a2}). Considérons l'équilibre acido-basique entre l'acide A_1H et la base A_2^- :



$$K_1 = K_{a1} = \frac{[\text{A}_1^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{A}_1\text{H}]}$$



$$K_2 = \frac{1}{K_{a2}} = \frac{[\text{A}_2\text{H}]}{[\text{A}_2^-][\text{H}_3\text{O}^+]}$$



$$K = \frac{K_{a1}}{K_{a2}} = \frac{[\text{A}_1^-][\text{A}_2\text{H}]}{[\text{A}_1\text{H}][\text{A}_2^-]}$$

Cet équilibre permet d'évaluer qualitativement la force relative des acides A_1H et A_2H :

- l'équilibre (3) sera **déplacé vers la droite** si l'acide A_1H cède plus facilement un proton que l'acide A_2H , c'est-à-dire **si A_1H est un acide plus fort que A_2H** .
- l'équilibre (3) sera **déplacé vers la gauche** si l'acide A_2H cède plus facilement un proton que l'acide A_1H , c'est-à-dire **si A_2H est un acide plus fort que A_1H** .

Ce raisonnement qualitatif est également valable du point de vue de **la force relative des bases** A_1^- et A_2^- .

- l'équilibre (3) sera **déplacé vers la droite** si la base A_2^- capte plus facilement un proton que la base A_1^- , c'est-à-dire **si A_2^- est une base plus forte que A_1^-** .
- l'équilibre (3) sera **déplacé vers la gauche** si la base A_1^- capte plus facilement un proton que la base A_2^- , c'est-à-dire **si A_1^- est une base plus forte que A_2^-** .

L'équilibre (3) est une combinaison linéaire des équilibres (1) et (2). Sa constante d'équilibre K est égale au produit des constantes $K_1 = K_{a1}$ et $K_2 = 1/K_{a2}$. K peut également être exprimée en fonction de pK_{a1} et pK_{a2} :

$$K = \frac{K_{a1}}{K_{a2}} = 10^{pK_{a2} - pK_{a1}}$$

Quantitativement, la position de l'équilibre dépend de la valeur de sa constante d'équilibre K :

- Si $K > 1$, l'équilibre est **déplacé vers la droite**, en faveur des produits A_1^- et A_2H .
- Si $K < 1$, l'équilibre est **déplacé vers la gauche**, en faveur des réactifs A_1H et A_2^- .

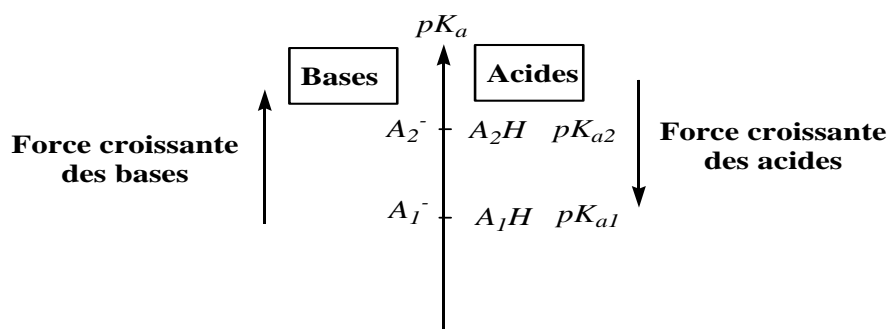
L'expression de K en fonction de pK_{a1} et pK_{a2} permet alors de classer les couples acide-base selon la force des acides ou des bases conjuguées. Ce classement est indispensable pour prévoir rapidement la nature d'une réaction acido-basique entre deux espèces chimiques :

Constante d'équilibre	Constantes d'acidité	pK_a	Force des acides et des bases
$K > 1$ équilibre déplacé vers la droite	$K_{a1} > K_{a2}$	$pK_{a1} < pK_{a2}$	acides : A_1H est plus fort que A_2H bases : A_1^- est moins forte que A_2^-
$K < 1$ équilibre déplacé vers la gauche	$K_{a2} > K_{a1}$	$pK_{a1} > pK_{a2}$	acides : A_1H est moins fort que A_2H bases : A_1^- est plus forte que A_2^-

* La force des acides augmente lorsque le pK_a des couples diminue.

* La force des bases augmente lorsque le pK_a des couples augmente.

Nous adoptons par la suite une représentation schématique d l'échelle des pK_a des couples :



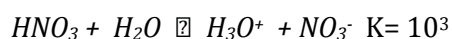
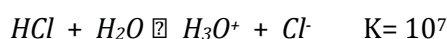
Sur cette représentation, il faut impérativement que **l'échelle des pK_a soit graduée vers le haut**, que les **bases** soient reportées **à gauche** de l'axe, et les **acides à droite** de l'axe.

2) Echelle de pK_a dans l'eau

a) Acides forts

D'après ce qui précède, tous les acides appartenant à des couples dont le pK_a serait inférieur au pK_a du couple H_3O^+/H_2O ($pK_a (H_3O^+/H_2O) = 0$), et serait par conséquent négatif, réagissent totalement avec le solvant eau, pour donner des ions H_3O^+ . La réaction est d'autant plus totale que les molécules H_2O sont en large excès.

- **Exemple**: les molécules d'acide chlorhydrique et d'acide nitrique sont totalement dissociées :



** Dans l'eau, les acides totalement dissociés en ions H_3O^+ et en leur base conjuguée sont des acides forts. La réaction des bases conjuguées sur l'eau redonnant l'acide fort ne se produit pas. Dans l'eau, les bases conjuguées des acides forts sont dites bases indifférentes ou spectatrices.*

** Aucun acide plus fort que H_3O^+ n'existe en solution aqueuse. On dit que les acides forts sont nivelés par l'eau.*

b) Bases fortes

Les bases des couples qui auraient un pK_a supérieur au $pK_a (H_2O/HO^-) = 14$ réagissent totalement avec l'eau en tant qu'acide pour donner des ions hydroxydes et leur acide conjugué.

- **Exemple**: $C_2H_5OH/C_2H_5O^-$ (éthanol/ion éthanolate).

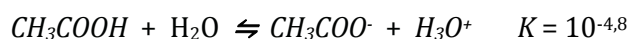
** Dans l'eau, les bases subissant une réaction de protonation totale pour donner leur acide conjugué et des ions HO^- sont des bases fortes. La réaction des acides conjugués sur l'eau redonnant la base forte ne se produit pas. Dans l'eau, les acides conjugués des bases fortes sont dits acides indifférents.*

** Aucune base plus forte que HO^- n'existe en solution aqueuse. On dit alors que les bases fortes sont nivelées par l'eau.*

c) Acides faibles

Il s'agit des acides des couples ayant un pK_a supérieur au $pK_a (H_3O^+/H_2O) = 0$, donc positif. La réaction acido-basique des ces acides avec l'eau est équilibrée. Ils sont partiellement dissociés par le solvant.

- **Exemple**: CH_3COOH/CH_3COO^- (acide acétique/ion acétate).

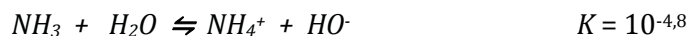


d) Bases faibles

Il s'agit des bases des couples ayant un pK_a inférieur au $pK_a(H_2O/HO^-) = 14$.

La réaction acido-basique des ces bases avec l'eau est équilibrée. Les bases conjuguées d'acides faibles sont des bases faibles.

- **Example** : NH_4^+/NH_3 (ion ammonium/ ammoniac)



* *Aucun acide plus fort que H_3O^+ et aucune base plus forte que HO^- n'existent en solution aqueuse. L'échelle de pK_a des couples présentant des propriétés acido-basiques faibles dans l'eau est comprise entre $pK_a(H_3O^+/H_2O) = 0$ et $pK_a(H_2O/HO^-) = 14$.*

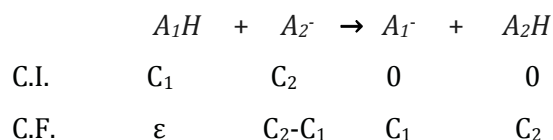
3) Evolution des réactions acido-basiques

a) réaction acido-basique totale

Si $K \gg 1$, la réaction acido-basique est très déplacée vers la droite, et la réaction peut être considérée comme **totale**. La quantité de produit formé peut alors être déduite de la quantité du **réactif limitant** (par défaut) introduite au départ, en tenant compte du coefficient stœchiométrique. Un critère retenu pour considérer une réaction comme totale est :

$$K > 10^3 \Leftrightarrow pK_{a2} - pK_{a1} > 3$$

Dans le cas d'une réaction totale, les réactifs sont séparés des produits par une simple flèche dans l'équation de réaction. Lors du bilan de quantité de matière, exprimée en concentration si le volume est constant, on reporte les concentrations initiales (C.I, avec ici A_1H comme réactif limitant) et les concentrations finales (C.F.). Il ne reste qu'une infime concentration ε du réactif limitant après réaction :



b) réaction acido-basique négligeable

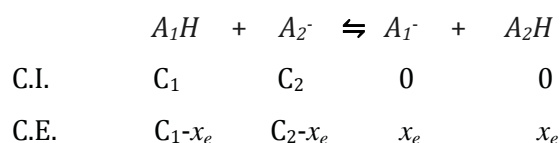
Si $K \ll 1$, la réaction acido-basique est très peu déplacée vers la gauche, et la réaction est considérée peu avancée. On dit qu'elle ne modifie quasiment pas les concentrations en solution. Un critère retenu pour considérer une réaction comme négligeable est :

$$K < 10^{-3} \Leftrightarrow pK_{a2} - pK_{a1} < -3$$

L'avancement volumique d'une réaction peu avancée est négligeable devant : $x \ll 1$

c) réaction acido-basique équilibrée

Dans les autres cas, la réaction acido-basique est dite équilibrée : réactifs et produits de réaction coexistent (ou cohabitent) en solution. L'équation de réaction est écrite à l'aide d'une double flèche. Lors du bilan de quantité de matière, exprimé en concentration si le volume est constant, on reporte les concentrations initiales (C.I.) et les concentrations à l'équilibre (C.E.). On utilisera l'avancement volumique de réaction, x



Pour alléger les notations, on omettra dans la suite l'indice « e » désignant l'avancement volumique à l'équilibre.

Applications :

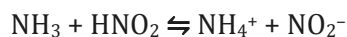
1) On mélange 10 mL d'une solution d'acide nitreux HNO_2 à 0,02 mol. L^{-1} et 10 mL de solution d'ammoniac NH_3 à 0,04 mol. L^{-1} . Déterminer l'avancement de la réaction à l'équilibre. Conclure.

2) On mélange à présent 10 mL d'une solution d'éthanoate de sodium à 0,02 mol. L^{-1} et 10 mL de solution de chlorure d'ammonium à 0,02 mol. L^{-1} . Déterminer l'avancement de la réaction à l'équilibre. Conclure.

Données : $pK_a(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}/\text{CH}_3\text{CO}_2^-) = 4,7$; $pK_a(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) = 9,2$; $pK_a(\text{HNO}_2/\text{NO}_2^-) = 3,2$.

Corrigé:

1) L'équation de la réaction acido-basique qui se produit s'écrit :



Sa constante vaut : $K_{\text{éq}}(T) = 10^{(9,2 - 3,2)} = \mathbf{10^6}$

En notant $\xi_{V, \text{éq}}$ l'avancement volumique à l'équilibre et en tenant compte de la dilution lors du mélange :

$$[\text{HNO}_2] = 0,01 - \xi_{V, \text{éq}}$$

$$[\text{NH}_3] = 0,02 - \xi_{V, \text{éq}}$$

$$[\text{NH}_4^+] = [\text{NO}_2^-] = \xi_{V, \text{éq}}$$

Lorsque l'équilibre est atteint :

$$K^0(T) = K_{\text{éq}}(T) = Q_{\text{éq}} = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{NO}_2^-]}{[\text{NH}_3][\text{HNO}_2]}$$

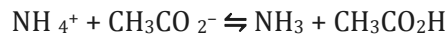
$$K_{\text{éq}}(T) = \frac{(\xi_{V,\text{éq}})^2}{(0.01 - \xi_{V,\text{éq}})(0.02 - \xi_{V,\text{éq}})}$$

En résolvant l'équation, il vient :

$$\xi_{V,\text{éq}} = 0,010 - 10^{-8} \approx \mathbf{0,010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}$$

$$\xi_{V,\text{éq}} \approx \xi_{V,\text{max}}, \text{ la réaction est totale.}$$

2) L'équation de la réaction qui se produit s'écrit :



Sa constante vaut :

$$K^0(T) = K_{\text{éq}}(T) = 10^{(4,7 - 9,2)} = 10^{-4,5} = \mathbf{3,2 \cdot 10^{-5}}$$

En notant $\xi_{V,\text{éq}}$ l'avancement volumique à l'équilibre et en tenant compte de la dilution lors du mélange :

$$\begin{aligned} [\text{NH}_4^+] &= [\text{CH}_3\text{CO}_2^-] = 0,010 - \xi_{V,\text{éq}} \\ [\text{NH}_3] &= [\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}] = \xi_{V,\text{éq}} \end{aligned}$$

Lorsque l'équilibre est atteint :

$$K^0(T) = K_{\text{éq}}(T) = Q_{\text{éq}} = \frac{[\text{NH}_3][\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]}{[\text{NH}_4^+][\text{CH}_3\text{CO}_2^-]}$$

$$K_{\text{éq}}(T) = \frac{(\xi_{V,\text{éq}})^2}{(0.01 - \xi_{V,\text{éq}})^2}$$

En résolvant l'équation, il vient :

$$\xi_{V,\text{éq}} = \mathbf{5,7 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}$$

$$\xi_{V,\text{éq}} \approx 0, \text{ la réaction est négligeable ou nulle.}$$

II.5 Domaines et diagrammes de prédominance et courbes de distribution

Toute mise en solution d'une espèce acide ou basique mène aux équilibres chimiques (1) et (2) suivants :



En vertu de la conservation de la matière, la concentration totale C d'une solution contenant la forme acide AH et la forme basique A^- est constant: $C = [AH] + [A^-]$.

De plus, à l'équilibre, les concentrations satisfont les constantes K_a et K_b . En conséquence :

- équilibre de dissociation (1) : Le rapport $[A^-]/[AH]$ est d'autant plus faible que la concentration en ions H_3O^+ de la solution est grande (c'est-à-dire que son pH est faible), puisque la quantité $[A^-][H_3O^+]/[AH]$ est constamment égale à K_a . Lorsque le pH diminue, $[AH]$ augmente, alors que $[A^-]$ diminue.
- équilibre de protonation (2) : Le rapport $[AH] / [A^-]$ est d'autant plus faible que la concentration en ions HO^- de la solution est grande (c'est-à-dire que son pH est élevé), puisque la quantité $[HO^-][AH] / [A^-]$ est constamment égale à K_b . Lorsque le pH augmente, $[A^-]$ augmente, alors que $[AH]$ diminue.

Ce raisonnement qualitatif montre que selon le pH , la forme acide AH et la forme basique A^- vont être successivement les formes prédominantes du couple AH/A^- en solution.

1) Domaines de prédominance

Lorsqu'une espèce chimique peut être présente en solution sous deux formes A_1 et A_2 différentes, on considère généralement que **la forme A_1 prédomine en solution par rapport à la forme A_2** si :

$$[A_1] > [A_2]$$

A_1 est majoritaire en solution par rapport à la forme A_2 si :

$$[A_1] > 10 [A_2]$$

- domaine de prédominance de la forme acide AH du couple AH/A^- :

Le domaine de prédominance de la forme acide AH est le domaine de pH pour lequel :

$$[AH] > [A^-] \Leftrightarrow 1 > \frac{[A^-]}{[AH]} \Leftrightarrow [H_3O^+] > \frac{[A^-][H_3O^+]}{[AH]} \Leftrightarrow [H_3O^+] > K_a$$

On fait apparaître la condition sur le pH de la solution en passant à l'opposé du logarithme décimale (-log) : $-\log([H_3O^+]) < -\log(K_a)$

Le domaine de prédominance de la forme acide AH du couple AH/A^- correspond à :

$$pH < pK_a$$

- domaine de prédominance de la forme basique A^- du couple AH/A^- :

$$[A^-] > [AH] \Leftrightarrow \frac{[A^-]}{[AH]} > 1 \Leftrightarrow \frac{[A^-][H_3O^+]}{[AH]} > [H_3O^+] \Leftrightarrow K_a > [H_3O^+]$$

Soit,
$$-\log(K_a) < -\log([H_3O^+])$$

Le domaine de prédominance de la forme basique A^- du couple AH/A^- correspond à :
 $pH > pK_a$

- On peut également rechercher le pH particulier pour lequel $[A^-] = [AH]$:

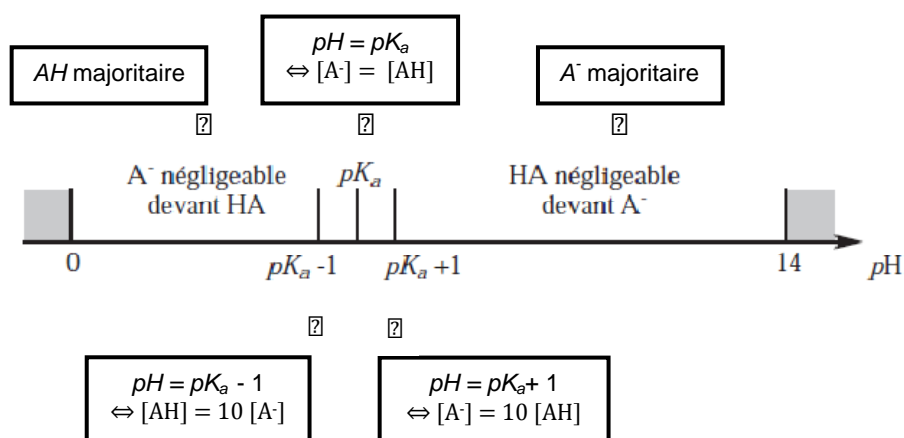
$$\frac{[A^-]}{[AH]} = 1 \Leftrightarrow \frac{[A^-][H_3O^+]}{[AH]} = [H_3O^+] \Leftrightarrow K_a = [H_3O^+]$$

La forme acide AH et la forme basique A^- sont **présentes en quantités égales** lorsque :
 $pH = pK_a$

Ce dernier résultat peut être rapidement retrouvé à l'aide de la relation de *Henderson-Hasselbalch*, et donne la signification du pK_a d'un couple : **le pK_a est le pH pour lequel la solution est une solution équimolaire de la forme acide et de la forme basique d'une même espèce.**

2) Diagrammes de prédominance

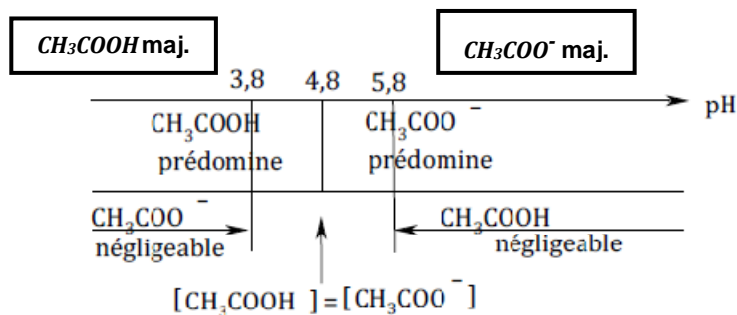
Les domaines de prédominances des formes AH et A^- peuvent être visualisés simplement sur un diagramme horizontal gradué en unité de pH , comme présenté ci-dessous :



Exemple : couple acide éthanoïque/ion éthanoate

On donne $pK_a(CH_3COOH/CH_3COO^-) = 4,8$.

- Domaine de prédominance de la forme acide CH_3COOH : $pH < pK_a \Leftrightarrow pH < 4,8$
- Domaine de prédominance de la forme basique CH_3COO^- : $pH > pK_a \Leftrightarrow pH > 4,8$



3) Courbes de distribution

Pour avoir une idée plus précise de la distribution des formes acides(s) et basiques(s) d'une espèce en fonction du pH , on utilise les courbes de distribution des formes acide-base de cette espèce. Ces derniers sont des courbes qui décrivent l'évolution du pourcentage de chaque espèce acide ou base en fonction du pH (% espèce = $f(pH)$).

Les pourcentages des espèces présentes en solution sont calculés en résolvant un système d'équations, établies à partir des équations de conservation de matière et des constantes d'équilibre.

a) Courbes de distribution d'un monoacide

Soit une solution obtenue en dissolvant, **entre autres**, le monoacide HA de constante K_a (ou K_A) à la concentration c . Le pH de la solution dépend de l'ensemble des espèces présentes dans la solution ; il constitue la variable.

L'acide HA introduit se répartit entre les espèces HA et A^- . Donc, quelle que soit la valeur du pH de la solution :

$$c = [HA] + [A^-]$$

Notons h , la concentration en ion hydronium :

$$h = [H_3O^+]$$

alors :

$$c = [HA] \cdot \left(1 + \frac{[A^-]}{[HA]}\right) = [HA] \cdot \left(1 + \frac{K_A}{h}\right)$$

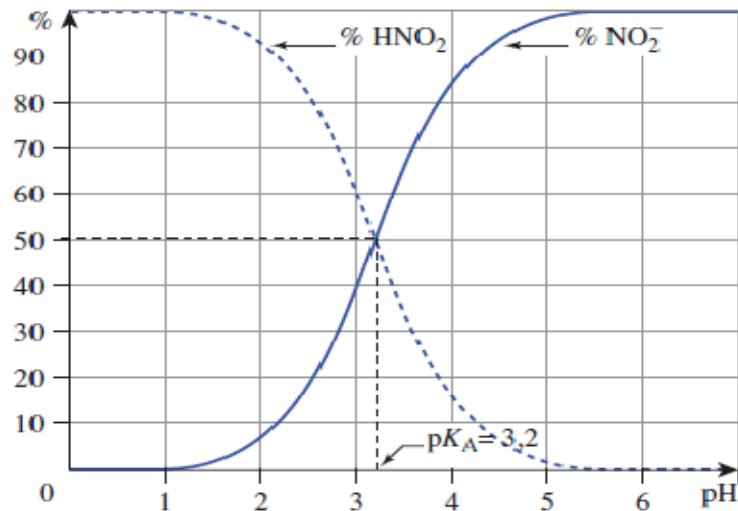
d'où :

$$\% HA = \frac{[HA]}{c} = \frac{h}{K_A + h}$$

et :

$$\% A^- = \frac{[A^-]}{c} = \frac{K_A}{K_A + h}$$

Exemple : Courbe de distribution des espèces acide-base du couple $\text{HNO}_2/\text{NO}_2^-$ de pK_a 3.2



b) Courbes de distribution d'un polyacide

Pour un diacide H_2A de constante d'acidité K_{a1} et K_{a2} à la concentration c :

$$c = [\text{H}_2\text{A}] + [\text{HA}^-] + [\text{A}^{2-}] = [\text{H}_2\text{A}] \cdot \left(1 + \frac{[\text{HA}^-]}{[\text{H}_2\text{A}]} + \frac{[\text{A}^{2-}]}{[\text{H}_2\text{A}]}\right)$$

soit, avec :

$$K_{A1} = \frac{[\text{HA}^-] \cdot h}{[\text{H}_2\text{A}]} \quad \text{et} \quad K_{A2} = \frac{[\text{A}^{2-}] \cdot [h]}{[\text{HA}^-]}$$

$$c = [\text{H}_2\text{A}] \frac{h^2 + K_{A1} \cdot h + K_{A1} \cdot K_{A2}}{h^2}$$

alors :

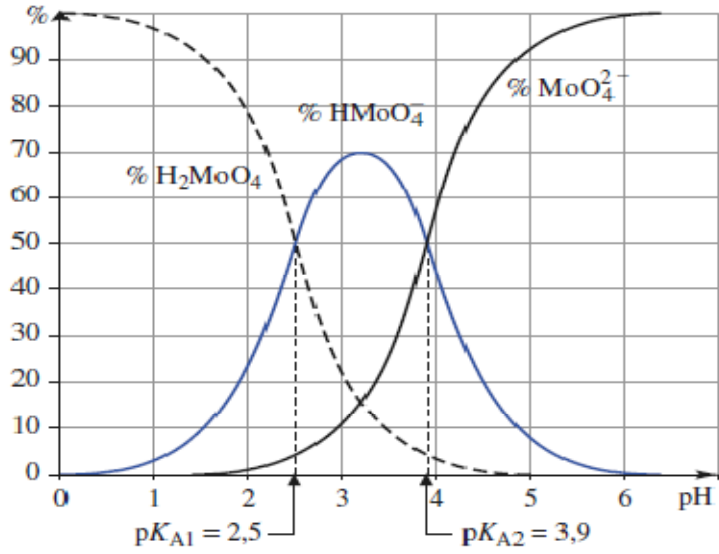
$$\% \text{H}_2\text{A} = \frac{[\text{H}_2\text{A}]}{c} = \frac{h^2}{K_{A1} \cdot K_{A2} + K_{A1} \cdot h + h^2}$$

$$\% \text{HA}^- = \frac{[\text{HA}^-]}{c} = \frac{K_{A1} \cdot h}{K_{A1} \cdot K_{A2} + K_{A1} \cdot h + h^2}$$

et :

$$\% \text{A}^{2-} = \frac{[\text{A}^{2-}]}{c} = \frac{K_{A1} \cdot K_{A2}}{K_{A1} \cdot K_{A2} + K_{A1} \cdot h + h^2}$$

Exemple : Courbe de distribution des espèces acide-base pour l'acide molybdique H_2MoO_4 de $pK_{a1} = 2,5$ et $pK_{a2} = 3,9$.



CHAPITRE II :

RÉACTIONS ACIDO-BASIQUES Deuxième Partie (Aspects quantitatifs)

CHAPITRE II : RÉACTIONS ACIDO-BASIQUES

Deuxième Partie (Aspects quantitatifs)

II.6 Calculs de pH en solution aqueuse

- 1) Méthodes de calcul
 - a) *Méthode systématique*
 - b) *Méthode de la réaction prépondérante*
- 2) pH de solutions d'acides ou de bases seules
 - a) *Solutions acides, solutions basiques*
 - b) *pH d'une solution d'acide fort*
 - c) *pH d'une solution de base forte*
 - d) *pH d'une solution d'acide faible*
 - e) *pH d'une solution de base faible*
 - f) *pH de solutions de polyacides ou de polybases*
- 3) pH de mélanges particuliers d'acides et de bases
 - a) *Solution d'acide faible et de sa base conjuguée : solution tampon*
 - b) *Solution équimolaire d'un acide faible et d'une base faible*
 - c) *Cas particulier d'une espèce amphotère*
 - d) *Point isoélectrique des acides aminés*
- 4) pH de divers mélanges d'acides et de bases
 - a) *Mélange d'une base forte et d'un acide faible*
 - b) *Mélange de deux acides faibles*

II.7 Titrages acido-basiques

- 1) Titrage d'un acide ou d'une base : définitions et méthodes
- 2) Aspect pratique des titrages
- 3) Titrage acide fort – base forte
 - a) *Suivi pH -métrique du titrage*
 - b) *Suivi conductimétrie du titrage*
- 4) Titrage acide faible – base forte
 - a) *Suivi pH -métrique du titrage*
 - b) *Suivi conductimétrie du titrage*
- 5) Titrage d'un polyacide
 - a) *Étude théorique*
 - b) *Exemples de titrages de polyacides*
 - c) *Exemple de titrage d'une polybase*

II.6 Calculs de pH en solution aqueuse

1) Hypothèses de calculs ; conditions d'étude

Avant de développer des calculs de pH , il est nécessaire de rappeler ou de préciser quelques hypothèses ou conditions d'étude.

a) Espèces majoritaires ; espèces minoritaires

Dans un bilan de matière, il est légitime de négliger la concentration de l'espèce X devant celle de l'espèce Y , lorsque la concentration de X est faible par rapport à celle de Y . Nous admettrons dans la pratique que c'est le cas lorsque :

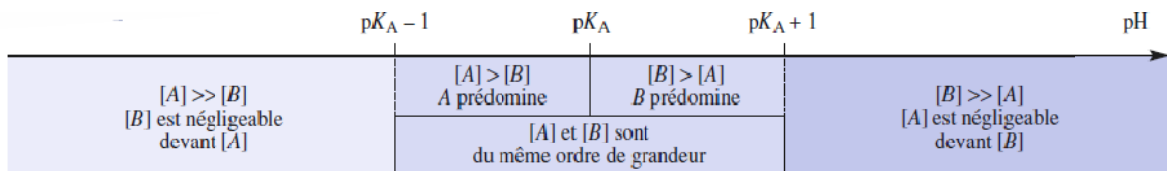
$$[X] \leq [Y] / 10$$

L'application de ce critère à un couple acide-base A/B , permet, en tenant compte de l'équation suivante :

$$pH = pK_A + \log \left(\frac{[B]}{[A]} \right)$$

de considérer que, comme le résume le *diagramme de prédominance des espèces ci-dessous* :

- pour $pH \leq pK_A - 1$, la concentration de l'espèce basique B est négligeable devant celle de l'espèce acide : $[B] \ll [A]$;
- pour $pH \geq pK_A + 1$, la concentration de l'espèce acide A est négligeable devant celle de l'espèce basique : $[A] \ll [B]$.



Espèces acide ou basique négligeables en fonction du pH .

b) Calculs de pH et autoprotolyse de l'eau

■ La concentration des ions hydroxyde est négligeable devant celle des ions hydronium si $[H_3O^+] \geq 10 \cdot [HO^-]$. À l'aide du produit ionique de l'eau:

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

cette inégalité s'écrit :

$$[H_3O^+] \geq 10 \cdot \frac{K_e}{[H_3O^+]}$$

soit $[H_3O^+]^2 \geq 10 \cdot K_e$, c'est-à-dire : $pH \leq \frac{1}{2} \cdot (pK_e - 1)$

soit, à 25 °C : $pH \leq 6,5$

■ La concentration des ions hydronium est négligeable devant celle des ions hydroxyde si $[HO^-] \geq 10 \cdot [H_3O^+]$. À l'aide du produit ionique de l'eau, cette inégalité devient :

$$\frac{K_e}{[H_3O^+]} \geq 10 \cdot [H_3O^+]$$

soit $[H_3O^+]^2 \leq 0,10 \cdot K_e$, c'est-à-dire : $pH \geq \frac{1}{2} \cdot (pK_e + 1)$

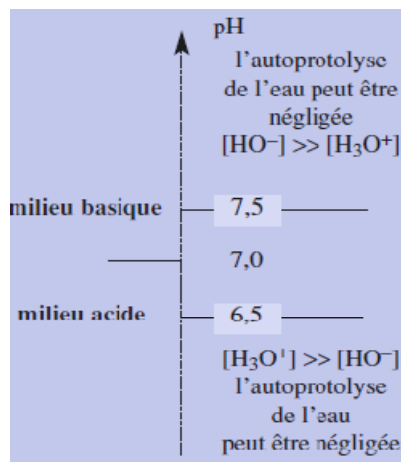
soit, à 25 °C : $pH \geq 7,5$

À 25 °C, dans une solution aqueuse :

- si $pH \leq 6,5$, $[HO^-]$ est négligeable devant $[H_3O^+]$;
- si $pH \geq 7,5$, $[H_3O^+]$ est négligeable devant $[HO^-]$.

D'un point de vue chimique, cela revient à négliger l'autoprotolyse de l'eau, devant les autres réactions pour $pH \leq 6,5$ ou $pH \geq 7,5$.

Par la suite, les calculs de pH seront limités aux domaines de concentration où l'autoprotolyse de l'eau peut être négligée.



Autoprotolyse de l'eau et pH d'une solution.

c) Précisions des mesures de pH ; conséquences

Calculons l'erreur commise sur une concentration en ions hydronium lorsque celle-ci est déterminée à partir d'une mesure de pH .

Par définition: $pH = -\log [H_3O^+]$

$$2,3 \cdot pH = -\ln [H_3O^+]$$

soit:

$$2,3 \cdot d(pH) = -d(\ln [H_3O^+]) = -\frac{d[H_3O^+]}{[H_3O^+]}$$

d'où:

soit finalement :

$$\frac{d[\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = -2,3 \cdot d(\text{pH})$$

En assimilant les différentielles $d[\text{H}_3\text{O}^+]$ et $d(\text{pH})$ aux erreurs et le maximum de leurs valeurs absolues respectivement aux incertitudes $\Delta[\text{H}_3\text{O}^+]$ et ΔpH , il vient :

$$\frac{\Delta [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = 2,3 \cdot \Delta\text{pH}$$

Le *Tableau* suivant présente les conséquences de cette relation.

Précision sur la concentration en ions H_3O^+ en fonction de la précision sur le pH de la solution.

ΔpH	$\frac{\Delta [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$
0,01	2,3 %
0,05	11,5 %
0,1	23 %

Si le pH d'une solution est connu à 0,05 unité près, la précision sur la concentration en ions hydronium n'est alors que de 11,5 %. Inversement, pour que le pH d'une solution soit connu à 0,05 unité près, il suffit que $[\text{H}_3\text{O}^+]$ soit connue à 11,5 % près.

De cette étude, nous concluons que :

- Le résultat d'un calcul de pH ne doit être fourni qu'avec deux décimales au maximum.
- La concentration d'une espèce en solution ne doit jamais être déterminée à partir d'une mesure de pH , mais toujours à partir d'un dosage.

d) Méthode générale de calcul du pH d'une solution aqueuse

Le calcul du pH d'une solution peut s'effectuer en suivant la démarche suivante :

- écrire les équations des réactions susceptibles de se produire entre les espèces présentes dans l'eau ou entre ces espèces et l'eau ;
- rechercher parmi ces réactions la **réaction prépondérante**, c'est-à-dire celle qui a la constante thermodynamique K^0 la plus élevée ;
- calculer l'avancement volumique de cette réaction prépondérante ;
- en déduire le pH de la solution.

2) pH de solutions d'acide fort ou de base forte dans l'eau

La définition d'un acide fort et d'une base forte dans l'eau a été donnée dans la première partie de ce chapitre. Il est d'usage de considérer leur réaction avec l'eau comme une réaction totale.

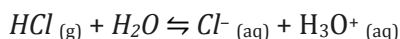
a) pH d'une solution d'acide fort dans l'eau

Considérons une solution d'un acide fort, par exemple d'acide chlorhydrique (*) $pK_A(HCl/Cl^-) = -6,3$. Cette solution de volume V a été obtenue par dissolution d'une quantité n de chlorure d'hydrogène gazeux HCl ; la concentration apportée en chlorure d'hydrogène est égale à c telle que :

$$c = \frac{n}{V}$$

(*) Remarque : Un acide est dit fort dans l'eau si le pK_A du couple auquel il appartient est négatif ou nul : $pK_A < 0$. L'acide chlorhydrique HCl , l'acide nitrique HNO_3 , l'acide perchlorique $HClO_4$, l'acide bromhydrique HBr , l'acide iodhydrique HI sont des monoacides forts. La première acidité de l'acide sulfurique H_2SO_4 relative au couple H_2SO_4/HSO_4^- est forte.

Lors de la mise en solution, HCl réagit avec l'eau selon la réaction d'équation :



De constante $K^0 = K_A = 10^{-pK_A} = 10^{6,3} = 2 \cdot 10^6$, cette réaction peut être effectivement considérée comme totale ; l'avancement volumique final est égal à l'avancement volumique maximal, d'où :

$$[Cl^-] = [H_3O^+] = h = c \quad \text{et} \quad \mathbf{pH = -\log c = pc}$$

(Par la suite, nous noterons : $h = [H_3O^+]$ et $\omega = [HO^-]$)

Cette relation, **indépendante de la nature du monoacide fort**, est valable :

- si $pH \leq 6,5$, soit ici $c \geq 3,2 \cdot 10^{-7} \text{ mol. L}^{-1}$ pour que l'autoprotolyse de l'eau puisse être négligée ;
- si la solution est suffisamment diluée ($c \leq 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol. L}^{-1}$) pour que l'on puisse écrire $pH = -\log(a(H_3O^+)) \approx -\log([H_3O^+] / c^0)$

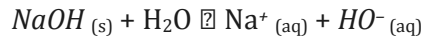
b) pH d'une solution de base forte dans l'eau

Soit une solution d'une base forte, par exemple d'hydroxyde de sodium(*) ou soude. Cette solution de volume V a été obtenue par dissolution d'une quantité n d'hydroxyde de sodium solide $NaOH$; la concentration apportée en hydroxyde de sodium est égale à c telle que :

$$c = \frac{n}{V}$$

(*) Remarque : Une base est dite forte dans l'eau si le pK_A du couple auquel elle appartient est supérieur à pK_e , soit à 25 °C : $pK_A > 14$. Les ions alcoolates (CH_3O^- , $C_2H_5O^-$, ...) l'ion amidure NH_2^- , l'ion hydrure H^- , les organomagnésiens $R-Mg-X$, sont des exemples de monobases fortes. L'hydroxyde de sodium $NaOH$ (s) ou soude, et l'hydroxyde de potassium KOH (s) ou potasse, qui se dissolvent dans l'eau en libérant des ions hydroxyde HO^- sont aussi des bases fortes.

Lors de la mise en solution, $NaOH$ se dissocie totalement dans l'eau selon la réaction d'équation :



Cette réaction est totale, aussi l'avancement volumique final est-il égal à l'avancement volumique maximal, d'où :

$$[HO^-] = [Na^+] = \omega = c \quad \text{et} \quad pOH = -\log c$$

or d'après la relation : $pH = pK_e - pOH$

soit :

$$pH = pK_e + \log c = pK_e - pc$$

Cette relation, **indépendante de la nature de la monobase forte**, est valable :

- si $pH \geq 7,5$, soit ici $c \geq 3,2 \cdot 10^{-7} \text{ mol. L}^{-1}$ pour que l'autoprotolyse de l'eau puisse être négligée ;
- si la solution est suffisamment diluée ($c \leq 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol. L}^{-1}$) pour que le produit ionique de l'eau puisse s'écrire :

$$K_e = (a(H_3O^+)) \cdot (a(HO^-)) = \frac{[H_3O^+] \cdot [HO^-]}{(c^0)^2}$$

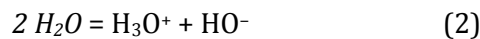
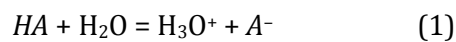
Pour une solution de monobase de concentration apportée c :

$$pH = pK_e + \log c \quad \text{soit} \quad pH = pK_e - pc$$

3) pH de solutions de monoacide faible ou de monobase faible

a) Solution de monoacide faible

Soit une solution d'un monoacide faible HA^* (par exemple l'acide nitreux HNO_2) de concentration apportée c . La solution est le siège de deux réactions d'équations :



Cette solution est acide, soit à 25 °C : $pH < 7$.

()Remarque* Un acide est dit faible dans l'eau si le pK_A du couple auquel il appartient est positif : $pK_A > 0$. Lorsque $pK_A > pK_e$, l'acide est dit indifférent dans l'eau. Nous limiterons notre étude au cas où $0 < pK_A < pK_e$.

Pour $h \geq 10^{-6,5} \text{ mol. L}^{-1}$, l'autoprotolyse de l'eau peut être négligée, (1) est alors la réaction prépondérante et :

$$[A^-] = [H_3O^+] = h$$

et :

$$[HA] = c - [H_3O^+] = c - h$$

Deux cas se présentent alors, suivant que l'acide est plus ou moins fort et/ou plus ou moins dilué(*).

(* Comme nous l'avons vu en Terminale, la dilution favorise la dissociation d'un acide faible. La dissociation d'un acide dans l'eau est caractérisée par un coefficient de dissociation α défini par :

$$\alpha = \frac{[A^-]}{[A^-] + [HA]} = \frac{[A^-]}{c}$$

α croît lorsque la dilution augmente. Le coefficient de dissociation α d'un acide HA est égal au taux d'avancement final τ de sa réaction avec l'eau.

■ L'acide HA est relativement faible et/ou peu dilué, sa dissociation est très limitée.

Dans ces conditions, l'avancement de la réaction de l'acide HA avec l'eau est faible :

$$\xi_{V, \text{éq}} \ll \xi_{V, \text{max}}, \text{ soit } h \ll c$$

alors : $[HA] = c - h \approx c$

L'expression de K_A est alors :

$$K_A = \frac{[A^-] \cdot [H_3O^+]}{[HA]} \approx \frac{h^2}{c}$$

soit : $h = (K_A \cdot c)^{1/2}$

et : $\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_A + \text{p}c)$

La valeur du pH ainsi trouvée est correcte si $\text{pH} < 6,5$ et si $[A^-] \leq 0,1$. [HA], c'est-à-dire, comme ici $[A^-] = [H_3O^+]$, si $[H_3O^+] \leq 0,1$. [HA], soit si $\text{pH} \leq \text{p}K_A - 1$.

À l'aide de la relation précédente, il est facile d'établir (*) que cette condition est équivalente à $\text{p}K_A - \text{p}c \geq 2$.

(*) Remarque:

$$\text{p}K_A - 1 > \text{pH}$$

or : $\text{pH} = \frac{1}{2} \cdot (\text{p}K_A + \text{p}c)$

soit : $\text{p}K_A - 1 \geq (\text{p}K_A + \text{p}c)$

d'où : $2(\text{p}K_A - 1) \geq \text{p}K_A + \text{p}c$

et : $\text{p}K_A - \text{p}c \geq 2$

Le pH d'une solution d'acide faible de concentration apportée c et de constante d'acidité K_A vaut :

$$pH = \frac{1}{2} \cdot (pK_A + pc) \quad \text{si} \quad pK_A - pc \geq 2$$

■ L'acide faible est relativement fort et/ou dilué, sa dissociation est importante.

L'expression de K_A est alors :

$$K_A = \frac{[A^-] \cdot [H_3O^+]}{[HA]} = \frac{h^2}{c - h}$$

elle conduit à :

$$h^2 + K_A \cdot h - K_A \cdot c = 0$$

équation qu'il suffit de résoudre.

D'un point de vue pratique, il est recommandé de comparer pK_A et pc et, **en justifiant chimiquement le choix fait**, d'établir et d'utiliser :

- la relation $pH = \frac{1}{2} \cdot (pK_A + pc)$, si $pK_A - pc \geq 2$;
- la relation $h^2 + K_A \cdot h - K_A \cdot c = 0$, si $pK_A - pc < 2$.

Une fois trouvée la valeur du pH , il faut toujours vérifier les hypothèses faites et les conditions du calcul, en particulier vérifier que $pH < 6,5$, pour négliger l'autoprotolyse de l'eau.

Application :

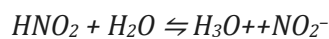
Déterminer le pH d'une solution d'acide nitreux de $pK_A = 3,2$ et de concentration apportée c :

a) $c = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$;

b) $c = 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Corrigé :

L'équation de la réaction prépondérante s'écrit :

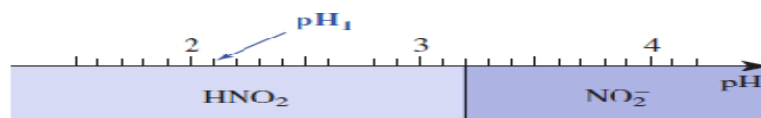


a) $pK_A - pc = 2,2 > 2$: la dissociation de l'acide est peu avancée ; appliquons alors la relation établie précédemment :

$$pH = \frac{1}{2} \cdot (pK_A + pc) = \frac{1}{2} \cdot (3,2 + 1,0) = 2,1$$

On peut vérifier que le pH trouvé est inférieur à $pK_A - 1$, donc $[NO_2^-] < 0,1$. $[HNO_2]$.

$pH(1) = 2,1$



solution 1) : $c = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

**Diagramme de prédominance et pH pour la solution (1)
plus ou moins diluée d'acide nitreux.**

b) $pK_A - pc = 0,2 < 2$: la dissociation de l'acide est assez avancée : il est nécessaire d'utiliser la relation suivante ; appliquée à cette solution, elle devient :

$$h^2 + 10^{-3,2} \cdot h - 10^{-6,2} = 0$$

soit : $h = 5,4 \cdot 10^{-4} \text{ mol. L}^{-1}$

d'où : $pH(2) = 3,3$

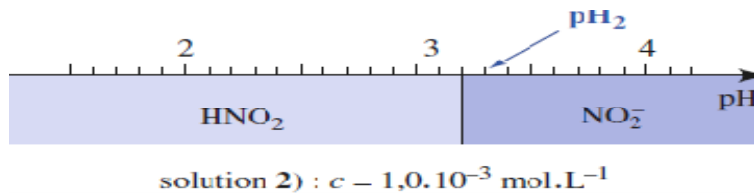


Diagramme de prédominance et pH pour
la solution (2) plus ou moins diluée d'acide nitreux.

4) pH d'une solution de monobase faible

Soit une solution de monobase faible B (*) (par exemple, l'ammoniac NH_3) à la concentration apportée c . La solution est le siège de deux réactions d'équations :



Cette solution est basique, soit à 25 °C : $pH > 7$.

(*) Remarque : Une base est dite faible dans l'eau si le pK_A du couple auquel elle appartient est inférieur à pK_e : $pK_A < pK_e$. Lorsque $pK_A < 0$ la base est dite indifférente dans l'eau. Nous limiterons notre étude au cas où $0 < pK_A < pK_e$.

Le traitement de cette solution est semblable à celui d'une solution d'acide faible en utilisant les analogies existant entre les grandeurs suivantes :

$[H_3O^+] = h$	et	$[HO^-] = \omega$
$pH = -\log h$	et	$pOH = -\log \omega$
K_A	et	K_B
pK_A	et	$pK_B = pK_e - pK_A^{(**)}$

(**) Remarque :

$$K_e = K_A \cdot K_B$$

$$pK_e = pK_A + pK_B$$

soit :

$$pK_B = pK_e - pK_A$$

à 25 °C :

$$pK_B = 14 - pK_A$$

■ La base B est relativement faible et/ou peu diluée, sa protonation est très limitée.

Dans ces conditions, l'avancement de la réaction de la base B avec l'eau est faible :

$$\xi_{V, \text{éq}} \ll \xi_{V, \text{max}} \text{ soit } \omega \ll c$$

alors : $c - \omega \approx c$ et $K_B = \frac{[BH^+] \cdot [OH^-]}{[B]} \approx \frac{\omega^2}{c}$

soit : $\omega^2 = K_B \cdot c$

d'où : $pOH = \frac{1}{2} (pK_B + pc)$

et : $pH = pK_e - pOH$

Par analogie avec une solution d'acide faible, la valeur du pH ainsi trouvée est correcte si $pH > 7,5$ et $pOH \leq pK_B - 1$, soit, ce qui est équivalent, si $pH \geq pK_A + 1$ ou si $pK_B - pc \geq 2$.

Pour une solution de base faible de concentration apportée c et appartenant à un couple de constante d'acide K_A , le pH vaut :

$$pOH = \frac{1}{2} (pK_B + pc) \text{ si } pK_B - pc \geq 2 \text{ avec } pK_B = pK_e - pK_A$$

■ La base est relativement forte et/ou diluée, sa protonation est importante.

L'expression : $K_B = \frac{[BH^+] \cdot [HO^-]}{[B]}$

devient : $K_B = \frac{\omega^2}{c - \omega}$

soit : $\omega^2 + K_B \cdot \omega - K_B \cdot c = 0$

équation qu'il suffit de résoudre pour trouver ω ; le pH de la solution se calcule alors par la relation $pH = pK_e + \log \omega = pK_e - pOH$.

D'un point de vue pratique, il est recommandé de comparer pK_B et pc et, **en justifiant chimiquement le choix fait**, d'établir et d'utiliser :

- la relation $pOH = \frac{1}{2} (pK_B + pc)$, si $pK_B - pc \geq 2$;
- la relation $\omega^2 + K_B \cdot \omega - K_B \cdot c = 0$, si $pK_B - pc < 2$.

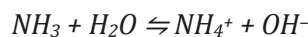
Une fois trouvée la valeur du pH , il faut toujours vérifier les hypothèses faites.

Application :

Déterminer à 25 °C le pH d'une solution d'ammoniac à $c = 10^{-4}$ mol. L⁻¹. Donnée : $pK_A(NH_4^+/NH_3) = 9,2$.

Corrigé :

L'équation de la réaction prépondérante s'écrit :



• $pK_B = pK_e - pK_A = 14 - 9,2$, soit: $pK_B = 4,8$

• $pK_B - pc = 0,8 < 2$: la protonation de l'ammoniac est donc relativement avancée.

En considérant alors que :

$$[NH_3] = c - \omega$$

nous obtenons la relation suivante :

$$\omega^2 + 10^{-4,8} \cdot \omega - 10^{-8,8} = 0$$

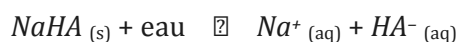
soit : $\omega = 3,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol. L}^{-1}$

d'où: $pOH = 4,5$

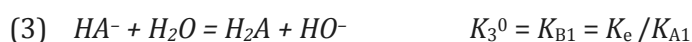
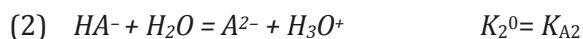
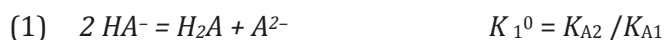
et : $pH = 9,5$

5) pH d'une solution d'ampholyte

Considérons une solution d'un sel $NaHA$ de concentration apportée c . La dissociation totale du sel a pour équation :



HA^- est un *ampholyte*, puisqu'il est l'acide du couple HA^-/A^{2-} et la base du couple H_2A/HA^- . Trois réactions faisant intervenir HA^- se produisent (*); soient K_1^0 , K_2^0 et K_3^0 , leurs constantes :



(*) Remarque: L'ampholyte HA^- peut participer à trois réactions :

(1) HA^- se dismute ;

(2) HA^- est un acide ;

(3) HA^- est une base.

Lorsque, la constante K_1^0 est nettement supérieure à K_2^0 et K_3^0 ($K_1^0 > 100 \cdot K_2^0$ et $K_1^0 > 100 \cdot K_3^0$) ; la réaction (1) est la réaction prépondérante : elle impose le pH de la solution.

(1) étant la réaction prépondérante, son bilan donne $[H_2A] = [A^{2-}]$.

Le produit $K_{A2} \cdot K_{A1}$ qui s'écrit :

$$K_{A2} \cdot K_{A1} = \frac{h \cdot [A^{2-}]}{[HA^-]} \cdot \frac{h [HA^-]}{[H_2A]} = \frac{h^2 \cdot [A^{2-}]}{[H_2A]}$$

devient : $K_{A2} \cdot K_{A1} = h^2$

soit (*) :

$$pH = \frac{1}{2} (pK_{A1} + pK_{A2})$$

(*) **Remarque :**

- Dans ce cas, le pH ne dépend pas de la concentration de la solution.
- Nous retrouverons cette relation à la première équivalence du dosage d'un diacide.

Application :

Les tables donnent $pK_{A1} (CO_2/HCO_3^-) = 6,4$ et $pK_{A2} (HCO_3^-/CO_3^{2-}) = 10,3$.

- a) Déterminer le pH d'une solution d'hydrogénocarbonate de sodium à $c = 0,1 \text{ mol. L}^{-1}$.
b) Calculer les concentrations de CO_2 et CO_3^{2-} .

Corrigé :

Dans la solution d'hydrogénocarbonate de sodium, les réactions acido-basiques qui se produisent sont :

- (1) $2 HCO_3^- = CO_2 + CO_3^{2-} + H_2O$ $K_1^0 = K_{A2} / K_{A1} = 10^{-3,9}$
 (2) $HCO_3^- + H_2O = CO_3^{2-} + H_3O^+$ $K_2^0 = 10^{-10,3}$
 (3) $HCO_3^- + H_2O = CO_2 + OH^- + H_2O$ $K_3^0 = K_e / K_{A1} = 10^{-7,6}$

(1) est la réaction prépondérante, d'où :

$$pH = 1/2(pK_{A1} + pK_{A2}) = 8,35$$

$[CO_2]$ et $[CO_3^{2-}]$ se déterminent à l'aide de K_1^0 :

$$[CO_2] = [CO_3^{2-}] = (K_1^0 \cdot [HCO_3^-]^2)^{1/2}$$

La réaction (1) étant peu avancée :

$$[HCO_3^-] \approx c$$

D'où: $[CO_2] = [CO_3^{2-}] = 1,1 \cdot 10^{-3} \text{ mol. L}^{-1}$

Nous vérifions que $h \ll [CO_3^{2-}]$ et $\omega \ll [CO_2]$. Les avancements des réactions (2) et (3) sont donc négligeables; le calcul effectué est correct.

6) pH d'un mélange d'un acide faible et de sa base conjuguée

Soit une solution d'un acide faible HA, de concentration apportée c_{HA} et de sa base conjuguée A^- , de concentration apportée c_{A^-} et soit K_A , la constante d'acidité du couple HA / A^- . Le couple HA / A^- participe à trois réactions d'équations :

- (1) $HA + A^- = A^- + HA$ $K_1^0 = 1$
 (2) $HA + H_2O = A^- + H_3O^+$ $K_2^0 = K_A$
 (3) $A^- + H_2O = HA + HO^-$ $K_3^0 = K_B = K_e / K_A$

Lorsque les constantes K_A et K_B sont faibles par rapport à 1, la réaction (1) est la réaction prépondérante ; elle ne modifie pas les concentrations initiales:

et :

$$\text{pH} = \text{p}K_A + \log \left(\frac{c_{A^-}}{c_{HA}} \right)$$

Si l'une des constantes K_A et K_B n'est pas faible par rapport à 1, il est nécessaire pour calculer le pH de la solution, de prendre en compte la réaction dont la constante n'est pas négligeable, mais ce cas sort du cadre du programme.

7) Solution tampon

Dissolvons un comprimé d'aspirine effervescente tamponnée dans environ 60 mL d'eau distillée et versons 20 mL de la solution S ainsi obtenue dans trois béchers A , B et C .

Mesurons le pH commun de ces trois solutions (voir Tableau ci-dessous), puis ajoutons :

- à A , 1 mL de solution d'acide chlorhydrique à 0,1 mol. L⁻¹ ;
- à B , 1 mL de solution d'hydroxyde de sodium à 0,1 mol. L⁻¹ ;
- à C , 180 mL d'eau distillée.

Évolution du pH de la solution d'aspirine effervescente tamponnée lors des différents ajouts.

solution	A	B	C
pH initial	5,9	5,9	5,9
nature de l'ajout	1 mL de solution d'acide fort	1 mL de solution de base forte	180 mL d'eau distillée
pH final	5,8	6,0	6,0

Homogénéisons ces mélanges et mesurons leur pH (voir Tableau). Nous constatons que lors de ces trois ajouts, le pH de la solution S a peu varié, la solution S est un exemple de **solution tampon** acido-basique.

a) Définitions

Une solution présente un effet tampon si son pH varie très peu :

- par addition de petites quantités d'ions hydronium ou d'ions hydroxyde apportées par des acides ou des bases pouvant être forts ;
- par dilution modérée.

Une solution tampon est caractérisée par son **pouvoir tampon**, généralement noté β :

$$\beta = \left| \frac{dc_B}{dpH} \right| = \left| \frac{dc_A}{dpH} \right|$$

où dc_B et dc_A sont respectivement les variations des concentrations de base forte ou d'acide fort qui produisent les variations ΔpH du pH de la solution.

Le pouvoir tampon β s'exprime comme dc_B , en mol. L⁻¹.

Plus β est grand, plus le tampon est efficace ; β dépend des espèces acides et basiques considérées et de leurs concentrations.

b) Exemple de calcul de pouvoir tampon(*)

Comme cela sera observé lors du titrage d'un acide faible par une base forte ou du titrage d'une base faible par un acide fort, le mélange d'un acide faible et de sa base conjuguée constitue une solution tampon (**). Calculons son pouvoir tampon.

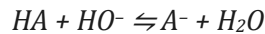
(*) Remarque : Une solution d'acide fort ou de base forte a un pH peu sensible à l'addition modérée d'ions hydronium ou d'ions hydroxyde. En revanche, son pH dépend nettement de la dilution. Une solution d'acide fort ou de base forte, qui ne remplit donc qu'une des deux conditions de définition d'une solution tampon, est un pseudo-tampon.

() Remarque :** De très nombreux milieux biologiques sont tamponnés. Ainsi, le sang est tamponné à pH = 7,4 à 37 °C par les couples : $H_2PO_4^- / HPO_4^{2-}$ et CO_2 / HCO_3^-

Soit une solution d'un acide faible HA , de concentration apportée c_{HA} et de sa base conjuguée A^- , de concentration apportée c_{A^-} telle que :

$$c_{HA} + c_{A^-} = C$$

Soit K_A , la constante d'acidité du couple HA/A^- . Ajoutons à un volume V de cette solution, et sans dilution, une quantité dn_B d'hydroxyde de sodium, de telle sorte que la concentration apportée de base forte soit dc_B ($dc_B = \frac{dn_B}{V}$). Lors de cet ajout, il se produit la réaction d'équation :



et de constante : $K_3^0 = K_A / K_e = 10^{(pK_e - pK_A)}$

Si $pK_A \leq 10$, la réaction peut alors être considérée comme totale, d'où :

$$[HA] = c_{HA} - dc_B \quad \text{et} \quad [A^-] = c_{A^-} + dc_B$$

soit: $d[HA] = -dc_B$ et $d[A^-] = dc_B$ (1)

$[HA]$, $[A^-]$ et $[H_3O^+]$ sont toujours tels que :

$$K_A = \frac{[H_3O^+] \cdot [A^-]}{[HA]}, \quad \text{soit} \quad \ln(K_A) = \ln[H_3O^+] + \ln[A^-] - \ln[HA]$$

En différentiant à température constante cette expression, il vient :

$$0 = \frac{d[H_3O^+]}{[H_3O^+]} + \frac{d[A^-]}{[A^-]} - \frac{d[HA]}{[HA]} \quad (2)$$

Par définition: $pH = -\log [H_3O^+] = -\frac{\ln [H_3O^+]}{\ln 10}$

soit : $2,3 \cdot \text{pH} = -\ln [\text{H}_3\text{O}^+]$
 d'où : $2,3 \cdot \text{dpH} = -\frac{d[\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$ (3)

À l'aide des relations (1) et (3), la relation (2) se réécrit :

$$2,3 \cdot \text{dpH} = \text{dc}_B \left(\frac{1}{[\text{A}^-]} + \frac{1}{[\text{HA}]} \right)$$

L'expression du pouvoir tampon β se déduit de cette relation :

$$\beta = \frac{\text{dc}_B}{\text{dpH}} = \frac{2,3}{\left(\frac{1}{[\text{A}^-]} + \frac{1}{[\text{HA}]} \right)}$$

soit :
$$\beta = 2,3 \cdot \frac{[\text{A}^-] \cdot [\text{HA}]}{[\text{A}^-] + [\text{HA}]}$$

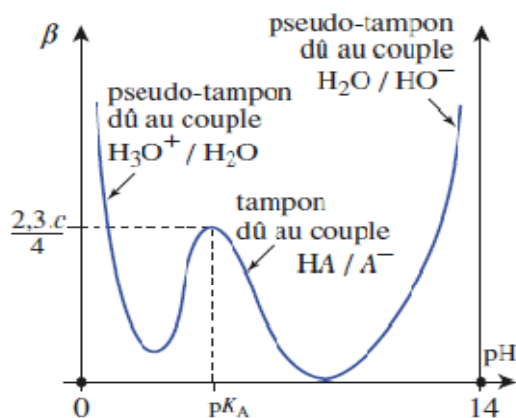
soit enfin à l'aide des relations établies ci-dessous :

$$[\text{A}^-] = \frac{K_A \cdot c}{K_A + h} \quad [\text{HA}] = \frac{h \cdot c}{K_A + h} \quad \beta = \frac{2,3 \cdot K_A \cdot c \cdot h}{(K_A + h)^2}$$

Une addition d'acide fort de concentration apportée dc_A conduit au même résultat :

- β est d'autant plus grand que la concentration c est élevée ;
- β est maximal lorsque $d\beta$ est nul, c'est-à-dire pour $h = K_A$, soit $\text{pH} = \text{p}K_A$ (voir Figure ci-dessous).

Une solution tampon constituée d'un acide et de sa base conjuguée a un pouvoir tampon maximum lorsque $\text{pH} = \text{p}K_A$.



Variation du pouvoir tampon d'un mélange HA/A^- en fonction du pH ; β présente un maximum pour $\text{pH} = \text{p}K_A$.

c) Application des solutions tampons

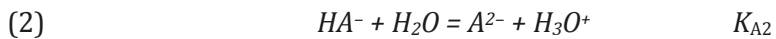
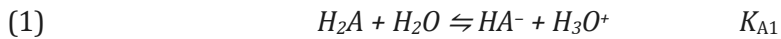
En Chimie, on utilise des solutions tampons chaque fois que l'on veut effectuer une réaction à pH constant même si cette réaction consomme ou produit des ions hydronium.

Une solution tampon ayant un pH qui dépend peu de l'ajout modéré d'acide ou de base ou d'eau peut constituer une **solution étalon de pH** . On utilise ainsi des solutions tampons pour étalonner un pH -mètre avant toute mesure de pH .

8) Autres calculs de pH

a) pH d'une solution de polyacide ou de polybase

Considérons un diacide H_2A ; sa mise en solution fait intervenir les deux équilibres successifs suivants, d'équations :



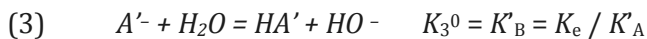
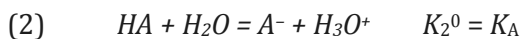
L'expérience montre que lorsque l'acide H_2A est faible et peu dilué et lorsque la différence entre les deux pK_A est supérieure à 2, il suffit de ne considérer que le premier équilibre, ce qui revient à calculer le pH d'une solution d'un monoacide.

Lorsque les deux constantes K_{A1} et K_{A2} sont voisines, les deux équilibres doivent être pris en compte, mais ce cas dépasse le cadre du programme.

Le problème des polybases se traitent de la même façon en utilisant les analogies présentées au *paragraphe 3*.

b) pH d'un mélange d'un acide faible et d'une base faible non conjuguées

Soit une solution d'un acide faible HA de concentration apportée c_{HA} et d'une base A'^- de concentration apportée $c_{A'^-}$; soit K_A la constante d'acidité du couple HA / A^- et K'_A celle du couple HA' / A'^- . HA et A'^- peuvent participer à trois réactions (*doc. 25 et 26*) :



Lorsque K_2^0 et K_3^0 sont faibles devant K_1^0 , la réaction (1) est la réaction prépondérante. La détermination de l'avancement volumique à l'équilibre $\xi_{V, \text{éq}}$ permet de connaître la composition du système à l'équilibre :

$$[A^-] = [HA'] = \xi_{V, \text{éq}}, \quad [A'^-] = c_{A'^-} - \xi_{V, \text{éq}} \quad \text{et} \quad [HA] = c_{HA} - \xi_{V, \text{éq}}$$

Le pH de la solution s'en déduit alors par application de la relation de **Henderson-Hasselbalch** soit ici :

$$pH = pK_A + \log (\xi_{V, \text{éq}} / (c_{HA} - \xi_{V, \text{éq}})) = pK'_A + \log ((c_{A^-} - \xi_{V, \text{éq}}) / \xi_{V, \text{éq}})$$

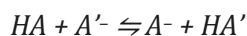
Lorsqu'au moins l'une des constantes K_2^0 ou K_3^0 n'est plus faible devant K_1^0 , le calcul du pH est plus complexe et dépasse le cadre du programme.

Application :

Un volume $V = 1L$ de solution a été préparé en dissolvant 0,06 mol d'acide salicylique $C_7H_6O_3$ (noté HA par la suite) et 0,08 mol d'ascorbate de sodium $C_6H_7O_6Na$ (noté $A'Na$ par la suite). Déterminer le pH de la solution.

Données : $pK_A (HA / A^-) = 4,4$ et $pK'_A (HA' / A'^-) = 4,1$

Lors de la préparation de la solution l'acide salicylique (HA) réagit avec l'ion ascorbate (A'^-) selon la réaction (1) d'équation :



de constante K_1^0 telle que, à l'équilibre :

$$K_1^0 = \frac{[A^-] \cdot [HA']}{[A'^-] \cdot [HA]}$$

avec :

$$K_1^0 = \frac{K_A}{K'_A} = 10^{(pK'_A - pK_A)}$$

soit : $K_1^0 = 10^{-0,3} = 0,5$

Il est facile de vérifier que les réactions de HA , HA' , A^- et A'^- avec l'eau ont des constantes d'équilibre respectivement égales à $10^{-4,4}$, $10^{-4,1}$, $10^{-8,6}$ et $10^{-8,9}$.

La réaction (1) est la réaction prépondérante ; à l'équilibre:

$$[A^-] = [HA'] = \xi_{V, \text{éq}}, \quad [A'^-] = 0,080 - \xi_{V, \text{éq}}$$

et :

$$[HA] = 0,060 - \xi_{V, \text{éq}}$$

À l'équilibre $Q_{\text{éq}} = K_1^0$; d'où :

$$K_1^0 = \frac{(\xi_{V, \text{éq}})^2}{(0,080 - \xi_{V, \text{éq}}) \cdot (0,060 - \xi_{V, \text{éq}})} = 0,50$$

d'où : $\xi_{V, \text{éq}} = 0,028 \text{ mol} \cdot L^{-1}$

et: $pH = 4,4 + \log (0,028 / 0,032)$

$$= 4,1 + \log (0,052 / 0,028)$$

soit : **$pH = 4,35$**

II.7 Titrages acido-basiques

Les titrages ou dosages (*) acido-basiques seront plus particulièrement étudiés en travaux pratiques. Dans ce paragraphe, nous nous proposons de rappeler quelques définitions vues au lycée et d'établir dans quelques cas simples, les expressions

$pH = f(V)$ ou $\sigma = g(V)$ où V est le volume de solution titrante ajouté.

(*) *Remarque* : On peut lire dans un dictionnaire :

- **dosage** : détermination de la concentration ou de la quantité d'un constituant contenu dans une solution ;
- **titrage** : opération qui consiste à verser un volume ou une masse déterminée de réactif titré dans un volume connu de la solution à doser jusqu'à l'achèvement d'une réaction caractéristique. Par la suite, nous utiliserons le terme titrage pour tout dosage mettant en œuvre une réaction chimique.

1) Titrage d'un acide ou d'une base : définitions et méthodes

Doser une solution d'acide (ou de base) consiste à déterminer la concentration apportée d'acide (ou de base) dans cette solution.

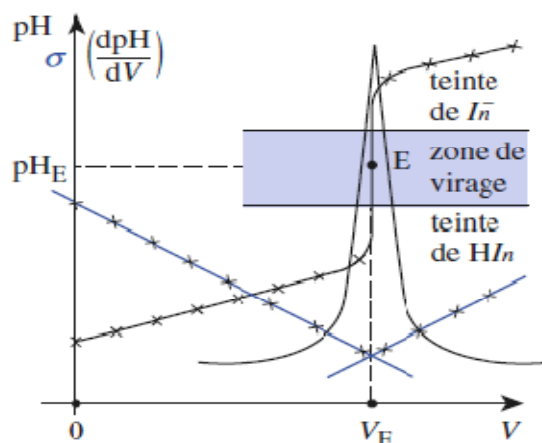
L'une des méthodes consiste à réaliser le titrage d'un volume précis de la solution de concentration inconnue d'acide (ou de base) par une solution de base (ou d'acide), de concentration connue, afin de déterminer l'équivalence.

La réaction acido-basique mise en jeu doit être :

- **unique** afin qu'une seule relation relie les quantités de réactifs mis en jeu ;
- **quasi totale** c'est-à-dire quantitative ;
- **rapide** afin que l'équivalence puisse être repérée avec précision dans un délai assez bref.

D'autre part, l'**équivalence**, c'est-à-dire l'instant où **les réactifs ont été mélangés dans les proportions stœchiométriques de la réaction de titrage**, doit pouvoir être déterminée facilement. D'un point de vue pratique, la détermination de l'équivalence s'effectue en utilisant par exemple l'une des méthodes déjà exposées en Terminale (voir Figure ci-dessous) :

- le **virage** ou changement de teinte **d'un indicateur coloré** acido-basique;
- la **brusque variation du pH** de la solution au voisinage de l'équivalence E conduisant à un extremum pour le graphe dpH / dV en ce point particulier de la courbe $pH = f(V)$;
- le **net changement de la conductivité** s de la solution à l'équivalence E conduisant généralement à la présence d'un point anguleux sur la courbe $\sigma = f(V)$.



Diverses méthodes utilisées en travaux pratiques pour déterminer l'équivalence d'un titrage acido-basique.

2) Aspect pratique des titrages

Un volume précis de solution titrée (par exemple celle d'acide) est mesuré à la *pipette jaugée* et introduit dans un bécher. La solution titrante (donc ici celle de base) est alors placée dans la *burette graduée* (*).

(*)**Remarque** : Pour les titrages acido-basiques il n'y a pas a priori de règle : la solution à titrer peut indifféremment être placée dans le bécher ou dans la burette.

Le reste du matériel utilisé dépend de la nature du suivi choisi pour le titrage.

- Pour un **suivi colorimétrique**, on ajoute à la solution titrée un indicateur coloré dont la zone de virage (*doc. 28 et 29*) contient le pH du point équivalent E.

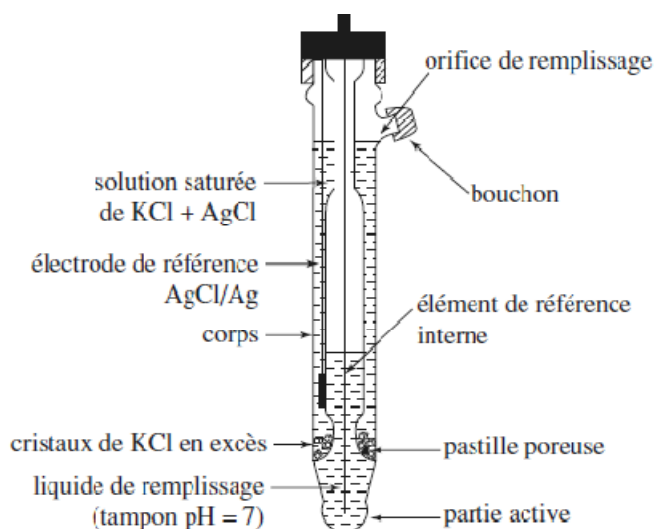
teinte de H_n	zone de virage teinte sensible	teinte de In^-	pH
$pK_{Ai} - 1$	pK_{Ai}	$pK_{Ai} + 1$	

Un indicateur coloré est constitué par un couple acide-base dont les espèces conjuguées ont des teintes différentes.

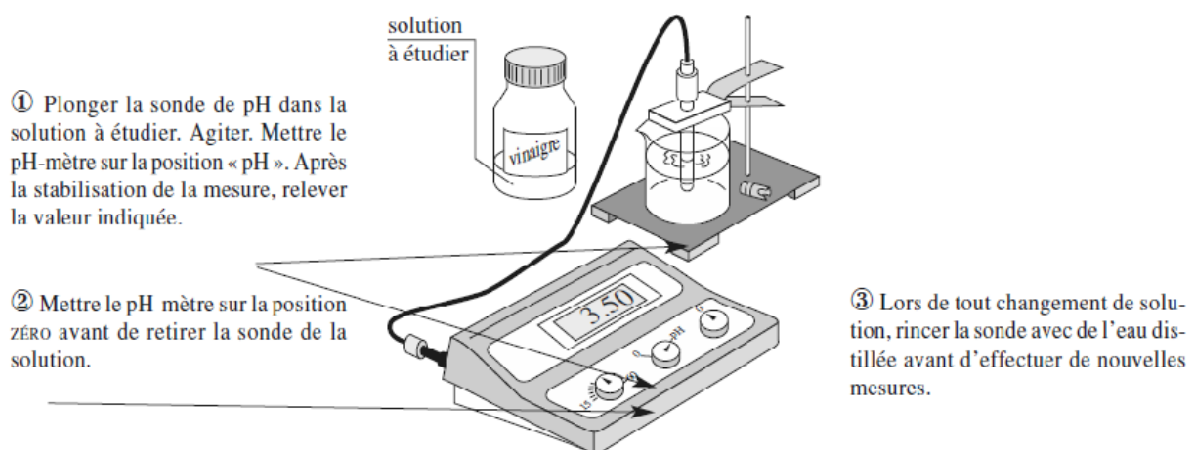
indicateur	teinte acide	zone de virage	teinte basique
vert de malachite	jaune	0,1 – 2,0	vert
jaune d'alizarine R	rouge	1,9 – 3,3	jaune
hélianthine	rouge	3,1 – 4,4	jaune
bleu de bromophénol	jaune	3,0 – 4,6	bleu
rouge d'alizarine S	jaune	3,7 – 5,2	violet
vert de bromocrésol	jaune	3,8 – 5,4	bleu
rouge de méthyle	rouge	4,2 – 6,2	jaune
bleu de bromothymol	jaune	6,0 – 7,6	bleu
rouge de crésol	jaune	7,2 – 8,8	rouge
phénol-phtaléine	incolore	8,2 – 10,0	rose
rouge d'alizarine S	violet	10,0 – 12,0	jaune
jaune d'alizarine R	jaune	10,1 – 12,1	violet
vert de malachite	vert	11,5 – 13,2	incolore
carmin d'indigo	bleu	11,6 – 14,0	jaune

Zone de virage et teintes de quelques indicateurs colorés acido-basiques.

- Pour un **suivi *pH*-métrique**, on utilise une *sonde de pH* reliée à un *pH*-mètre. Cette sonde constitue une pile dont l'électrode de verre est l'électrode de mesure et la demi-pile *AgCl/Ag* l'électrode de référence ; le *pH*-mètre est un millivoltmètre gradué en unité de *pH*. Un étalonnage préalable à l'aide d'une solution tampon, de *pH* connu, est nécessaire avant toute mesure.



Sonde de *pH* à électrodes combinées.



Mesure du pH d'une solution.

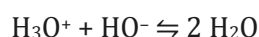
- Pour un **suivi conductimétrique**, on utilise une *cellule conductimétrique* reliée à un conductimètre ; l'étalonnage préalable avec une solution étalon de conductivité connue n'est pas indispensable ici car l'équivalence correspond à un changement de pente.

Intéressons nous à l'aspect théorique de quelques-uns des titrages qui peuvent être réalisés en séances de travaux pratiques.

3) Titrage acide fort - base forte

Soit un volume V_a d'une solution d'acide fort ($\text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$, par exemple), de concentration inconnue C_a , auquel on ajoute progressivement un volume V_b d'une solution de base forte ($\text{Na}^+ + \text{HO}^-$, par exemple), de concentration connue C_b .

L'équation de la réaction de titrage s'écrit :



De constante $K^0 = 1 \cdot 10^{14}$ à 25 °C, cette réaction est quantitative.

À l'équivalence :

$$n_0(\text{H}_3\text{O}^+) = n(\text{HO}^-)_{\text{ajouté à l'équivalence}}$$

soit :

$$C_a \cdot V_a = C_b \cdot V_{bE}$$

Établissons les expressions $pH = f(x)$ et $\sigma = g(x)$ relatives à ce titrage avec :

$$x = \frac{V_b}{V_{bE}} = \frac{C_b \cdot V_b}{C_b \cdot V_{bE}} = \frac{C_b \cdot V_b}{C_a \cdot V_a}$$

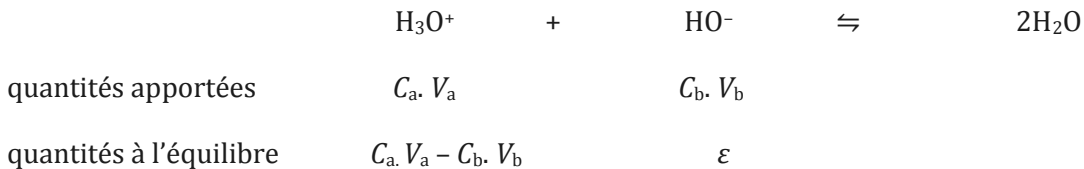
a) Suivi pH-métrique du titrage

- $V_b = 0$, soit $x = 0$

$$[H_3O^+] = C_a \text{ et } pH = -\log C_a$$

- Avant l'équivalence, $V_b < V_{bE}$, soit $0 < x < 1$

Utilisons les quantités de matière pour déterminer la composition de la solution à l'aide d'un tableau d'avancement :



d'où:
$$[H_3O^+] = \frac{C_a \cdot V_a - C_b \cdot V_b}{V_a + V_b} = \frac{C_a \cdot V_a}{V_a + V_b} \left(1 - \frac{C_b \cdot V_b}{C_a \cdot V_a} \right)$$

soit, enfin :
$$[H_3O^+] = \frac{C_a \cdot V_a}{V_a + V_b} (1 - x)$$

et :
$$pH = -\log \left(\frac{C_a \cdot V_a}{V_a + V_b} \right) - \log (1 - x)$$

- À l'équivalence, $V_b = V_{bE}$, soit $x = 1$

H_3O^+ et OH^- ont été mélangés en quantité stœchiométrique, d'où :

$$[H_3O^+]_E = [HO^-]_E$$

et :
$$pH_E = 7,0 \text{ à } 25 \text{ }^\circ\text{C}$$

- Après l'équivalence, $V_b > V_{bE}$, soit $x > 1$

Les ions $[HO^-]$ sont en excès :

$$n(HO^-)_{\text{restant}} = n(HO^-)_{\text{versé}} - n_E(HO^-)$$

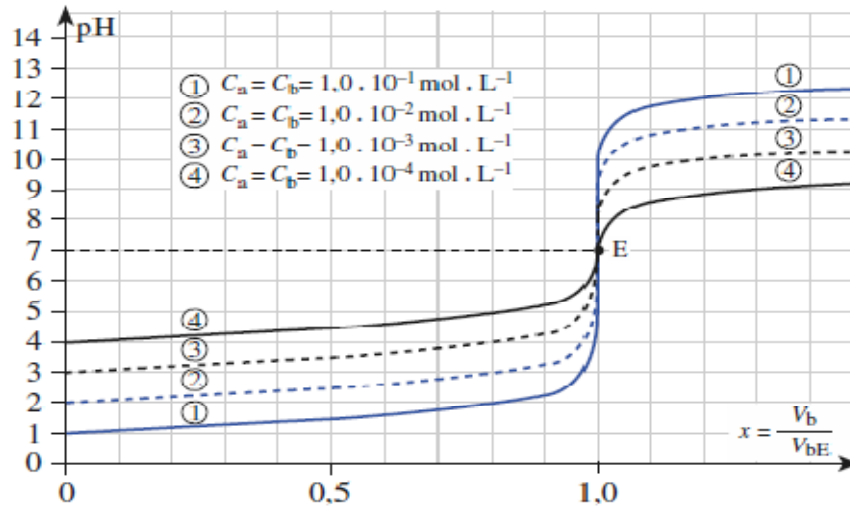
où $n_E(HO^-)$ représente la quantité d'ions hydroxyde versés jusqu'à l'équivalence, d'où :

$$[HO^-] = \frac{C_b \cdot V_b - C_b \cdot V_{bE}}{V_a + V_b} = \frac{C_b \cdot V_{bE}}{V_a + V_b} (x - 1) = \frac{C_a \cdot V_a}{V_a + V_b} (x - 1)$$

Comme:
$$pK_e = pH + pOH$$

il vient, à 25 °C :
$$pH = 14 + \log \left(\frac{C_a \cdot V_a}{V_a + V_b} \right) + \log (x - 1)$$

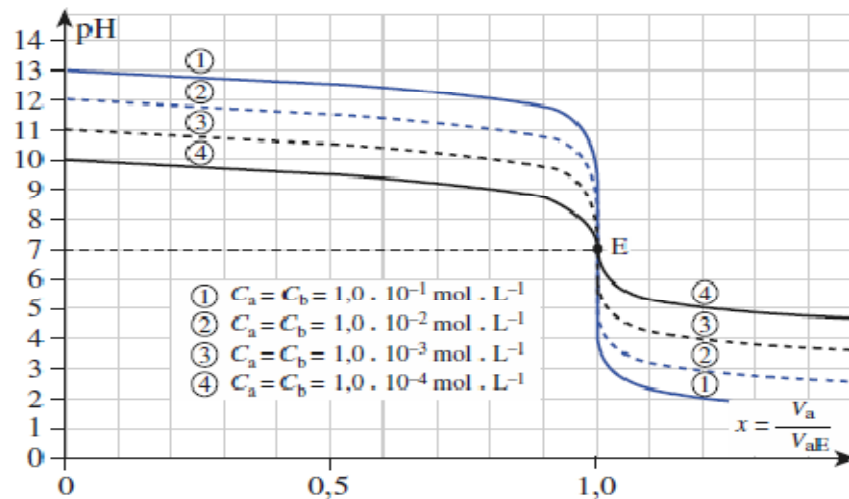
Les courbes $pH = f(x)$ dépendent des concentrations (voir *Figure ci-après*).



$pH = f(x)$ en fonction des concentrations des solutions d'acide et de base lors de l'addition d'une solution de base forte à une solution d'acide fort de même concentration.

Ces courbes permettent de choisir, à partir du *Tableau précédent*, le ou les indicateurs colorés appropriés pour le titrage d'un acide fort ou d'une base forte par un **suivi colorimétrique**. Ces courbes montrent également que la précision du titrage est d'autant plus grande que les solutions sont plus concentrées.

On peut de même étudier l'évolution du pH d'une solution de base forte lors de l'addition d'une solution d'acide fort (voir *Figure présentée ci-dessous*).



$pH = f(x)$ en fonction des concentrations des solutions d'acide et de base lors de l'addition d'une solution d'acide fort à une solution de base forte de même concentration.

b) Suivi conductimétrie du titrage

L'application de la relation $\sigma = \sum_i \lambda_i^0 \cdot C_{i1}$ donnant la conductivité σ d'une solution contenant des ions B_i , de conductivité molaire ionique limite λ_i^0 et de concentration C_i , à la solution contenue dans le bécher, permet d'établir la relation $\sigma = f(V_b)$.

■ $V_b = 0$, soit $x = 0$

La solution ne contient que les ions H_3O^+ et Cl^- , d'où :

$$\sigma_0 = \lambda_{H_3O^+}^0 \cdot [H_3O^+] + \lambda_{Cl^-}^0 \cdot [Cl^-]$$

soit :

$$\sigma_0 = (\lambda_{H_3O^+}^0 + \lambda_{Cl^-}^0) \cdot C_a$$

■ Avant l'équivalence, $V_b < V_{bE}$, soit $0 < x < 1$

La solution contient des ions H_3O^+ , Cl^- et Na^+ , tels que :

$$[H_3O^+] = \frac{C_a \cdot V_a - C_b \cdot V_b}{V_a + V_b} ; \quad [Cl^-] = \frac{C_a \cdot V_a}{V_a + V_b} ; \quad [Na^+] = \frac{C_b \cdot V_b}{V_a + V_b}$$

$$\sigma_1 = \lambda_{H_3O^+}^0 \cdot [H_3O^+] + \lambda_{Cl^-}^0 \cdot [Cl^-] + \lambda_{Na^+}^0 \cdot [Na^+]$$

$$\text{soit : } \sigma_1 = \frac{C_a \cdot V_a}{V_a + V_b} (\lambda_{H_3O^+}^0 + \lambda_{Cl^-}^0) - \frac{C_b \cdot V_b}{V_a + V_b} (\lambda_{H_3O^+}^0 - \lambda_{Na^+}^0)$$

Comme $\lambda_{H_3O^+}^0 > \lambda_{Na^+}^0$ (voir Tableau ci-après) la conductivité de la solution diminue lorsque V_b augmente avant l'équivalence.

Conductivité molaire ionique limite de quelques ions à 25 °C.
 H_3O^+ et HO^- ont les plus grandes conductivités.

ion	λ^0 (ms . m ² . mol ⁻¹)
H_3O^+	35,0
Na^+	5,01
K^+	7,35
NH_4^+	7,34
HO^-	19,9
Cl^-	7,63
$CH_3CO_2^-$	4,09

■ Après l'équivalence, $V_b > V_{bE}$, soit $x > 1$

La solution contient des ions Cl^- , Na^+ et HO^- tels que :

$$[HO^-] = \frac{C_b \cdot V_b - C_b \cdot V_{bE}}{V_a + V_b} ; \quad [Cl^-] = \frac{C_a \cdot V_a}{V_a + V_b} = \frac{C_b \cdot V_{bE}}{V_a + V_b} ; \quad [Na^+] = \frac{C_b \cdot V_b}{V_a + V_b}$$

$$\sigma_2 = \lambda_{HO^-}^0 \cdot [HO^-] + \lambda_{Cl^-}^0 \cdot [Cl^-] + \lambda_{Na^+}^0 \cdot [Na^+]$$

$$\text{soit : } \sigma_2 = \frac{C_b \cdot V_{bE}}{V_a + V_b} (\lambda_{Cl^-}^0 - \lambda_{HO^-}^0) + \frac{C_b \cdot V_b}{V_a + V_b} (\lambda_{HO^-}^0 + \lambda_{Na^+}^0)$$

Après l'équivalence la conductivité de la solution augmente avec V_b .

■ À l'équivalence, $V_b = V_{bE}$, soit $x = 1$

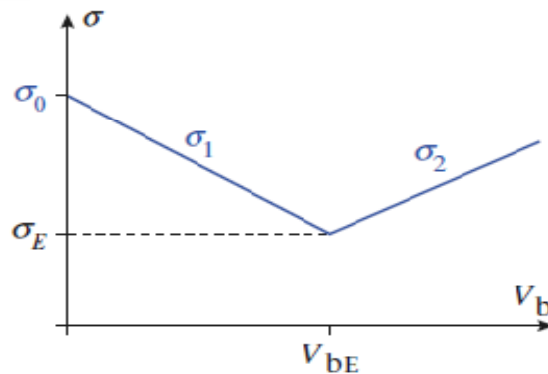
À l'équivalence $[H_3O^+] = [HO^-] = 10^{-7} \text{ mol. L}^{-1}$, la solution ne contient que des ions Na^+ et Cl^- à la même concentration. Donc :

$$\sigma_E = \frac{C_a \cdot V_a}{V_a + V_b} (\lambda_{Na^+}^0 + \lambda_{Cl^-}^0) = \frac{C_b \cdot V_b}{V_a + V_b} (\lambda_{Na^+}^0 + \lambda_{Cl^-}^0)$$

À l'équivalence : $\sigma_1 = \sigma_2 = \sigma_E$.

Lorsque V_b est très inférieur à V_a , $V_a + V_b \approx V_a$; on dit alors que la dilution est négligeable.

Les graphes $\sigma = f(V_b)$ sont alors des segments de droite dont l'intersection donne V_{bE} (voir Figure ci-après) (*).



Graphes $\sigma = f(V_b)$ pour le titrage d'une solution d'acide fort par une solution de base forte.

(*) **Remarque :**

Pour obtenir des segments de droite, on peut aussi tracer $\sigma \cdot (V_a + V_b) = f(V_b)$.

En pratique, pour obtenir des segments de droite, on maintient sensiblement constant le volume contenu dans le bécher soit en utilisant une solution titrante concentrée

($C_b \gg C_a$), soit en rajoutant à la solution titrée un volume d'eau distillée V_{eau} tel que :

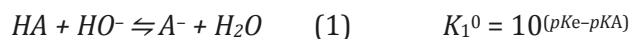
$$V_{solution} = V_{eau} + V_a + V_b \approx V_{eau} + V_a$$

4) Titrage acide faible – base forte

Soit un volume V_a d'une solution d'acide faible HA (CH_3COOH , par exemple), de concentration non connue C_a et de constante K_A , auquel on ajoute progressivement un volume V_b d'une solution de base forte ($Na^+ + OH^-$, par exemple) de concentration connue C_b .

Dans le bécher, deux réactions se produisent :

- la réaction de dosage d'équation :



- la réaction de l'acide HA avec l'eau :



Lorsque la constante K_A est suffisamment faible, c'est-à-dire pK_A suffisamment grand et la solution pas trop diluée, la réaction (1) est la réaction prépondérante.

En pratique, c'est le cas lorsque le coefficient de dissociation de l'acide est initialement inférieur à 10 %. Nous limiterons notre étude théorique à ce seul cas.

À l'équivalence : $n_0(HA) = n_E(HO^-)$

soit : $C_a \cdot V_a = C_b \cdot V_{bE}$

Établissons les expressions $pH = f(x)$ et $\sigma = f(V_b)$ relatives à ce titrage, x étant défini comme au paragraphe 3.

a) Suivi pH-métrique du titrage

■ $V_b = 0$, soit $x = 0$ (**)

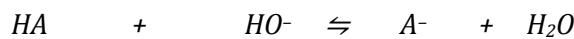
La solution est celle d'un acide faible. Son pH se détermine à l'aide des relations établies au paragraphe 3.a. En supposant l'acide faiblement dissocié et l'autoprotolyse de l'eau négligeable, il vient :

$$pH = \frac{1}{2} \cdot (pK_A + p\epsilon)$$

$$(**) \quad x = \frac{V_b}{V_{bE}} = \frac{C_b \cdot V_b}{C_b \cdot V_{bE}} = \frac{C_b \cdot V_b}{C_a \cdot V_a}$$

■ Avant l'équivalence, $V_b < V_{bE}$, soit $0 < x < 1$

Les équations de conservation de la matière fournissent les relations :



quantités apportées : $C_a \cdot V_a$ $C_b \cdot V_b$

quantités à l'équilibre : $C_a \cdot V_a - C_b \cdot V_b$ ϵ $C_b \cdot V_b$

$$\text{d'où : } [A^-] = \frac{C_b \cdot V_b}{V_a + V_b} \quad \text{et} \quad [HA] = \frac{C_a \cdot V_a - C_b \cdot V_b}{V_a + V_b}$$

$$\text{et : } pH = pK_A + \log \frac{[A^-]}{[HA]} = pK_A + \log \frac{[A^-]}{[HA]} \frac{C_b \cdot V_b}{C_a \cdot V_a - C_b \cdot V_b}$$

$$\text{soit : } pH = pK_A + \log \left(\frac{x}{1-x} \right)$$

Cette relation n'est évidemment pas applicable pour $x = 0$ et $x = 1$.

Pour $x = 0,5$, soit à la **demi-équivalence** : $pH = pK_A$ (*).

(*) **Remarque** : Lorsque la réaction de titrage n'est pas la seule réaction à considérer, cette relation n'est pas vérifiée.

■ À l'équivalence, $V_b = V_{bE}$, soit $x = 1$

La solution est équivalente à une solution de base faible A^- à la concentration :

dont le pH a été déterminée $c' = \frac{C_b \cdot V_{bE}}{V_a + V_{bE}} - \frac{C_a \cdot V_a}{V_a + V_{bE}}$ au *paragraphe 3.b*. En supposant que la base est peu protonée et l'autoprotolyse de l'eau négligeable, il vient :

$$pOH = \frac{1}{2} \cdot (pK_B + pc')$$

soit :

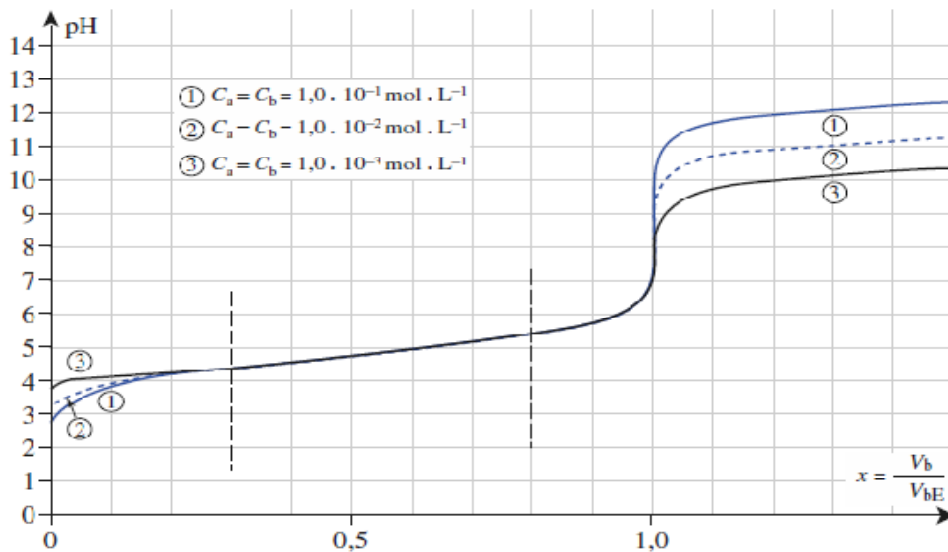
$$pH_E = \frac{1}{2} \cdot (pK_e + pK_A - pc')$$

■ **Après l'équivalence, $V_b > V_{bE}$, soit $x > 1$**

Les ions HO^- sont en excès, le problème est identique à celui traité au *paragraphe 3.a*. et conduit à 25 °C, à l'expression :

$$pH = 14 + \log \left(\frac{C_a \cdot V_a}{V_a + V_b} \right) + \log (x - 1)$$

La Figure suivante donne l'allure des courbes $pH = f(x)$ pour l'acide acétique à diverses concentrations.



$pH = f(x)$ lors de l'addition d'une solution de base forte à une solution d'acide faible de même concentration. $pK_A (HA/A^-) = 4,75$. Pour $0,3 < x < 0,8$, les courbes sont quasi confondues et rectilignes.

Au voisinage de $x = 0,5$, les courbes se confondent et sont quasi rectilignes ; ce domaine constitue la *zone d'Henderson* et la partie quasi linéaire est appelée *droite d'Henderson*. Au voisinage de $x = 0,5$, le pH des solutions varie peu, ces solutions constituent des solutions tampons (*). Leur pouvoir tampon peut être exprimé en fonction de x (**).

(**Remarque*) : Pour réaliser une solution tampon, il suffit :
– de mélanger un acide HA et sa base conjuguée A^- ;

- titrer partiellement un acide faible HA par une base forte ;
- titrer partiellement une base faible A⁻ par un acide fort.

() Calcul du pouvoir tampon.**

Dans la solution, pour $0 < x < 1$: $[A^-] = \frac{C_b \cdot V_b}{V_a + V_b}$

soit $[A^-] = \frac{x \cdot C_b \cdot V_{bE}}{V_a + V_b}$

or : $dC_b = d[A^-]$

soit: $dC_b = \frac{C_b \cdot V_{bE}}{V_a + V_b} \cdot dx$

$$dpH = \frac{1}{2,3} \cdot \frac{dx}{x \cdot (1-x)}$$

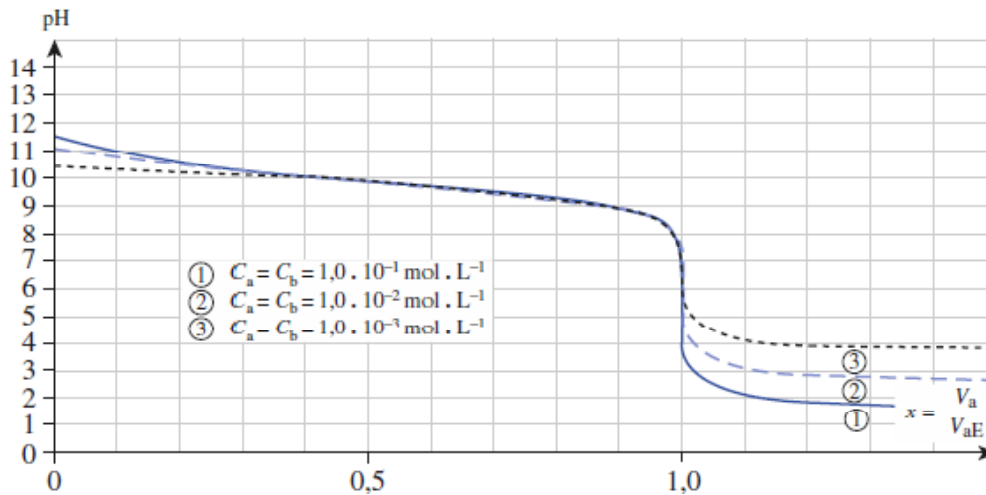
soit:

$$\beta = \frac{dC_b}{dpH} = 2,3 \cdot \frac{C_b \cdot V_{bE}}{V_a + V_b} \cdot x \cdot (1-x)$$

$$\beta = 2,3 \cdot \frac{C_b \cdot V_{bE}}{V_a + V_b} \cdot x \cdot (1-x)$$

Cette expression montre que le pouvoir tampon est maximum pour $x = 0,5$, c'est-à-dire lorsque l'acide et la base conjugués ont la même concentration.

En utilisant les analogies présentées au *paragraphe 4.* et rappelées en marge, il est possible de traiter les titrages base faible – acide fort de la même façon que les titrages acide faible – base forte (*Figure ci-dessous*).

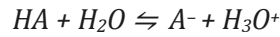


Dosage d'une base faible par un acide fort ; influence de la dilution.

b) Suivi conductimétrique du titrage

■ $V_b = 0$, soit $x = 0$

La solution ne contient que les ions A⁻ et H₃O⁺ formés par la réaction de HA avec l'eau selon la réaction d'équation :



La constante de cet équilibre K_A de la réaction étant faible, son avancement est faible, il y a donc peu d'ions en solution ; la conductivité σ_0 est alors faible.

■ **Avant l'équivalence, $V_b < V_{bE}$, soit $0 < x < 1$**

La solution contient essentiellement les ions A^- et Na^+ en égale concentration :

$$[A^-] = [Na^+] = \frac{C_b \cdot V_b}{V_a + V_b}$$

et :

$$\sigma_1 = \frac{C_b \cdot V_b}{V_a + V_b} (\lambda_{A^-}^0 + \lambda_{Na^+}^0)$$

La conductivité de la solution σ_1 croît avec V_b .

■ **Après l'équivalence, $V_b > V_{bE}$, soit $x > 1$**

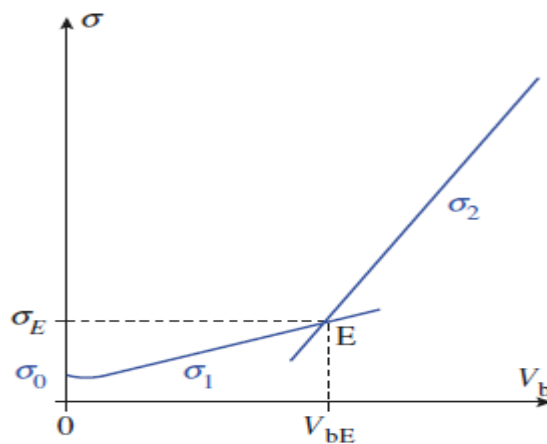
La solution contient des ions A^- , Na^+ et HO^- :

$$[A^-] = \frac{C_b \cdot V_{bE}}{V_a + V_b} ; [Na^+] = \frac{C_b \cdot V_b}{V_a + V_b} ; [HO^-] = \frac{C_b (V_b - V_{bE})}{V_a + V_b}$$

d'où :

$$\sigma_2 = \frac{C_b \cdot V_{bE}}{V_a + V_b} (\lambda_{A^-} - \lambda_{HO^-}) + \frac{C_b \cdot V_b}{V_a + V_b} (\lambda_{HO^-} + \lambda_{Na^+})$$

La conductivité de la solution σ_2 croît avec V_b ; comme $\lambda_{HO^-} > \lambda_{A^-}$ (voir Tableau ci-dessus), la pente de σ_2 est supérieure à celle de σ_1 (voir Figure ci-après).



$\sigma = f(V_b)$ pour le titrage d'un acide faible par une base forte.
Au début du titrage la conductivité diminue quelque peu ; cela est dû à la disparition des quelques ions H_3O^+ initialement présents dans la solution d'acide faible.

■ **À l'équivalence, $V_b = V_{bE}$, soit $x = 1$**

La solution contient essentiellement A^- et Na^+ tels que :

$$[A^-]_E = [Na^+]_E = \frac{C_b \cdot V_{bE}}{V_a + V_b}$$

et :

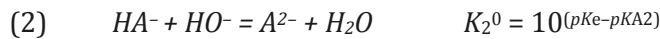
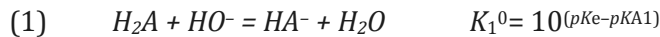
$$\sigma_E = \sigma_{1E} = \sigma_{2E} = \frac{C_b \cdot V_{bE}}{V_a + V_b} \cdot (\lambda_{A^-}^0 + \lambda_{Na^+}^0)$$

Si le volume total de la solution est sensiblement constant (cf. § 5.3.2.), les graphes $\sigma_1 = f(V_b)$ et $\sigma_2 = f(V_b)$ sont des segments de droite ; leur intersection donne le point équivalent E.

5) Titrage d'un polyacide

a) Étude théorique

Soit une solution d'un diacide H_2A de concentration C_a , à laquelle on ajoute progressivement une solution de soude de concentration C_b . Soit K_{A1} et K_{A2} , les constantes d'acidité de H_2A . Lors de l'ajout de soude, il se produit les réactions d'équation :

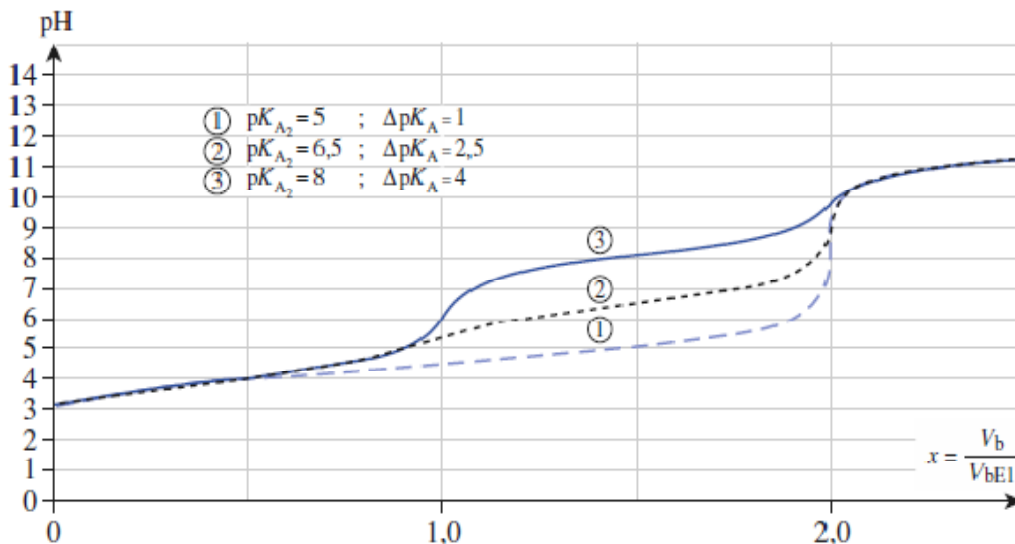


Il est possible de définir les deux équivalences :

- à la première, $n(HO^-)_{\text{versé}} = n_0(H_2A)$;
- à la seconde, $n(HO^-)_{\text{versé}} = 2 n_0(H_2A)$.

Suivant les valeurs respectives de K_{A1} et de K_{A2} , on distingue un ou deux sauts de pH sur les graphes $pH = f(V_b)$, où V_b est le volume de soude versé, ou $pH = f(x)$.

La présence de deux sauts de pH montre que les réactions (1) et (2) se font de façon quasi séparée car successives ; c'est le cas lorsque $K_{A1} \gg K_{A2}$ (voir *Figure ci-dessous*).

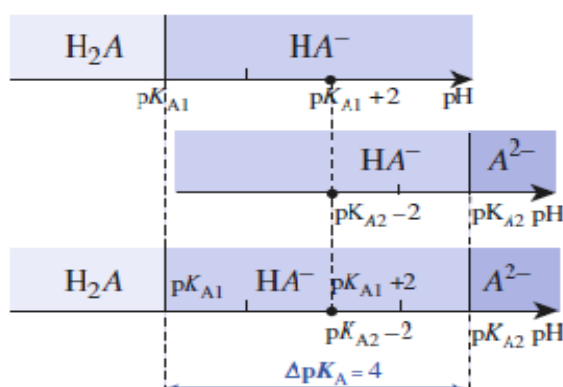


Influence de la différence des deux pK_A du diacide dosé sur l'allure des courbes $pH = f(x)$ (les courbes ont été tracées avec $pK_{A1} = 4,0$ et $C_a = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$).

Si l'on souhaite que plus de 99 % de H_2A et moins de 1 % de HA^- aient réagi à la première équivalence, il faut que la solution, à l'équivalence E , soit telle que (voir domaine de prédominance) :

$$pH_E \geq pK_{A1} + 2 \text{ et } pH_E \leq pK_{A2} - 2$$

Ce ne peut être le cas que si $\Delta pK_A = pK_{A2} - pK_{A1}$ est supérieur ou égal à 4.



**Domaines de prédominance des espèces présentes en solution
et condition de titrage séparé.**

Si les réactions de titrage sont les seules réactions prépondérantes de ce mélange et si les deux réactions se produisent successivement (c'est-à-dire si $\Delta pK_A > 4$), il est possible d'exprimer simplement $pH = f(x)$ avec $x = V / V_E$.

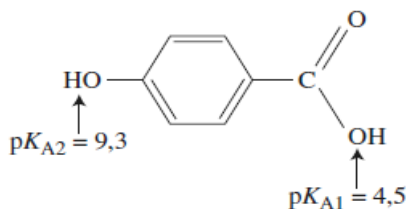
Il suffit pour cela d'utiliser des tableaux d'avancement en supposant chaque réaction quantitative.

b) Exemples de titrages de polyacides

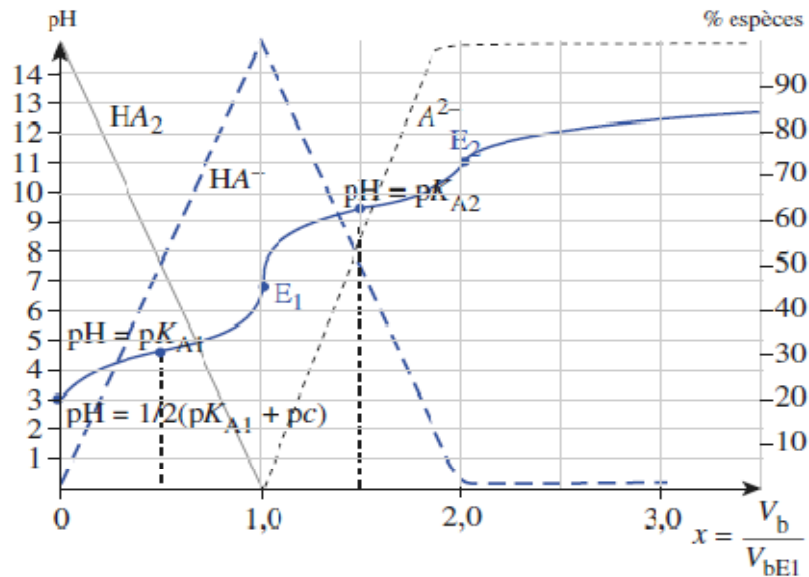
■ **Titration d'un diacide : l'acide 4-hydroxybenzoïque**

La figure suivante donne l'allure du graphe obtenu pour la simulation du titrage d'une solution d'acide 4-hydroxybenzoïque (Figure ci-après) de concentration apportée $c = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ par une solution d'hydroxyde de potassium à $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Comme $pK_{A1} = 4,5$ et $pK_{A2} = 9,3$, $\Delta pK_A = 4,8$: les deux acidités sont titrées successivement.



Acide 4-hydroxybenzoïque

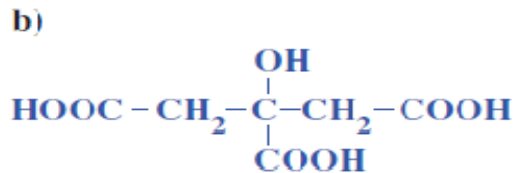
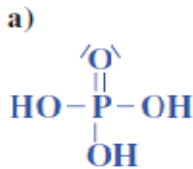


Simulation du titrage d'une solution d'acide 4-hydroxybenzoïque par une solution d'hydroxyde de sodium.

$$\text{pH}(E_1) = \frac{1}{2} (\text{p}K_{A1} + \text{p}K_{A2}) \quad \text{pH}(E_2) = \frac{1}{2} (\text{p}K_e + \text{p}K_{A2} + \text{p}c')$$

■ **Titrage de deux triacides : l'acide phosphorique et l'acide citrique**

L'acide phosphorique H_3PO_4 est présent dans de nombreuses boissons au cola et dans certains détartrants alors que l'acide citrique $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ est le principal acide des jus de citron et limonades (voir *Figure présentée ci-dessous*).



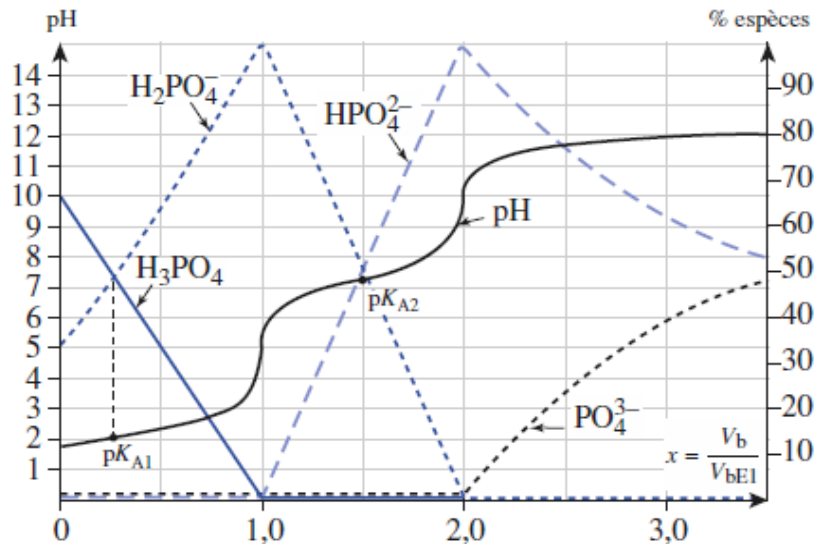
Formules développées de : a) l'acide phosphorique ; b) l'acide citrique.

Le titrage de ces triacides dans les différents liquides qui les contiennent est facile à réaliser au laboratoire.

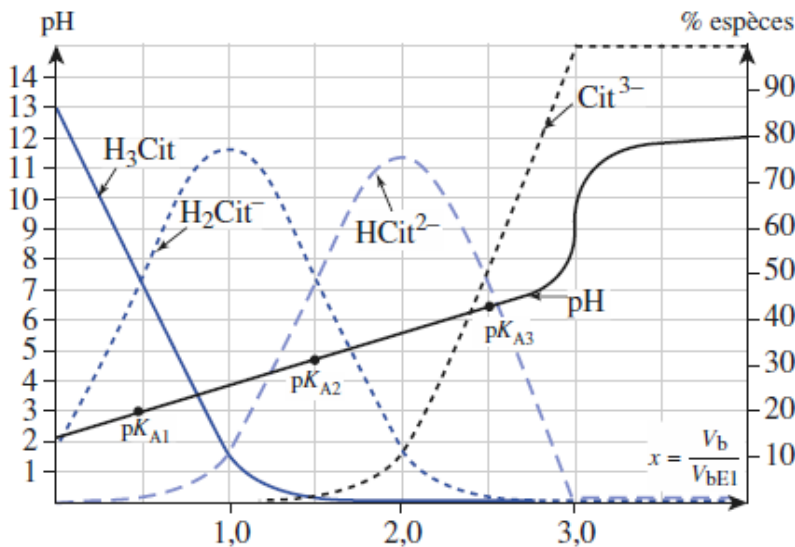
Alors que ce sont tous deux des triacides, les courbes obtenues sont très différentes. Les simulations de ces titrages à l'aide d'un ordinateur permettent d'interpréter ces résultats (voir les deux *Figures ci-dessous*).

Pour l'*acide phosphorique* la troisième acidité est faible : la réaction correspondant à son titrage a une constante de réaction peu élevée et ne s'accompagne pas d'un saut de *pH* ; c'est la raison pour laquelle on observe seulement deux sauts de *pH*. La première acidité étant relativement

forte, la dissociation initiale de H_3PO_4 n'est pas négligeable. Aussi n'a-t-on pas $pH = pK_{A1}$ à la première demi-équivalence.



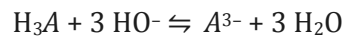
Simulation du titrage d'une solution d'acide phosphorique ($pK_{A1} = 2,1$; $pK_{A2} = 7,2$ et $pK_{A3} = 12,1$) de concentration $c = 0,05 \text{ mol. L}^{-1}$.



Simulation du titrage d'une solution d'acide citrique de concentration $c = 0,05 \text{ mol. L}^{-1}$ ($pK_{A1} = 3,1$; $pK_{A2} = 4,8$ et $pK_{A3} = 6,4$). Les trois acidités sont voisines ; aussi H_3A , H_2A^- et HA^{2-} ne sont-ils pas dosés séparément

Pour l'acide citrique (doc. 44) les pK_{Ai} sont voisins, le saut de pH correspond au titrage des trois acidités.

Aussi a-t-on l'équation globale :



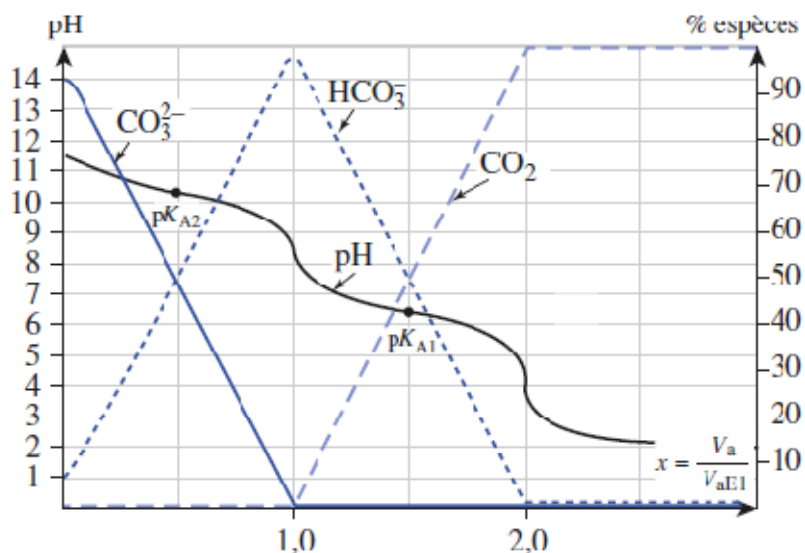
et à l'équivalence :

$$n(OH^-)_{\text{versé}} = 3 \cdot n_0(H_3A)$$

c) Exemple de titrage d'une polybase

Il est également possible d'étudier le titrage des polybases ; ainsi la *Figure* présentée ci-dessous donne le tracé simulé du titrage d'une solution d'ions carbonate CO_3^{2-} .

Comme $pK_{A1} = 6,4$ et $pK_{A2} = 10,3$, les deux bases CO_3^{2-} et HCO_3^- sont titrées quasi successivement.



Simulation du titrage d'une solution de carbonate de sodium de concentration $c = 0,05 \text{ mol. L}^{-1}$ ($pK_{A1} = 6,4$; $pK_{A2} = 10,3$). $pK_{A2} - pK_{A1} = 3,9$; CO_3^{2-} et HCO_3^- sont dosés séparément.

CHAPITRE III :
RÉACTIONS DE COMPLEXATION

CHAPITRE III : RÉACTIONS DE COMPLEXATION

III.1 Mise en évidence expérimentale ; définition

III.2 Formation de complexes en solution : constantes caractéristiques

III.3 Diagrammes de prédominance

- 1) Diagramme de prédominance en fonction de $pL = -\log [L]$
- 2) Diagramme de prédominance en fonction de $pM = -\log [M]$

III.4 Composition d'une solution siège d'équilibres de complexation

- 1) Formation d'un seul complexe
- 2) Formations de plusieurs complexes
 - a) *Formations successives de plusieurs complexes*
 - b) *Formations simultanées de plusieurs complexes*

III.5 Stabilité d'un complexe

- 1) Compétition de ligands pour un même cation central
- 2) Compétition de plusieurs cations centraux pour un même ligand
- 3) Compétition d'un ion métallique et de l'ion hydronium pour un ligand

III.6 Titrages complexométriques

- 1) Principe du titrage, conséquences
- 2) Détermination de l'équivalence

Introduction

Le transport du dioxygène dans l'organisme, la synthèse chlorophyllienne, l'élimination par certaines lessives des ions calcium présents dans l'eau, la synthèse catalytique de l'éthanal à partir de l'éthylène, la séparation des cations métalliques de bases sont autant d'exemples de réactions dans lesquelles interviennent des complexes.

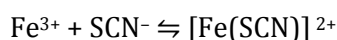
Dans ce chapitre, après avoir défini ce qu'est un complexe et précisé ses caractéristiques structurales et thermodynamiques, nous nous intéresserons plus particulièrement :

- à l'analyse, à partir d'exemples simples, de la composition d'une solution contenant des ions complexes ;
- à la stabilité d'un ion complexe ;
- à l'étude de quelques titrages complexométriques.

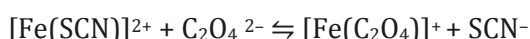
Comme pour les équilibres acido-basiques, l'étude des phénomènes sera privilégiée et les calculs limités à l'essentiel.

III.1 Mise en évidence expérimentale ; définition

Dans un tube à essai contenant environ 1 mL de solution orangée de chlorure de fer (III) à 0,1 mol. L⁻¹, ajoutons quelques gouttes d'une solution incolore de thiocyanate de potassium à 0,1 mol. L⁻¹ : la solution reste limpide, mais prend une teinte rouge-sang. Cette teinte est due à l'ion thiocyanatofer(III) [Fe(SCN)]²⁺ formé par la réaction d'équation :



Ajoutons à présent progressivement une solution concentrée incolore d'oxalate de sodium : la coloration rouge disparaît pour laisser place à une teinte vert-pâle due à la présence des ions oxalatofer(III) [Fe(C₂O₄)]⁺ résultant de la réaction d'équation :



[Fe(SCN)]²⁺ et [Fe(C₂O₄)]⁺ sont des exemples d'ions **complexes**, aussi appelés *composés de coordination*.

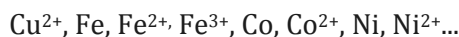
1) Définition

Un complexe est un édifice polyatomique constitué d'un atome ou d'un cation central auquel sont liés des molécules ou des ions appelés ligands.

La formule d'un complexe se note entre crochets, la charge éventuelle se plaçant à l'extérieur :



■ **L'atome ou l'ion central** doit pouvoir accepter des doublets d'électrons, c'est-à-dire posséder des **lacunes** ; c'est souvent un élément de transition :

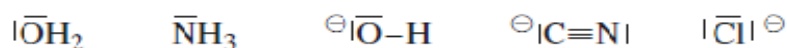


mais les ions Ca^{2+} , Mg^{2+} et Ag^+ peuvent aussi donner des complexes.

■ Les **ligands** sont des molécules ou des ions possédant au moins un **doublet d'électrons libres** :

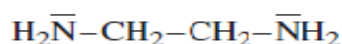


Les ligands liés à l'atome ou à l'ion central par une seule liaison sont des ligands *monodentates* (ou *monodentés*), c'est le cas de :



Ces espèces mettent en jeu un seul de leurs doublets ; dans le cas de l'ion cyanure CN^- , c'est celui porté par l'atome de carbone.

Les autres sont des *ligands polydentates* ; c'est le cas de l'éthane-1, 2-diamine (ou éthylènediamine), souvent notée « *en* », qui est un *ligand bidentate* (*bidenté*) :



L'ion éthylènediaminetétraacétate (*E.D.T.A.*), souvent noté Y^{4-} , est un ligand hexadentate .Il est utilisé en travaux pratiques pour doser par exemple les ions Ca^{2+} , Mg^{2+} ...

Le nombre de liaisons simples formées par l'atome ou l'ion central avec les ligands est appelé **coordinnence** ou **indice de coordination** ; il est égal au nombre de ligands entourant l'ion central lorsque ceux-ci sont monodentates (monodenté) (*Figure 1*).

Zn a pour numéro atomique $Z = 30$; Zn^{2+} a 28 électrons. Le krypton, gaz noble qui suit le zinc a 36 électrons. Zn^{2+} peut donc capter 4 doublets d'électrons ; ainsi avec l'ammoniac NH_3 , ligand monodentate, il se forme l'ion $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$.

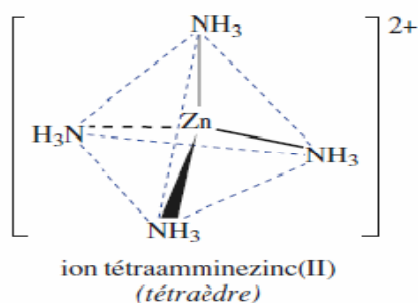
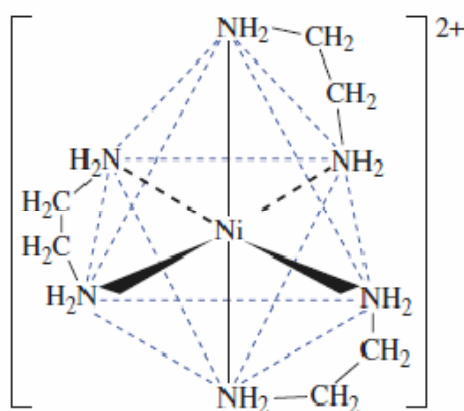


Figure 1 : Formation de $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ à partir de Zn^{2+} et de NH_3 . Dans l'ion tétraamminezinc (II), le zinc a une coordinnence égale à 4.

La structure spatiale des complexes dépend de leur stœchiométrie : ils peuvent être linéaires, tétraédriques, plans carrés, bipyramidaux, octaédriques.



ion diammineargent (I)
(linéaire)



ion triéthylènediaminenickel (II)
(octaèdre)

Structure géométrique de quelques complexes.

Ces structures peuvent souvent être prévues en appliquant la théorie de la *V.S.E.P.R.* et la *règle des dix-huit électrons*.

2) Nomenclature des complexes

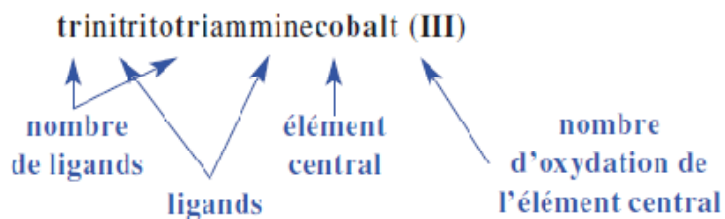
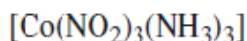
Le nom des complexes indique la nature de l'atome ou ion central, son nombre d'oxydation, la nature et le nombre de ligands ; il précise d'autre part si le complexe est une molécule neutre, un cation ou un anion. Les ligands sont classés par ordre alphabétique, les ions venant avant les espèces neutres.

■ Nom des ligands

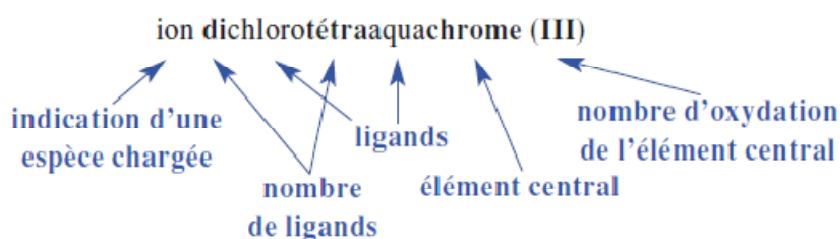
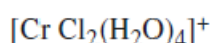
H^-	hydruro	OCN^-	cyanato	SO_3^{2-}	sulfito
O^{2-}	oxo	SCN^-	thiocyanato	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	thiosulfato
OH^-	hydroxo	NH_2^-	amido	ClO_3^-	chlorato
S^{2-}	thio	N_3^-	azido ou azoturo	ClO_2^-	chlorito
I^-	iodo	NHOH^-	hydroxylamido	O_2^{2-}	peroxo
Br^-	bromo	NO_3^-	nitrate	H_2O	aqua
Cl^-	chloro	NO_2^-	nitrito	NH_3	ammine
F^-	fluoro	SO_4^{2-}	sulfato	CO	carbonyl
CO_3^{2-}	carbonato	NO	nitrosyl	CN^-	cyano
PO_4^{3-}	phosphato	<i>en</i>	éthylènediamine(*)	CH_3CO_2^-	acétato
$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	oxalato	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{COO})_2^{2-}$	phtalato	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COO}^-$	salicylato

(*) $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$

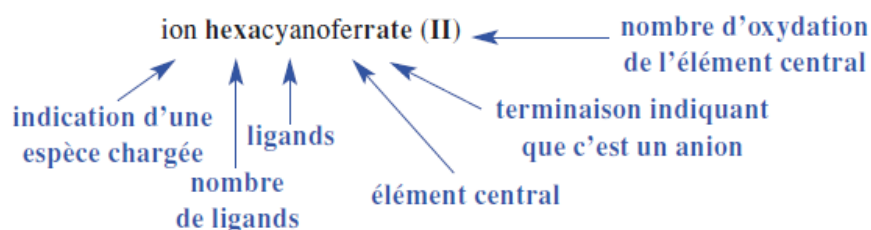
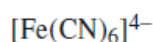
■ Nom d'un complexe moléculaire



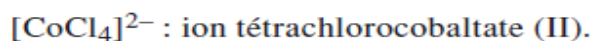
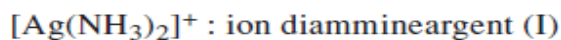
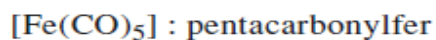
■ Nom d'un complexe cationique



■ Nom d'un complexe anionique

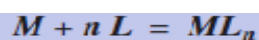


■ Exemples



III.2 Formation de complexes en solution : constantes caractéristiques

Soit un ion M , possédant des lacunes d'électrons, et un ligand L , molécule ou ion (*), supposons que M fixe n ligands L pour donner ML_n suivant l'équation globale :



(*) Pour alléger l'écriture, nous omettons les charges de M et L .

Dans cet équilibre, M est un **accepteur** de ligands L , ML_n est un **donneur** de ligands. Il existe une analogie entre le complexe ML_n , **donneur de ligands L** , et le polyacide AH_n , **donneur de protons H^+** .

Aussi peut-on, pour les complexes, définir un **couple accepteur-donneur**, par exemple : M / ML_n .

Cette équation peut être caractérisée par une constante d'équilibre, appelée **constante globale de formation du complexe** ou **constante de stabilité (**)**, généralement notée β_n . Elle est telle que, à l'équilibre en solution aqueuse diluée :

$$\beta_n = \frac{[ML_n] / c^0}{([M] / c^0)([L] / c^0)^n}$$

soit :
$$\beta_n = \frac{[ML_n] \cdot (c^0)^n}{[M] \cdot [L]^n}$$

avec $c^0 = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

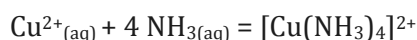
()** Plus la constante β_n est grande, plus la réaction de formation du complexe est quantitative et plus la dissociation complète du complexe est difficile ; d'où le nom de constante de stabilité donnée à β_n .

ou plus simplement en exprimant les concentrations en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

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

Exemple :

Dans un tube à essai, contenant 0,5 mL de solution de sulfate de cuivre (II) diluée bleu pâle, ajoutons quelques gouttes d'une solution concentrée d'ammoniac et agitons. La solution prend une teinte bleu foncée ; celle-ci est due à la formation de l'ion tétraamminecuivre (II) $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ selon la réaction d'équation :



La constante globale de formation β_4 de ce complexe s'écrit :

$$\beta_4 = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}}{[\text{Cu}^{2+}][\text{NH}_3]^4}$$

β_n , comme toute constante d'équilibre, ne dépend que de la température (Tableau 1). L'inverse de cette constante est aussi utilisée ; elle est généralement appelée **constante globale de dissociation du complexe** et sera, par la suite, notée K_d .

$$K_d = 1 / \beta_n$$

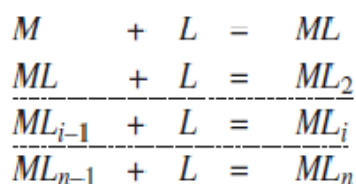
et :

$$pK_d = -\log K_d = \log \beta_n$$

 Tableau 1 : Quelques valeurs de β_n à 25 °C ;

ion complexe	β_n
$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$	$1,6 \cdot 10^7$
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$4,0 \cdot 10^{12}$
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	$1,0 \cdot 10^{31}$
$[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$	$1,0 \cdot 10^3$
$[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)]^+$	$2,5 \cdot 10^9$
$[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$	$3,2 \cdot 10^{13}$
$[\text{HgI}_4]^{2-}$	$6,3 \cdot 10^{29}$
$[\text{AlF}_6]^{3-}$	$5,0 \cdot 10^{20}$

Lorsqu'à une solution contenant l'ion central M , on ajoute progressivement le ligand L , il peut se former *successivement* les complexes ML , ML_2 , ML_3 , ..., ML_i , ..., ML_n selon les équations :



Chacune de ces réactions peut être caractérisée par une constante d'équilibre particulière, appelée **constante de formation successive**, et telle que, à l'équilibre :

$$K_{fi} = \frac{[ML_i]}{[L] \cdot [ML_{i-1}]}$$

Plus K_{fi} est grand, plus la réaction de formation du complexe ML_i est quantitative et plus ce complexe est stable.

L'inverse de cette constante, appelée **constante de dissociation successive**, est également utilisée ; on la note K_{di} :

$$K_{di} = 1 / K_{fi}$$

et :

$$pK_{di} = -\log K_{di} = \log K_{fi}$$

■ β_n et K_{fi} d'une part, K_d et K_{di} d'autre part, sont liées :

$$\beta_n = \prod_{i=1}^{i=n} K_{fi} \quad \text{soit} \quad \log \beta_n = \sum_{i=1}^{i=n} \log K_{fi}$$

$$K_d = \prod_{i=1}^{i=n} K_{di} \quad \text{soit} \quad \log K_d = \sum_{i=1}^{i=n} \log K_{di}$$

qu'on écrit plutôt : $\mathbf{pK_d = \sum_{i=1}^{i=n} pK_{di}}$

■ K_{fk} et K_{dk} peuvent être déterminées à partir de β_k et β_{k-1} :

$$\beta_k = \prod_{i=1}^{i=k} K_{fi}$$

et $\beta_{k-1} = \prod_{i=1}^{i=k-1} K_{fi}$

d'où : $K_{fk} = \frac{1}{K_{dk}} = \frac{\beta_k}{\beta_{k-1}}$

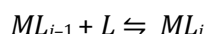
et : $\log K_{fk} = \mathbf{pK_{dk} = \log \beta_k - \log \beta_{k-1}}$

Toutes ces constantes ne dépendent que de la température et sont sans dimension.

III.3 Diagrammes de prédominance

1) Diagramme de prédominance en fonction de $pL = -\log [L]$

Considérons l'ajout progressif du ligand L à une solution contenant l'ion central M et supposons qu'il se forme successivement les complexes ML , ML_2 , ML_3 , ..., ML_i , ..., ML_n . L'équation de la formation du complexe ML_i , à partir du précédent s'écrit :



avec $K_{fi} = \frac{[ML_i]}{[L] \cdot [ML_{i-1}]}$

soit : $\log K_{fi} = \mathbf{pK_{di} = -\log [L] + \log \left(\frac{[ML_i]}{[ML_{i-1}]} \right)}$

qui peut se réécrire : $-\log [L] = \log K_{fi} - \log \left(\frac{[ML_i]}{[ML_{i-1}]} \right)$

soit enfin, avec $pL = -\log [L]$: $\mathbf{pL = \log K_{fi} + \log \left(\frac{[ML_{i-1}]}{[ML_i]} \right)}$

où, ce qui est équivalent :

$$pL = pK_{di} + \log \left(\frac{[ML_{i-1}]}{[ML_i]} \right)$$

- Lorsque $pL = pK_{di}$, $[ML_i] = [ML_{i-1}]$.
- Lorsque $pL > pK_{di}$, $[ML_i] < [ML_{i-1}]$: ML_{i-1} est l'espèce prédominante.
- Lorsque $pL < pK_{di}$, $[ML_i] > [ML_{i-1}]$: ML_i est l'espèce prédominante.

Cette équation est de la même forme que l'équation **de Henderson** ; leurs conclusions sont tout à fait semblables.

Comme pour les couples acide-base (donneur-accepteur de protons), il est possible de tracer un **diagramme de prédominance qualitatif** pour les **couples donneur-accepteur de ligands** en fonction de $pL = -\log [L]$ (Figure 2).

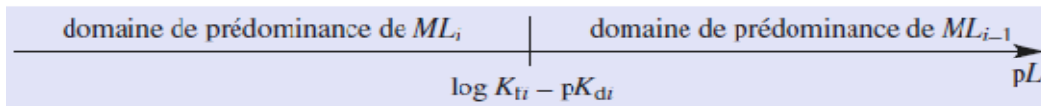


Figure 2 : Diagramme de prédominance d'ions complexes : l'indice de coordination le plus élevé correspond aux valeurs de pL les plus faibles.

Application :

Pour les ions complexes $[Cu(NH_3)_i]^{2+}$, les tables donnent : $\log \beta_1 = 4,1$; $\log \beta_2 = 7,6$; $\log \beta_3 = 10,5$ et $\log \beta_4 = 12,6$.

- 1) Déterminer les constantes de formation successives de ces complexes.
- 2) En déduire le diagramme de prédominance correspondant.

1) Pour déterminer K_{f1} , K_{f2} , K_{f3} et K_{f4} , il suffit d'écrire les équations des réactions de formations successives des complexes, d'exprimer les constantes d'équilibres associées et de les relier aux constantes globales :

- pour $i = 1$: $Cu^{2+} + NH_3 \rightleftharpoons [Cu(NH_3)]^{2+}$

$$K_{f1} = \frac{[Cu(NH_3)]^{2+}}{[Cu^{2+}] \cdot [NH_3]} = \beta_1 = 10^{4,1}$$

- pour $i = 2$: $[Cu(NH_3)]^{2+} + NH_3 \rightleftharpoons [Cu(NH_3)_2]^{2+}$

$$K_{f2} = \frac{[Cu(NH_3)_2]^{2+}}{[Cu(NH_3)]^{2+} \cdot [NH_3]} = \frac{\beta_2}{\beta_1}$$

soit : $K_{f2} = 10^{3,5}$

• pour $i = 3$: $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^{2+} + \text{NH}_3 \rightleftharpoons [\text{Cu}(\text{NH}_3)_3]^{2+}$

$$K_{f3} = \frac{[[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3]^{2+}]}{[[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^{2+}] \cdot [\text{NH}_3]} = \frac{\beta_3}{\beta_2}$$

soit : $K_{f3} = 10^{2,9}$

• pour $i = 4$: $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3]^{2+} + \text{NH}_3 \rightleftharpoons [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$

$$K_{f4} = \frac{[[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}]}{[[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3]^{2+}] \cdot [\text{NH}_3]} = \frac{\beta_4}{\beta_3}$$

soit : $K_{f4} = 10^{2,1}$

2) Les frontières des domaines de prédominance sont alors :

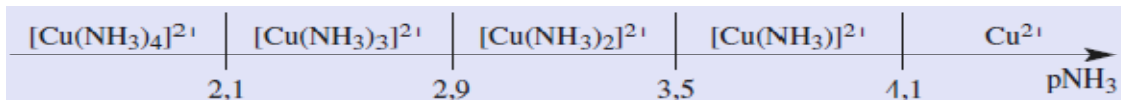
$$pL_1 = pK_{d1} = \log K_{f1} = 4,1$$

$$pL_2 = pK_{d2} = \log K_{f2} = 3,5$$

$$pL_3 = pK_{d3} = \log K_{f3} = 2,9$$

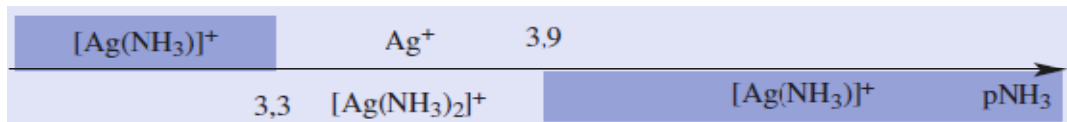
$$pL_4 = pK_{d4} = \log K_{f4} = 2,1$$

D'où le diagramme :



Dans un diagramme de prédominance, plus pL est grand, plus la concentration en ligand L est faible et moins l'ion métallique est complexé. C'est pourquoi le domaine de prédominance du cation métallique correspond aux valeurs les plus élevées de pL .

Lors des réactions entre l'ion Cu^{2+} et l'ammoniac (*cf. Application*), les complexes ont des constantes de stabilité (K_{fi}) qui décroissent quand i croît ; ce n'est pas toujours le cas. Ainsi pour les complexes de l'ion Ag^+ avec l'ammoniac, où $\log K_{f1} = 3,3$ et $\log K_{f2} = 3,9$, on a :



Ce diagramme de prédominance montre que l'ion ammineargent (I) $[\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+$ présente **deux domaines de prédominance disjoints** ; il se **dismute** en ion Ag^+ et $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ et n'est donc jamais l'espèce prédominante (*).

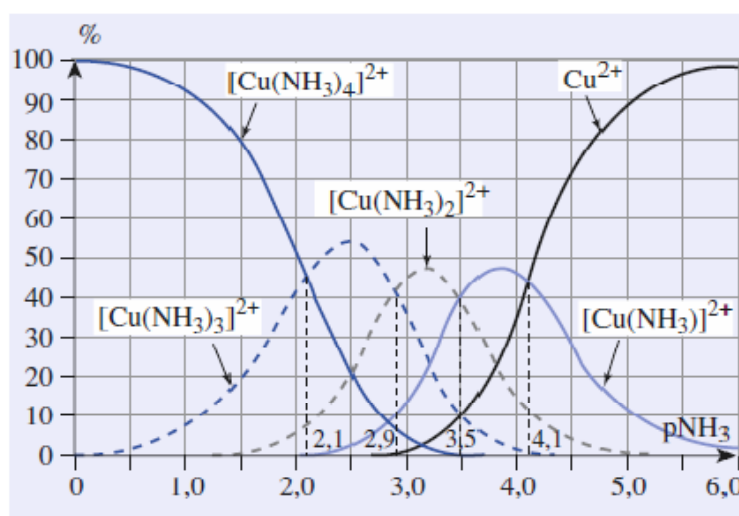
(*) $2[\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+ \rightleftharpoons [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ + \text{Ag}^+$

$$K^0 = \frac{[[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+] \cdot [\text{Ag}^+]}{[[\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+]^2} \cdot \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_3]}$$

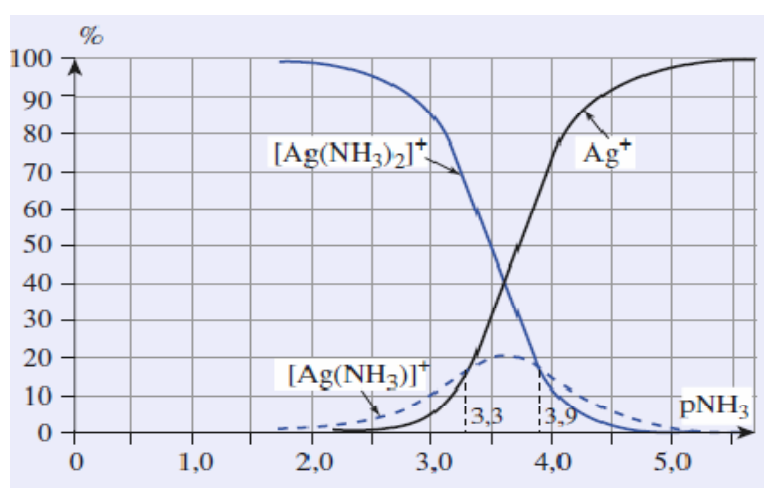
soit:
$$K^0 = \frac{K_{f2}}{K_{f1}} = 10^{0,6} = 4$$

La constante d'équilibre K^0 de la réaction de dismutation de $[Ag(NH_3)]^+$ est supérieure à 1. Cet ion n'est jamais prédominant

En utilisant à nouveau un logiciel de simulation, il est possible de tracer des **diagrammes de distribution des espèces** (Figures 3 et 4).



Figures 3 :Diagrammes de distribution des complexes de l'ammoniac avec l'ion Cu^{2+} en fonction de : $pNH_3 = -\log [NH_3]$
 Les ions $[Cu(NH_3)_i]^{2+}$ ont chacun un domaine de prédominance



Figures 4 :Diagrammes de distribution des complexes de l'ammoniac avec l'ion Ag^+ en fonction de : $pNH_3 = -\log [NH_3]$
 L'ion complexe $[Ag(NH_3)]^+$ n'est jamais l'espèce prédominante.

2) Diagramme de prédominance en fonction de $pM = -\log [M]$

Considérons un cation métallique, noté M , donnant avec le ligand L un seul complexe ML (*) selon la réaction d'équation :

$$M + L \rightleftharpoons [ML]$$

(*) C'est en particulier le cas avec le ligand hexadentée E.D.T.A. noté Y^{4-} qui donne des complexes avec de très nombreux cations métalliques ; citons par exemple : $[CaY]^{2-}$, $[MgY]^{2-}$, $[FeY]^-$...

De constante de formation K_f telle que :

$$K_f = \frac{1}{K_d} = \frac{[ML]}{[M] \cdot [L]}$$

soit :

$$\log K_f = -\log K_d = \log \left(\frac{[ML]}{[L]} \right) - \log [M]$$

qui peut se réécrire :

$$-\log [M] = -\log K_d + \log \left(\frac{[L]}{[ML]} \right)$$

soit enfin :

$$pM = pK_d + \log \left(\frac{[L]}{[ML]} \right)$$

Lorsque $pM = pK_d$, $[L] = [ML]$

Lorsque $pM > pK_d$, $[L] > [ML]$, L est l'espèce prédominante.

Lorsque $pM < pK_d$, $[L] < [ML]$, ML est l'espèce prédominante.

Il est possible de tracer un diagramme de prédominance pour des couples donneur accepteur de cations métalliques en fonction de $pM = -\log [M]$ (Figure 5).

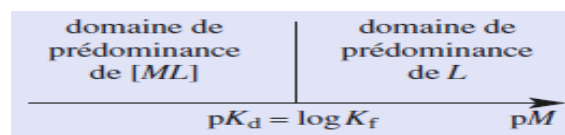


Figure 5 : Domaine de prédominance en fonction de $pM = -\log [M]$.

De tels diagrammes sont très utiles pour étudier les complexations compétitives de plusieurs ligands pour un même cation métallique ou certains titrages complexométriques.

III.4 Composition d'une solution siège d'équilibres de complexation

Montrons, sur quelques exemples, comment on détermine la composition à l'équilibre d'une solution à partir des constantes globales de formation des complexes et de la composition initiale.

1) Formation d'un seul complexe

C'est, par exemple, le cas des complexes formés avec le ligand hexadentate, l'ion *E.D.T.A.*, Y^{4-} (Figure 6).

Exemple :

Un litre de solution est préparé par dissolution de $n_0 = 0,1$ mol de chlorure de calcium et d'une quantité n d'éthylènediaminetétraacétate de sodium ($4 Na^+ + Y^{4-}$). Quel est, en ne considérant que les réactions de complexation, l'état final de la solution dans les trois cas suivants :

a) $n = 0,02$ mol ? **b)** $n = 0,1$ mol ? **c)** $n = 0,15$ mol ? Donnée : $\log \beta_1 ([CaY]^{2-}) = 10,7$.

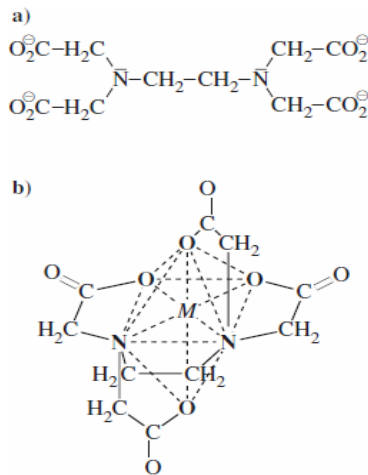
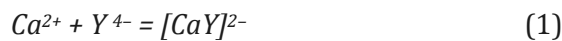


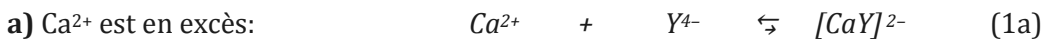
Figure 6 : L'ion éthylènediaminetétraacétate. a) E.D.T.A. est hexadentate ; il se lie au cation central par l'intermédiaire de quatre atomes d'oxygène et deux atomes d'azote. b) L'ion complexe formé a une structure octaédrique.

La seule réaction à considérer est la réaction de l'ion Ca^{2+} avec l'ion *E.D.T.A.* d'équation :



de constante $K^0 = \beta_1 = 5 \cdot 10^{10}$; elle est quantitative. Étudions les trois cas en écrivant des tableaux d'avancement volumique, toutes les concentrations étant en mol. L⁻¹.

■ $n_0 > n$, Ca^{2+} est en excès (solution a)



c « apportées »:	0,10	0,02	-
c en cours d'évolution:	$0,1 - \xi_V$	$0,02 - \xi_V$	ξ_V

La réaction étant quantitative, le réactif limitant, ici Y^{4-} , disparaît quasi totalement, d'où :

$$[[Ca Y]^{2-}] = \xi_{V,eq} = 0,02 \text{ mol. L}^{-1} \text{ et } [Ca^{2+}] = 0,08 \text{ mol. L}^{-1}$$

La concentration de Y^{4-} se calcule en écrivant, qu'à l'équilibre : $Q_{eq} = \beta$.

Soit :

$$[Y^{4-}] = \frac{[[CaY]^{2-}]}{\beta_1 \cdot [Ca^{2+}]} = 5,0 \cdot 10^{-12} \text{ mol. L}^{-1}$$

d'où : $pY = -\log [Y^{4-}] = 11,3$

■ $n_0 = n$, Ca^{2+} et Y^{4-} sont en proportions stœchiométriques (solution b)

	Ca^{2+}	+	Y^{4-}	\rightleftharpoons	$[CaY]^{2-}$	(1b)
c « apportées »:	0,10		0,10		-	
c en cours d'évolution:	$0,1 - \xi_V$		$0,1 - \xi_V$		ξ_V	

La réaction étant quantitative, les deux réactifs disparaissent quasi totalement ;

d'où :

$$[[CaY]^{2-}] = \xi_{V,eq} = 0,1 \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

en écrivant qu'à l'équilibre $Q_{eq} = \beta$, il vient :

$$[Ca^{2+}] = [Y^{4-}] = \left(\frac{[[CaY]^{2-}]}{\beta_1} \right)^{1/2} = 1,4 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

d'où : $pY = 1/2 (\log \beta_1 - \log [[CaY]^{2-}]) = 5,85$

■ $n_0 < n$, Y^{4-} est en excès (solution c)

	Ca^{2+}	+	Y^{4-}	\rightleftharpoons	CaY^{2-}	(1c)
c « apportées »:	0,1		0,15		-	
c en cours d'évolution:	$0,1 - \xi_V$		$0,15 - \xi_V$		ξ_V	

Ca^{2+} est le réactif limitant, il disparaît quasi totalement ;

d'où: $[[CaY]^{2-}] = \xi_{V,eq} = 0,1 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ et $[Y^{4-}] = 0,05 \text{ mol} \cdot L^{-1}$

soit : $pY = 1,3$

En écrivant qu'à l'équilibre $Q_{eq} = \beta$, il vient :

$$[Ca^{2+}] = \frac{[[CaY]^{2-}]}{\beta_1 \cdot [Y^{4-}]} = 4,0 \cdot 10^{-11} \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

Le digramme de prédominance présenté ci-dessous donne la position, en $pY = -\log [E.D.T.A.]$, des trois solutions étudiées, ce qui permet de vérifier la validité de l'hypothèse relative à la quantitativité de la réaction considérée. (*)

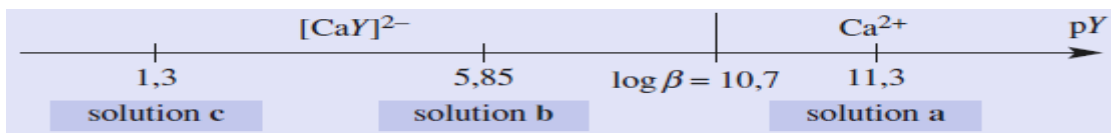


Diagramme de prédominance pour le système Ca^{2+} / CaY^{2-} .

(*) Si la réaction de formation du seul complexe présent n'est pas quantitative, la résolution de l'équation $\beta_n = Q(\xi_{V,eq})$ permet de déterminer $\xi_{V,eq}$ et d'en déduire les concentrations des espèces en utilisant les données du tableau d'avancement volumique.

Pour déterminer la composition d'une solution au sein de laquelle ne se forme qu'un seul complexe, il est conseillé de suivre la démarche suivante :

1. Écrire l'équation de la réaction mise en jeu.
2. Déterminer les concentrations apportées du cation métallique et du ligand.
3. Établir un tableau d'avancement volumique et en déduire le réactif limitant.
4. Exploiter le caractère quantitatif de la réaction ou résoudre l'équation $\beta_n = Q(\xi_{V, \text{éq}})$ pour déterminer $\xi_{V, \text{éq}}$ et conclure.

2) Formations de plusieurs complexes

Lorsqu'un cation central M et un ligand L sont susceptibles de former plusieurs complexes $[ML_i]$ la composition de la solution à l'équilibre dépend :

- des constantes de formation successives K_{fi} ;
- des concentrations apportées en cation central M et en ligand L .

Suivant les valeurs de K_{fi} les réactions de formation peuvent être considérées comme successives ou simultanées. Nous admettrons comme pour les réactions acido-basiques que les réactions sont successives si :

$$\Delta \log K_{fi} = \log K_{fi-1} - \log K_{fi} \geq 4$$

ou ce qui est équivalent :

$$\Delta pK_{di} = pK_{di-1} - pK_{di} \geq 4$$

a) Formations successives de plusieurs complexes

Illustrons ce cas en étudiant les complexes qui se forment entre les ions fer (III) Fe^{3+} et les ions oxalate $C_2O_4^{2-}$.

Exemple :

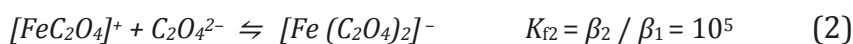
On prépare un litre de solution par dissolution de $n_0 = 0,1$ mol de chlorure de fer (III) et d'une quantité n d'oxalate de sodium ($2 Na^+ + C_2O_4^{2-}$).

Quel est l'état final de la solution dans les trois cas suivants :

a) $n = 0,10$ mol ? **b)** $n = 0,20$ mol ? **c)** $n = 0,30$ mol ?

Données : $\log \beta_1([FeC_2O_4]^+) = 9,2$; $\log \beta_2([Fe(C_2O_4)_2]^-) = 14,2$.

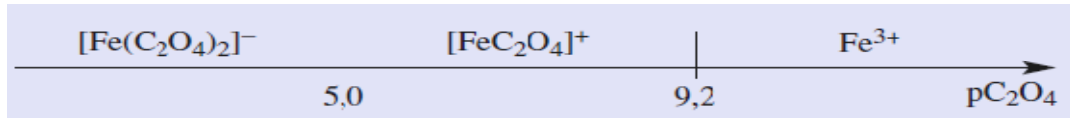
Deux complexes sont susceptibles de se former, selon les réactions successives suivantes d'équation(*) :



$$(*) \quad K_{f1} = \frac{1}{K_{d1}} = \frac{[[FeC_2O_4]^+]}{[Fe^{3+}] \cdot [C_2O_4^{2-}]}$$

$$K_{f2} = \frac{1}{K_{d2}} = \frac{[[Fe(C_2O_4)_2]^-]}{[[FeC_2O_4]^+] \cdot [C_2O_4^{2-}]}$$

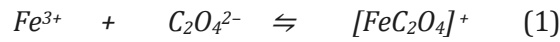
Chacune des réactions est quantitative. D'autre part, vu les rapports des constantes K_{fi} , nous pouvons, en première hypothèse, considérer que ces réactions sont successives. Étudions la composition de chacun des mélanges en utilisant si nécessaire le diagramme de prédominance des espèces suivant :



**Domaines de prédominance des diverses espèces avec : $pK_{d1} = -\log K_{d1} = \log K_{f1} = 9,2$
 $pK_{d2} = -\log K_{d2} = \log K_{f2} = 5,0$**

■ $n = n_0 = 0,1$ mol, mélange équimolaire (solution a)

• Les réactifs étant en quantités équimolaires, nous pouvons considérer que le complexe $[FeC_2O_4]^+$ se forme selon la réaction (1) quantitative :

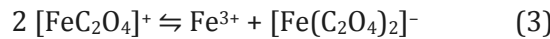


c « apportées » (mol. L ⁻¹):	0,10	0,10	-
c en cours d'évolution (mol. L ⁻¹):	$0,1 - \xi_V$	$0,1 - \xi_V$	ξ_V

La réaction étant quantitative, les réactifs disparaissent quasi totalement, d'où :

$$[[FeC_2O_4]^+] = \xi_{V,eq} = 0,1 \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

La solution obtenue après la réaction (1) est le siège d'un équilibre traduisant le caractère « amphotère » de l'ion $[Fe(C_2O_4)]^+$ (Figure 7). Cette réaction de dismutation a pour équation :



de constante :

$$K^0 = \frac{[Fe^{3+}] \cdot [[Fe(C_2O_4)_2]^-]}{[[FeC_2O_4]^+]^2} = \frac{K_{f2}}{K_{f1}} = \frac{\beta_2}{\beta_1^2} = 6,3 \cdot 10^{-5}$$

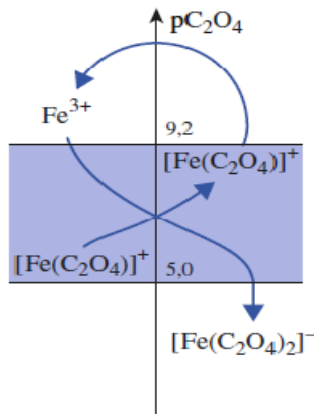


Figure 7 : L'ion oxalatofer (III) $[Fe(C_2O_4)]^+$ se comporte comme un ampholyte et se dismute.

Les concentrations de Fe^{3+} et $[Fe(C_2O_4)_2]^-$ s'en déduisent en remarquant que K^0 est faible, et donc que le complexe est peu dissocié :

$$[Fe^{3+}] = [[Fe(C_2O_4)_2]^-] = (K^0 \cdot [[FeC_2O_4]^+]^2)^{1/2}$$

soit en prenant $[[Fe(C_2O_4)_2]^-] \approx 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$:

$$[Fe^{3+}] = [[Fe(C_2O_4)_2]^-] = 7,9 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

La concentration de $C_2O_4^{2-}$ se détermine à partir de β_1 :

$$[C_2O_4^{2-}] = \frac{[[FeC_2O_4]^+]}{\beta_1 \cdot [Fe^{3+}]} = 7,9 \cdot 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

soit (*) : $pC_2O_4 = -\log [C_2O_4^{2-}] = 7,1$

(*) • Pour une solution d'ampholyte acido-basique : $pH = 1/2 (pK_{A1} + pK_{A2})$

• Pour la solution « d'ampholyte » du complexe $[FeC_2O_4]^+$:

$$K_{d1} \cdot K_{d2} = \frac{[C_2O_4^{2-}]^2 \cdot [Fe^{3+}]}{[[Fe(C_2O_4)_2]^-]}$$

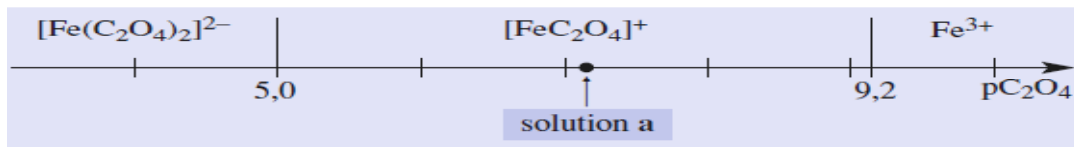
or :

$$[Fe^{3+}] = [[Fe(C_2O_4)_2]^-]$$

d'où :

$$pC_2O_4 = 1/2 (pK_{d1} + pK_{d2})$$

• En positionnant le point représentatif de la solution **a** sur le diagramme de prédominance suivant, nous vérifions la cohérence des hypothèses effectuées.

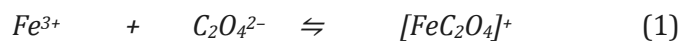


L'ion $[FeC_2O_4]^+$ est bien l'espèce prédominante, alors que les ions Fe^{3+} et $[Fe(C_2O_4)_2]^-$ sont des espèces minoritaires : les hypothèses retenues sont donc correctes.

■ Cas $n = 0,20 \text{ mol}$ (solution b)

• Comme $n_0(C_2O_4^{2-}) = 2 n_0(Fe^{3+})$, nous pouvons considérer que le complexe $[Fe(C_2O_4)_2]^-$ se forme grâce à la succession des deux réactions (1) et (2) quantitatives et successives (doc. 2).

Faisons le bilan après la première réaction quantitative :

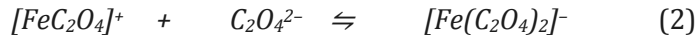


c « apportées » (mol. L⁻¹): 0,1 0,2 -

c après (1) : ε 0,1 0,1

en notant ε la concentration des ions Fe^{3+} , non nulle mais très faible.

Les ions $C_2O_4^{2-}$, en excès par rapport aux ions Fe^{3+} réagissent alors avec les ions $[FeC_2O_4]^+$. Le bilan de cette seconde réaction est alors :



c après (1) (mol. L ⁻¹):	0,1	0,1	-
c après (2) (mol. L ⁻¹):	ε'	ε'	0,1

d'où: $[[Fe(C_2O_4)_2]^-] = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

Les concentrations de $C_2O_4^{2-}$ et $[FeC_2O_4]^+$ se déduisent de cette seconde réaction de constante K_{f2} = β_2 / β_1 :

$$\varepsilon' = [[FeC_2O_4]^+] = [C_2O_4^{2-}] = ([[Fe(C_2O_4)_2]^-] / K_{f2})^{1/2}$$

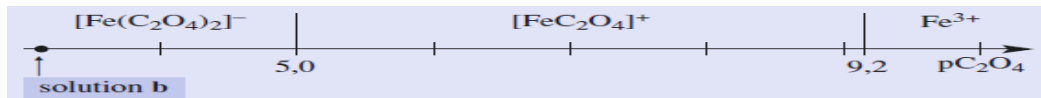
soit: $[[FeC_2O_4]^+] = [C_2O_4^{2-}] = 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

soit: $pC_2O_4 = -\log [C_2O_4^{2-}] = 3$

La concentration en ions Fe^{3+} se détermine à partir de β_1 :

$$[Fe^{3+}] = \frac{[[FeC_2O_4]^+]}{\beta_1 \cdot [C_2O_4^{2-}]} = 6,3 \cdot 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

- En positionnant le point représentatif de la solution **b** sur le diagramme de prédominance suivant, nous vérifions encore la validité des hypothèses faites.



L'ion $[Fe(C_2O_4)_2]^-$ est bien l'espèce prédominante, alors que les ions $C_2O_4^{2-}$ et $[FeC_2O_4]^+$ sont des espèces minoritaires : les hypothèses retenues sont correctes.

■ $n = 0,30 \text{ mol}$ (solution **c**)

- Comme $n_0(C_2O_4^{2-}) = 3 n_0(Fe^{3+})$, nous pouvons considérer que $[Fe(C_2O_4)_2]^-$ est l'espèce prédominante avec :

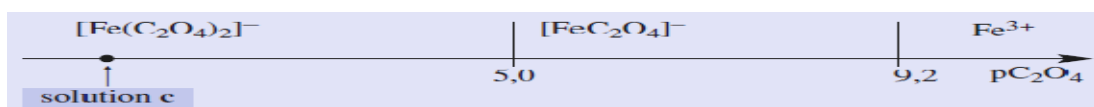
$$[[Fe(C_2O_4)_2]^-] = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Alors: $[C_2O_4^{2-}] = [C_2O_4^{2-}]_0 - 2[[Fe(C_2O_4)_2]^-] = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

soit: $pC_2O_4 = 1$

$[Fe^{3+}]$ et $[[FeC_2O_4]^-]$ se déterminent en écrivant qu'à l'équilibre $Q_{1\text{éq}} = K_{f1}$ et $Q_{2\text{éq}} = K_{f2}$; soit $[[FeC_2O_4]^-] = 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $[Fe^{3+}] = 6,3 \cdot 10^{-14} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

- Dans ce dernier cas, $pC_2O_4 = 1$; les hypothèses faites sur la nature de l'espèce prépondérante sont validées sur le diagramme de prédominance suivant :



Un excès de ligand favorise la formation du complexe de plus fort indice de coordination.

Remarque

Lorsque $n_0(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) < n_0(\text{Fe}^{3+})$ le ligand est en défaut, on peut alors considérer que seul le complexe $[\text{FeC}_2\text{O}_4]^+$ se forme, le problème est alors identique à celui étudié au paragraphe a (cas a).

■ L'utilisation d'un logiciel de simulation permet de retrouver les résultats ci-dessus (Figure 8).

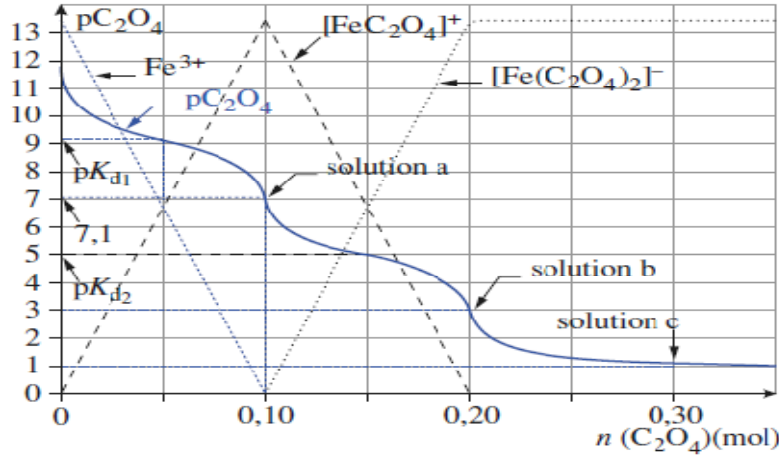


Figure 8 : La simulation permet de vérifier les résultats trouvés par le calcul et de confirmer les hypothèses faites : • pour $\text{pC}_2\text{O}_4 = \text{p}K_{d1}$, $[\text{Fe}^{3+}] = [[\text{FeC}_2\text{O}_4]^+]$ • pour $\text{pC}_2\text{O}_4 = \text{p}K_{d2}$, $[[\text{FeC}_2\text{O}_4]^+] = [[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^-]$

Pour déterminer la composition d'une solution au sein de laquelle peuvent se former plusieurs complexes, de façon successive (*), il est conseillé de suivre la démarche suivante :

(*) Les formations des complexes sont successives si : $\Delta \text{p}K_{di} = \text{p}K_{di-1} - \text{p}K_{di} \geq 4$

1. Comparer les concentrations ou quantités apportées de ligand et de cation métallique et en déduire le complexe susceptible de se former de façon prédominante.
2. Établir des tableaux d'avancements volumiques pour déterminer la concentration de ce complexe, puis celles des autres espèces présentes.
3. Envisager le cas échéant les conséquences de l'existence d'éventuelles réactions de dismutation.

b) Formations simultanées de plusieurs complexes

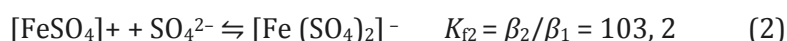
C'est le cas, par exemple, lorsque les réactions de formation des complexes ne sont pas quantitatives et/ou lorsque les constantes de formation successives sont des grandeurs voisines ($\Delta \log K_{fi} < 4$). Illustrons ce cas à l'aide des complexes formés par les ions fer (III) et les ions sulfate.

Exemple :

Les ions fer (III) Fe^{3+} réagissent avec les ions sulfate SO_4^{2-} pour donner deux complexes : $[\text{FeSO}_4]^+$ ($\log \beta_1 = 4,2$) et $[\text{Fe}(\text{SO}_4)_2]^-$ ($\log \beta_2 = 7,4$).

À $V_1 = 10 \text{ mL}$ de solution de chlorure de fer (III) FeCl_3 de concentration $C_1 = 0,1 \text{ mol. L}^{-1}$, on ajoute $V_2 = 12,5 \text{ mL}$ de solution de sulfate de sodium Na_2SO_4 de concentration $C_2 = 0,1 \text{ mol. L}^{-1}$. Quelle est la composition finale de la solution ?

Deux complexes sont susceptibles de se former selon les réactions suivantes, d'équations :



$$\Delta pK_{di} = pK_{d1} - pK_{d2} = \log K_{f2} - \log K_{f1} = 1.$$

Comme ΔpK_{di} est inférieur à 4, les deux complexes vont se former simultanément (Figure 9).

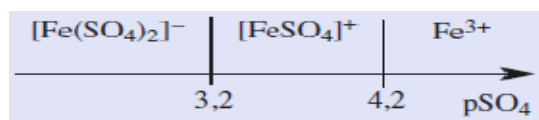


Figure 9 : Diagramme de prédominance des espèces. Comme $\Delta pK_{di} = 1,0$, les deux complexes se forment simultanément : $pK_{d1} = \log K_{f1} = 4,2$ et $pK_{d2} = \log K_{f2} = 3,2$

La composition de la solution se détermine en faisant le bilan de ces deux réactions de formation. Exprimons les concentrations des diverses espèces du système en notant ξ_{v1} et ξ_{v2} les avancements volumiques des réactions (1) et (2).

À l'aide des expressions de K_{f1} et K_{f2} (**):

$$K_{f1} = \frac{(\xi_{v1, \text{éq}} - \xi_{v2, \text{éq}})}{(C_1' - \xi_{v1, \text{éq}}) \cdot (C_2' - \xi_{v1, \text{éq}} - \xi_{v2, \text{éq}})} \quad K_{f2} = \frac{\xi_{v2, \text{éq}}}{(\xi_{v1, \text{éq}} - \xi_{v2, \text{éq}}) \cdot (C_2' - \xi_{v1, \text{éq}} - \xi_{v2, \text{éq}})}$$

$$(**) K_{f1} = \frac{[[\text{FeSO}_4]^+]}{[\text{Fe}^{3+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}]}$$

$$K_{f2} = \frac{[[\text{Fe}(\text{SO}_4)_2]^-]}{[[\text{FeSO}_4]^+] \cdot [\text{SO}_4^{2-}]}$$

équation	Fe^{3+}	SO_4^{2-}	$[\text{FeSO}_4]^+$	$[\text{Fe}(\text{SO}_4)_2]^-$
c apportées(*)	C_1'	C_2'	—	—
c après la réaction (1)	$C_1' - \xi_{v1}$	$C_2' - \xi_{v2}$	ξ_{v1}	—
c en prenant en compte (1) et (2)	$(C_1' - \xi_{v1})$	$(C_2' - \xi_{v1} - \xi_{v2})$	$(\xi_{v1} - \xi_{v2})$	ξ_{v2}

$$(*) C_1' = \frac{C_1 \cdot V_1}{V_1 + V_2} = 0,044 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$C_2' = \frac{C_2 \cdot V_2}{V_1 + V_2} = 0,056 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

il est alors possible d'obtenir un système de deux équations à deux inconnues que l'on résout à l'aide d'une calculatrice ou d'un ordinateur.

Cette méthode, applicable lorsque le nombre de complexes est limité, devient rapidement inutilisable quand le nombre de complexes est élevé. Il est alors préférable d'utiliser une méthode informatique de simulation.

Précisons cette méthode dans le cas de l'exemple traité.

Il suffit de tracer, à l'aide d'un logiciel de simulation, les graphes des pourcentages des diverses espèces contenant l'ion fer (III) en fonction du volume de solution de sulfate de sodium, à 0,1 mol. L⁻¹, ajouté à 10 mL de solution de chlorure de fer (III), à 0,1 mol. L⁻¹.

Il est alors possible d'identifier, sur le tracé obtenu, la solution *S* étudiée correspondant à $V(\text{SO}_4^{2-}) = 12,5 \text{ mL}$ (Figure 10) et d'en déterminer la composition.

Sur le graphique nous lisons, pour $V(\text{SO}_4^{2-}) = 12,5 \text{ mL}$:

$-\log [\text{SO}_4^{2-}] = 3,4$; soit $[\text{SO}_4^{2-}] = 4 \cdot 10^{-4} \text{ mol. L}^{-1}$

% $(\text{Fe}^{3+}) = 9 \%$; % $([\text{FeSO}_4]^+)$ = 57 %; % $([\text{Fe}(\text{SO}_4)_2]^-)$ = 34 %.

La quantité totale de fer (III) introduite est égale à $n = 10^{-3} \text{ mol}$ et le volume total de la solution est $V = 22,5 \text{ mL}$; d'où :

$$[\text{Fe}^{3+}] = \frac{0,09 \times 1,0 \cdot 10^{-3}}{22,5 \cdot 10^{-3}} = 4,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol. L}^{-1}$$

$$[[\text{FeSO}_4]^+] = \frac{0,57 \times 1,0 \cdot 10^{-3}}{22,5 \cdot 10^{-3}} = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol. L}^{-1}$$

$$[[\text{Fe}(\text{SO}_4)_2]^-] = \frac{0,34 \times 1,0 \cdot 10^{-3}}{22,5 \cdot 10^{-3}} = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol. L}^{-1}$$

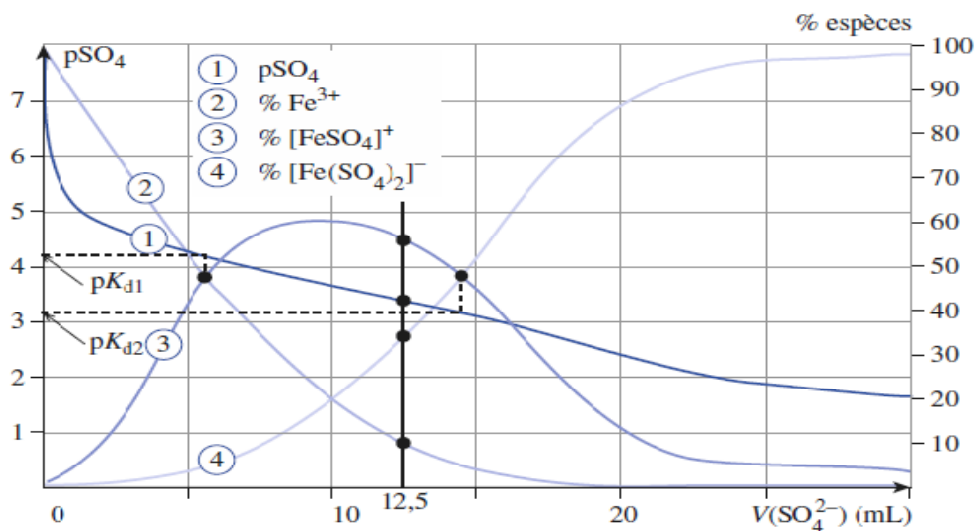
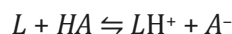


Figure 10 : Graphes simulés des pourcentages des diverses espèces contenant l'ion fer (III) en fonction du volume de sulfate de sodium à 0,1 mol. L⁻¹ ajouté à 10 mL de solution de chlorure de fer (III) à 0,1 mol. L⁻¹. Pour $p\text{SO}_4 = pK_{d1}$, $[\text{Fe}^{3+}] = [[\text{FeSO}_4]^+]$; pour $p\text{SO}_4 = pK_{d2}$, $[[\text{FeSO}_4]^+] = [[\text{Fe}(\text{SO}_4)_2]^-]$

III.5 Stabilité d'un complexe

Considérons un ion central M donnant avec le ligand L un complexe $[ML_p]$. Ce complexe peut être totalement ou partiellement détruit :

- sous l'action d'un autre ligand L' , susceptible de donner avec M un complexe $[ML'_q]$ plus stable que $[ML_p]$;
- sous l'action d'un autre ion central M' susceptible de donner avec L un complexe $[M'L_r]$ plus stable que $[ML_p]$;
- sous l'action d'un acide HA susceptible de protoner le ligand L :

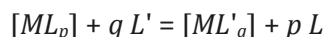


et donc de provoquer la dissociation du complexe $[ML_p]$.

Étudions ces trois cas à l'aide d'exemples. Nous verrons au *chapitre 4* le cas où le cation M ou le ligand L participe également à des réactions de précipitation.

1) Compétition de ligands pour un même cation central(*)

Soit un ion central M , susceptible de donner le complexe $[ML_p]$ avec le ligand L de constante globale β_p et le complexe $[ML'_q]$ avec le ligand L' de constante globale β'_q . Si l'on ajoute une solution contenant le ligand L' à une solution contenant le complexe $[ML_p]$, il s'établit l'équilibre :



de constante(*) :

$$K^0 = \beta'_q / \beta_p$$

Si K^0 est nettement supérieur à 1 et si le ligand L' est introduit en proportions stœchiométriques ou en excès, le complexe $[ML_p]$ est détruit. Dans le cas contraire, les deux complexes coexistent. Des diagrammes de prédominance en fonction de pM facilitent l'étude de tels systèmes.

$$(*) \quad K^0 = \frac{[ML'_q] \cdot [L]^p}{[ML_p] \cdot [L']^q},$$

$$\text{soit : } K^0 = \frac{[ML'_q] \cdot [L]^p \cdot [M]}{[L']^q \cdot [M] \cdot [ML_p]}$$

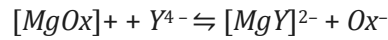
$$\text{d'où : } K^0 = \frac{\beta'_q}{\beta_p}$$

Application :

L'ion magnésium Mg^{2+} donne avec l'ion oxinate, noté Ox^- , un complexe $[MgOx]^+$ ($\log \beta = 4,7$) et avec l'ion *E.D.T.A.*, noté Y^{4-} , un complexe $[MgY]^{2-}$ ($\log \beta' = 8,7$). À 10 mL de solution contenant l'ion oxinatomagnésium (II) $[MgOx]^+$ à 0,2 mol. L⁻¹, on ajoute 10 mL de solution d'*E.D.T.A.* à 0,2 mol. L⁻¹. Déterminer la composition de la solution.

Corrigé :

La réaction prépondérante est la réaction entre l'ion oxinatomagnésium (II) et l'ion E.D.T.A. Y^{4-} (Figure 11) :



de constante K^0 : $K^0 = \beta' / \beta = 10^4$

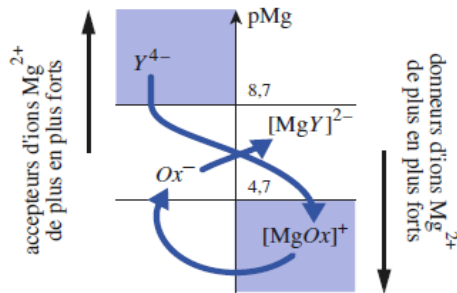
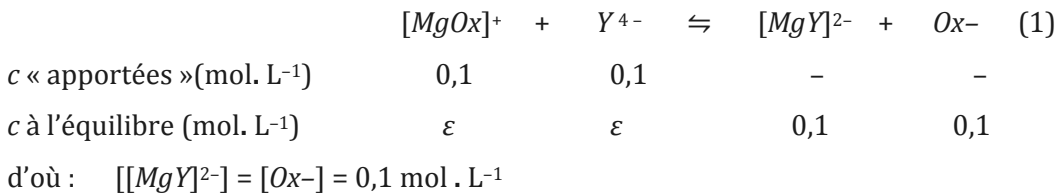


Figure 11 : Un diagramme de prédominance tracé en fonction de pMg permet de retrouver le sens d'évolution du système. L'ion Y^{4-} donne avec Mg^{2+} un complexe plus stable que l'ion Ox^- , c'est le plus fort accepteur d'ions Mg^{2+} des deux ligands en compétition

Faisons le bilan de cette réaction qui est quantitative en n'oubliant pas la dilution qui se produit lors du mélange :



$$\text{et: } [[MgOx]^+] = [Y^{4-}] = \left(\frac{[[MgY]^{2-}] \cdot [Ox^-]}{K^0} \right)^{1/2}$$

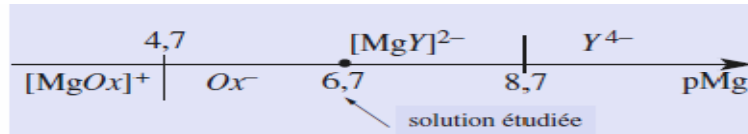
$$= 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

La concentration en ion Mg^{2+} peut se déterminer à l'aide de la constante de formation de l'un ou l'autre des deux complexes; par exemple :

$$[Mg^{2+}] = \left(\frac{[[MgOx]^+]}{\beta \cdot [Ox^-]} \right)^{1/2} = 2,0 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

soit : $pMg = 6,7$

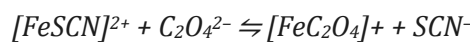
En reportant, sur le diagramme de prédominance suivant en $pMg = -\log [Mg^{2+}]$, le point représentatif de la solution, nous vérifions la validité des résultats obtenus et donc de l'hypothèse retenue.



Les ions $[MgY]^{2-}$ et Ox^- sont les espèces prédominantes de la solution à l'équilibre.

Un diagramme analogue à celui de la figure 11 permet d'interpréter l'expérience réalisée au paragraphe III.1.

L'ion Fe^{3+} donne avec l'ion oxalate $C_2O_4^{2-}$ un complexe plus stable que celui qu'il donne avec l'ion thiocyanate SCN^- . Aussi la réaction d'équation :



rouge vert pâle a-t-elle une constante K^0 très supérieure à 1 (Figure 12).

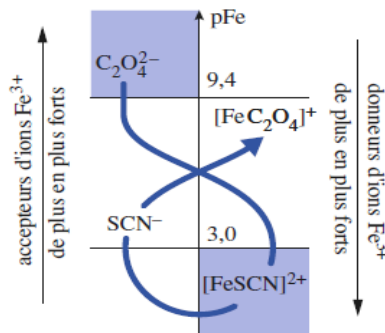
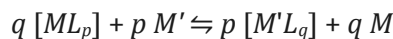


Figure 12 : La réaction qui se produit est quantitative : $K^0 = 10^{(9,4-3,0)} = 2,5 \cdot 10^6$

2) Compétition de plusieurs cations centraux pour un même ligand

Soit un ligand L , susceptible de donner le complexe $[ML_p]$ avec l'ion central M de constante globale β_p , et le complexe $[M'L_q]$, avec l'ion central M' de constante globale β'_q .

Si l'on ajoute une solution contenant l'ion central M' à une solution contenant le complexe $[ML_p]$, il s'établit l'équilibre :



de constante(*) :

$$K^0 = (\beta'_q)^p / (\beta_p)^q$$

$$(*) \quad K^0 = \frac{[M'L_q]^p \cdot [M]^q}{[ML_p]^q \cdot [M']^p}$$

$$\text{soit : } K^0 = \frac{[M'L_q]^p \cdot [M]^q \cdot ([L]^p)^q}{[M']^p \cdot ([L]^q)^p \cdot [ML_p]^q}$$

$$\text{d'où : } K^0 = \frac{(\beta'_q)^p}{(\beta_p)^q}$$

Si K^0 est nettement supérieur à 1 et si l'ion central M' est introduit en proportions stœchiométriques ou en excès, le complexe $[ML_p]$ est détruit. Dans le cas contraire, les deux complexes coexistent. Des diagrammes de prédominance en fonction de pL facilitent l'étude de tels systèmes.

Application :

L'ion *E.D.T.A.* Y^{4-} donne des complexes avec l'ion calcium ($\log \beta([CaY]^{2-}) = 10,6$) et avec l'ion magnésium ($\log \beta'([MgY]^{2-}) = 8,7$). À 10 mL de solution contenant le complexe $[MgY]^{2-}$ à 0,2 mol. L⁻¹, on ajoute 10 mL de solution de chlorure de calcium à 0,2 mol. L⁻¹. Quelle est la composition de la solution à l'équilibre ?

Corrigé :

La réaction qui se produit est la réaction entre le complexe $[MgY]^{2-}$ et l'ion calcium (Figure 13) :



de constante de réaction $K^0 = \beta / \beta' = 10^{1,9} = 79$; la réaction n'est pas quantitative.

Déterminons la composition du système correspondant en n'oubliant pas la dilution qui se produit lors du mélange.

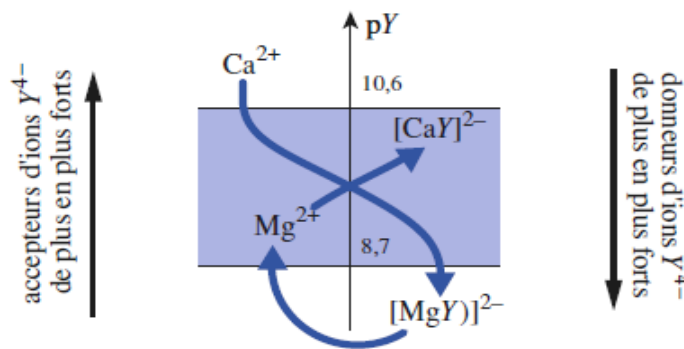
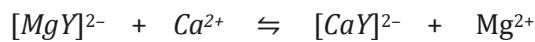


Figure 13 : L'ion Ca^{2+} donne avec Y^{4-} un complexe plus stable que l'ion Mg^{2+} , c'est le plus fort accepteur d'ions Y^{4-} des deux cations en compétition.

Déterminons la composition du système correspondant en n'oubliant pas la dilution qui se produit lors du mélange.



c « apportées » (mol. L ⁻¹) :	0,1	0,1		
c à l'équilibre (mol. L ⁻¹) :	$0,1 - \xi_{V,éq}$	$0,1 - \xi_{V,éq}$	$\xi_{V,éq}$	$\xi_{V,éq}$

À l'équilibre :

$$Q_{éq} = K^0 = \frac{\xi_{V,éq}^2}{(0,10 - \xi_{V,éq})^2}$$

d'où : $\xi_{V,éq} = 9 \cdot 10^{-2}$ mol. L⁻¹

soit : $[[CaY]^{2-}] = [Mg^{2+}] = 9 \cdot 10^{-2}$ mol. L⁻¹

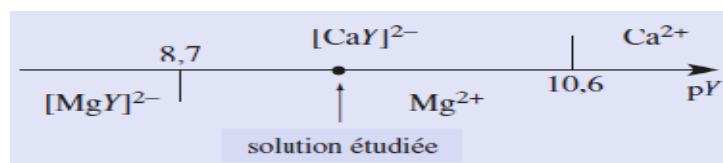
et : $[[MgY]^{2-}] = [Ca^{2+}] = 10^{-2}$ mol. L⁻¹

La concentration en ion Y^{4-} se détermine à l'aide de la constante de formation de l'un des complexes, par exemple :

$$[Y^{4-}] = \frac{[[MgY]^{2-}]}{\beta' \cdot [Mg^{2+}]} = \frac{10^{-8,7}}{9} = 2,2 \cdot 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

soit : $pY = 9,65$

En reportant, sur le diagramme de prédominance suivant en $pY = -\log [Y^{4-}]$, le point représentatif de la solution, il est possible de vérifier la validité des résultats obtenus et donc de l'hypothèse retenue.



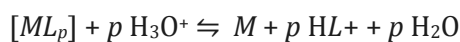
Les ions $[CaY]^{2-}$ et Mg^{2+} sont les espèces prédominantes de la solution à l'équilibre.

3) Compétition d'un ion métallique et de l'ion hydronium pour un ligand

Soit un ligand L susceptible de donner le complexe $[ML_p]$ avec l'ion central M de constante globale β_p .

Le ligand L possède nécessairement un doublet non liant ; c'est donc une base, susceptible de fixer un proton. C'est la base conjuguée de l'acide faible LH^+ de constante K_A .

Si l'on ajoute une solution d'acide fort à une solution contenant le complexe $[ML_p]$, il s'établit l'équilibre :



de constante(*) :

$$K^0 = \frac{1}{\beta_p \cdot (K_A)^p}$$

$$(*) \quad K^0 = \frac{[M] \cdot [HL^+]^p}{[ML_p] \cdot [H_3O^+]^p}$$

soit :

$$K^0 = \frac{[M] \cdot [L]^p}{[ML_p]} \times \frac{[HL^+]^p}{[H_3O^+]^p \cdot [L]^p}$$

$$K^0 = \frac{1}{\beta_p \cdot (K_A)^p}$$

Si K^0 est nettement supérieur à 1 et si l'acide fort est introduit en proportions stoechiométriques ou en excès, le complexe $[ML_p]$ est détruit. Dans le cas contraire, les différentes espèces coexistent.

Application :

À $V_1 = 10,0$ mL de solution de fluorure de sodium NaF à $C_1 = 0,2$ mol. L^{-1} , on ajoute $V_2 = 10$ mL de solution de sulfate de cérium (III) $Ce_2(SO_4)_3$ à $C_2 = 0,1$ mol. L^{-1} . À la solution obtenue, on ajoute sans dilution une quantité n d'acide chlorhydrique HCl jusqu'à ce que 50 % du cérium (III) soit complexé.

1) Déterminer les concentrations de Ce^{3+} , F^- , $[CeF]^{2+}$ dans la solution avant l'ajout de l'acide chlorhydrique.

2) Déterminer ces mêmes concentrations après l'ajout de l'acide chlorhydrique.

3) En déduire le pH de la solution et la valeur de n .

Données : $\log \beta ([CeF]^{2+}) = 4,1$; $pK_A (HF / F^-) = 3,2$.

Corrigé :

1) Lors du mélange de V_1 et V_2 , il se produit une réaction entre l'ion cérium (III) et l'ion fluorure selon l'équation :



de constante de réaction $\beta = 10^{4,1} = 1,3 \cdot 10^4$. La réaction est quantitative ; faisons le bilan de cette réaction. En tenant compte de la dilution, il vient :

	Ce^{3+}	+	F^-	\rightleftharpoons	$[CeF]^{2+}$
c « apportées » (mol. L^{-1})	0,1		0,1		
c à l'équilibre (mol. L^{-1})	ε		ε		0,1

À l'équilibre : $[CeF]^{2+} = 0,1$ mol. L^{-1}

et : $\varepsilon = [Ce^{3+}] = [F^-] = \left(\frac{[CeF]^{2+}}{\beta} \right)^{1/2}$

soit : $[Ce^{3+}] = [F^-] = 2,8 \cdot 10^{-3}$ mol. L^{-1}

c'est-à-dire : $pF = -\log [F^-] = 2,55$ (Figure 14)

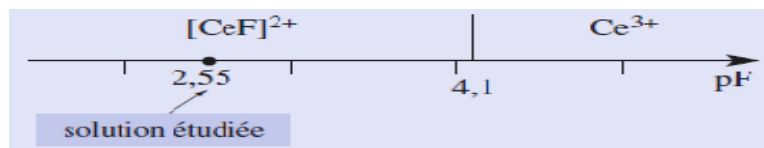
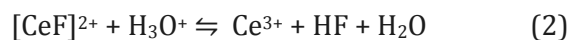


Figure 14 : L'ion $[CeF]^{2+}$ est l'espèce prédominante de la solution à l'équilibre.

2) L'ajout d'acide chlorhydrique provoque la protonation de l'ion fluorure ce qui déplace l'équilibre ci-dessus dans le sens inverse ou sens 2 et provoque la dissociation du complexe. L'équation de cette réaction s'écrit :



Sa constante vaut : $K^0 = 1 / (\beta \cdot K_A) = 0,13$

La réaction n'est pas quantitative, cependant l'ajout d'un excès d'acide chlorhydrique déplace cet équilibre dans le sens direct.

Lorsque 50 % d'ions cérium (III) sont complexés :

$$[\text{Ce}^{3+}] = [[\text{CeF}]^{2+}] = 0,05 \text{ mol. L}^{-1}$$

Le système se situe à la frontière entre ces deux espèces et $\text{pF} = \text{p}K_d = \log \beta = 4,1$.

$$\text{Soit : } [\text{F}^-] = 10^{-4,1} = 7,9 \cdot 10^{-5} \text{ mol. L}^{-1}$$

3) En écrivant la conservation de l'élément fluor, il vient :

$$[\text{HF}] = [\text{F}^-]_0 - [\text{F}^-] - [[\text{CeF}]^{2+}] = 0,05 \text{ mol. L}^{-1}$$

Le pH de la solution se détermine à l'aide de la relation :

$$\text{pH} = \text{p}K_A + \log \left(\frac{[\text{F}^-]}{[\text{HF}]} \right)$$

soit: $\text{pH} = 0,40$ et $[\text{H}_3\text{O}^+] = 0,4 \text{ mol. L}^{-1}$

• n est la quantité d'ions H_3O^+ , introduits dans la solution :

$$n = n(\text{H}_3\text{O}^+)_{\text{introduits}} = n(\text{H}_3\text{O}^+)_{\text{ayant réagi selon (2)}} + n(\text{H}_3\text{O}^+)_{\text{libre}}$$

$$\text{d'où : } n = n(\text{HF}) + n(\text{H}_3\text{O}^+)_{\text{libre}}$$

$$\text{soit : } n = (V_1 + V_2) ([\text{HF}] + [\text{H}_3\text{O}^+])$$

$$\text{d'où : } n = 9 \text{ mmol}$$

III.6 Titrages complexométriques

Comme les titrages acido-basiques, les titrages complexométriques seront plus particulièrement étudiés en travaux pratiques. Dans ce paragraphe, nous allons présenter un exemple très classique de titrage complexométrique.

La **réaction de complexation** mise en jeu pour le titrage doit être **unique**, c'est la raison pour laquelle les systèmes où ne peuvent se former qu'un seul complexe sont les plus souvent utilisés. Cette réaction doit être également **quantitative** et **rapide**.

La fin de la réaction de titrage ou **équivalence** est le plus souvent déterminée à l'aide **d'indicateurs colorés spécifiques**. Ce sont généralement des couples ligand donneur de ligand, L' / ML' , dont les deux formes ont des teintes différentes.

L'ion *E.D.T.A.*, Y^{4-} , donnant avec de très nombreux cations métalliques, des complexes dont la réaction de formation répond à ces critères, est souvent utilisé pour des titrages complexométriques ; aussi allons-nous étudier le titrage d'une solution d'ion calcium par une solution d'*E.D.T.A.*

1) Principe du titrage, conséquences

Une solution d'*E.D.T.A.*, de concentration C_1 connue, est ajoutée à la burette à un volume précis V_2 de solution contenant des ions calcium à la concentration C_2 à déterminer (*Figure 15*).

La réaction de titrage peut-être schématisée par l'équation :



sa constante valant $K^0 = \beta = 10^{10,6} = 4 \cdot 10^{10}$, elle est quantitative.

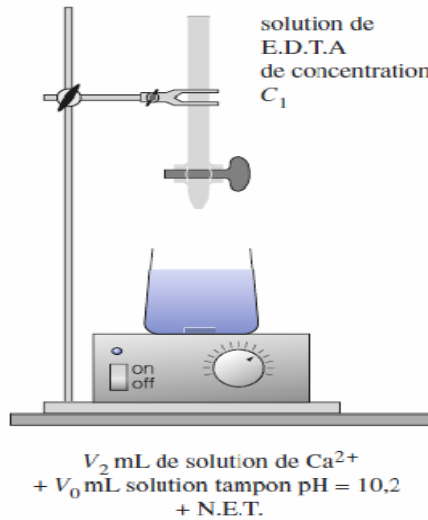


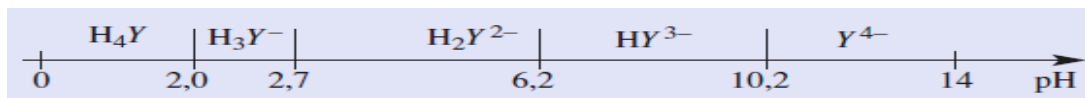
Figure 15

À l'équivalence : $n_0(\text{Ca}^{2+}) = n(\text{Y}^{4-})_{\text{versé à l'équivalence}}$

soit : $C_2 \cdot V_2 = C_1 \cdot V_{1\text{éq}}$

Les réactifs et produits de la réaction de titrage étant incolores, un *indicateur de fin de réaction*, ici le *noir ériochrome T* (N.E.T.), est nécessaire pour repérer l'équivalence.

L'*E.D.T.A.*, ou ion éthylènediaminetétraacétate Y^{4-} , est une tétra-base correspondant au tétra-acide H_4Y de $pK_{Ai} = 2,0 ; 2,7 ; 6,2$ et $10,2$ (voir digramme de prédominance ci-dessous).



Domaines de prédominance de l'acide éthylènediaminetétraacétique H_4Y .

Afin que le titrage ne soit pas perturbé par d'éventuelles réactions acido-basiques auxquelles participerait l'ion Y^{4-} , la solution dosée est tamponnée.

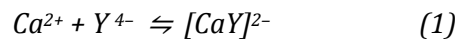
L'efficacité de l'indicateur coloré dépend du pH de la solution dosée, l'expérience montre que c'est au voisinage de $pH = 10$ que le titrage est le plus précis.

Nous admettrons, pour simplifier, que la solution est tamponnée à $pH = pK_{A4} = 10,2$. Un mélange ion ammonium-ammoniac $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ est généralement utilisé pour réaliser la solution tampon.

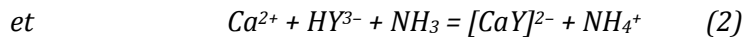
Remarques :

- La solution titrante d'*E.D.T.A.* est préparée au laboratoire à partir du composé solide $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ beaucoup plus soluble que Na_4Y . Cependant à $pH = 10,2$ la solution titrante est un mélange équimolaire d'ions Y^{4-} et HY^{3-} .

• Lors de l'ajout de la solution d'E.D.T.A. deux réactions se produisent en présence du tampon $\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3$:



de constante $K^0_1 = \beta = 4 \cdot 10^{10}$

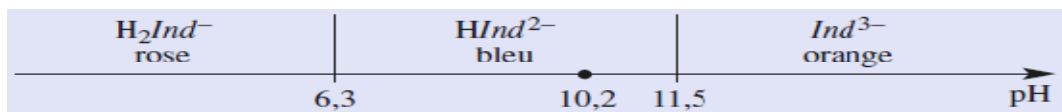


de constante
$$K^0_2 = \frac{\beta \cdot K_{A4}}{K_A(\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3)} = 4,0 \cdot 10^9$$

Ces deux réactions étant quantitatives, nous admettrons pour simplifier l'écriture que la réaction de titrage peut être représentée par la seule écriture de (1).

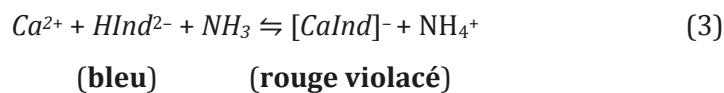
2) Détermination de l'équivalence

L'indicateur de fin de réaction utilisé pour repérer l'équivalence de ce titrage est généralement le *noir ériochrome T (N.E.T.)*. C'est un triacide H_3Ind , dont la première acidité est forte, les deux autres ayant pour $\text{p}K_{Ai}$: 6,3 et 11,5. La couleur de cet indicateur dépend du *pH* (voir diagramme de prédominance ci-après). À *pH* = 10,2, le noir ériochrome *T* est bleu, couleur de l'espèce HInd^{2-} .



Domaines de prédominance et teintes du noir ériochrome *T*, H_3Ind .

Cet indicateur donne avec les ions calcium un complexe de couleur rouge violacé selon la réaction d'équation :



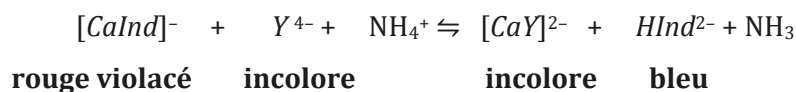
Pour réaliser le titrage, on introduit initialement un volume précis V_2 de solution contenant des ions calcium Ca^{2+} à doser, un volume V_0 de solution tampon de *pH* = 10,2 et quelques gouttes de solution de noir ériochrome *T*.

Le complexe $[\text{CaInd}]^-$ se forme : la solution est alors rouge violacé.

Lors de l'ajout de la solution titrante d'E.D.T.A., les ions Y^{4-} réagissent avec les ions Ca^{2+} libres, selon l'équation :



Puis, lorsque tous les ions Ca^{2+} libres ont réagi, l'ion E.D.T.A. Y^{4-} réagit avec le complexe $[\text{CaInd}]^-$, selon l'équation :



Lorsque $[HInd^{2-}] > 10. [[CaInd]^-]$, la solution est bleue ; on peut alors considérer que tous les ions calcium initialement introduits ont réagi et que l'équivalence est atteinte. Le repérage de l'équivalence est un exemple concret de compétition entre deux ligands Y^{4-} et Ind^{3-} pour un même cation, l'ion Ca^{2+} (Figure 16).

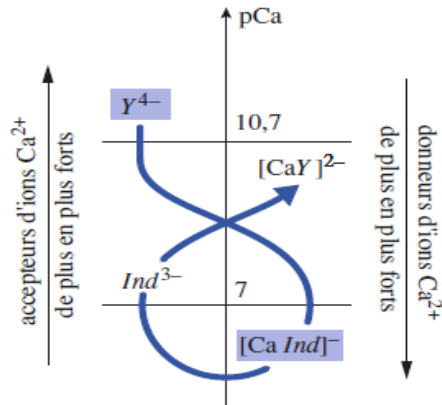


Figure 16 : Compétition entre les ligands Y^{4-} et Ind^{3-} .

Remarques :

- Le complexe $[MgInd]^-$ a une teinte rouge violacé beaucoup plus vive que celle de $[CaInd]^-$; aussi sa présence, même à l'état de trace, facilite-t-elle le repérage de l'équivalence.
- Il est possible de tracer, à l'aide de logiciels de simulation, les graphes $pL = f(V)$ ou $pM = f(V)$ pour ces titrages.

Il suffit, comme pour les titrages acido-basiques, d'établir des tableaux d'avancement et de considérer les différents cas : $V = 0$; $0 < V < V_E$; $V = V_E$; $V > V_E$

De tels tracés ne sont intéressants que s'il est possible de les comparer à des graphes expérimentaux; ce n'est le cas que lorsque des électrodes spécifiques peuvent être utilisées pour mesurer pL ou pM , ce qui est assez rare.

En revanche, la simulation de titrages complexométriques à l'aide de logiciels appropriés permet d'interpréter des phénomènes expérimentaux en particulier lorsque d'autres réactions (acido-basiques, précipitations, ...) se produisent simultanément (cf. chap. III).

Application :

On dose, en présence d'une solution tampon de $pH = 10,2$, $V_1 = 50$ mL d'eau minérale contenant des ions calcium et magnésium, par une solution d'E.D.T.A. de concentration $C_2 = 10^{-2}$ mol. L⁻¹. Le volume versé à l'équivalence est $V_{2\text{éq}} = 8,6$ mL.

Données : $\log \beta(CaY^{2-}) = 10,6$ et $\log \beta'(MgY^{2-}) = 8,7$.

1) Quelle est la concentration globale C_1 en ions magnésium et calcium de cette eau ?

2) La dureté d'une eau est donnée :

– soit par sa concentration C totale en ions magnésium et calcium (généralement exprimée en mmol. L⁻¹) ;

– soit par son degré hydrotimétrique °TH, défini par : $1 \text{ °TH} = 10. C$ avec C en mmol . L⁻¹

Quelle est la dureté de l'eau analysée exprimée dans ces unités ?

1) Vu les valeurs de β et β' , les ions calcium et magnésium sont tous deux dosés lors de ce titrage (*) ; aussi, à l'équivalence a-t-on :

$$n_0(\text{Ca}^{2+}) + n_0(\text{Mg}^{2+}) = n(\text{E.D.T.A.})_{\text{versé}}$$

d'où :

$$C_1 \cdot V_1 = C_2 \cdot V_{2\text{éq}}$$

soit :

$$C_1 = \frac{C_2 \cdot V_{2\text{éq}}}{V_1} = 1,7 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

(*) Deux ions métalliques sont titrés séparément par un ligand L si les constantes de formation des deux complexes susceptibles de se former sont telles que : $\Delta pK_f \geq 4$

2) La dureté de l'eau analysée est donc égale à 1,7 mmol. L⁻¹ d'ions Mg^{2+} ou Ca^{2+} , ou égale à 17 °TH.

CHAPITRE IV :
RÉACTIONS DE PRECIPITATION

CHAPITRE IV : RÉACTIONS DE PRECIPITATION

IV.1 Produit de solubilité

- 1) Solubilité
- 2) Solution saturée ; produit de solubilité
 - a) *Dissolution du sulfate de calcium*
 - b) *Généralisation*
- 3) Solubilité dans l'eau pure et produit de solubilité
 - a) *Exemples*
 - b) *Généralisation*
- 4) Condition de précipitation
- 5) Effet d'ion commun
- 6) Domaine d'existence d'un précipité
- 7) Précipitations compétitives
 - a) *Expérience*
 - b) *Interprétation*

IV.2 Solubilité et complexation

- 1) Dissolution d'un précipité par formation de complexe
 - a) *Expérience*
 - b) *Généralisation*
- 2) Évolution de la solubilité par formation de complexes

IV.3 pH et précipitation

- 1) Dissolution d'un précipité par action d'un acide
 - a) *Expérience*
 - b) *Généralisation*
- 2) Précipitation des sulfures métalliques
- 3) Précipitation des hydroxydes métalliques
 - a) *pH de précipitation des hydroxydes métalliques*
 - b) *Cas des hydroxydes amphotères*

IV.4 Titrage par précipitation

- 1) Présentation du titrage
- 2) Réalisation du titrage : détermination de l'équivalence
 - a) *Suivi potentiométrique*
 - b) *Suivi conductimétrique*
 - c) *Utilisation d'un indicateur coloré*

Introduction

L'entartrage des canalisations par des dépôts de calcaire, la séparation par précipitation sélective des différents ions métalliques présents dans un minerai, l'obtention de cristaux artificiels, le dosage des ions chlorure dans une boisson, ... sont autant d'exemples de réactions dans lesquelles interviennent des **précipités**. Dans ce chapitre, nous allons étudier les conditions de la formation et de la dissolution de ces précipités.

IV.1 Produit de solubilité

1) Solubilité

Soit une solution saturée d'un soluté A .

À une température donnée, la solubilité de A , notée s , est le quotient de la quantité de A qu'il a fallu dissoudre pour obtenir cette solution saturée, par le volume V de solution ainsi préparée.

La solubilité s'exprime généralement en mol. L⁻¹ :

$$\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \longrightarrow s = \frac{n(A)}{V} \longleftarrow \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

• La solubilité peut aussi être définie par le quotient de la masse de A qu'il a fallu dissoudre pour obtenir une solution saturée, par le volume V de solution ainsi préparée, à une température donnée. Nous la noterons t .

Elle s'exprime alors généralement en g. L⁻¹ :

$$\text{g} \cdot \text{L}^{-1} \longrightarrow t = \frac{m(A)}{V} \longleftarrow \frac{\text{g}}{\text{L}}$$

$m(A) = n(A) \cdot M(A)$, d'où $t = s \cdot M(A)$.

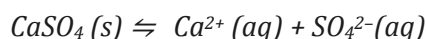
• La solubilité s d'un composé ionique peut être reliée aux concentrations des ions apparus en solution lors de sa dissolution dans l'eau pure.

2) Solution saturée ; produit de solubilité

a) Dissolution du sulfate de calcium

Dans un erlenmeyer contenant 50 mL d'eau distillée, introduisons une pointe de spatule de sulfate de calcium CaSO_4 et agitons : tout le solide se dissout. Ajoutons à présent deux spatules de sulfate de calcium et agitons : un dépôt blanc persiste. Filtrons la solution, puis introduisons un peu du filtrat dans deux tubes à essai et réalisons les tests décrits à la *figure 1*. Ces tests montrent que le filtrat contient des ions sulfate SO_4^{2-} et des ions calcium Ca^{2+} .

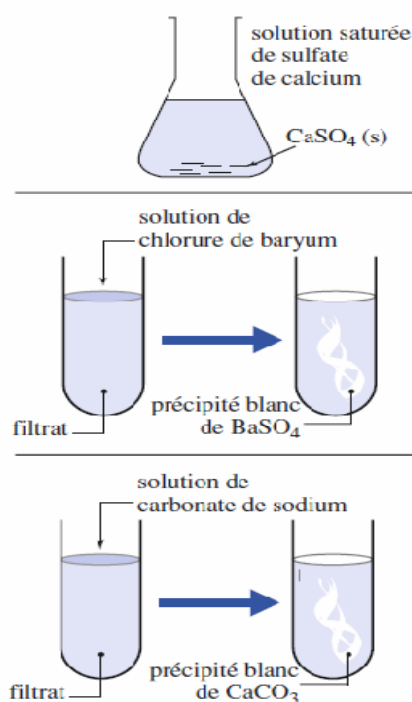
Le mélange obtenu à saturation est constitué d'un **solide**, ou **précipité**, en équilibre avec ses ions constitutifs selon l'équation :



Cet équilibre est caractérisé par une **constante d'équilibre**, notée K_s , reliant à l'équilibre et en solution diluée les **concentrations des espèces dissoutes** dans la **solution saturée** :

$$K_s = \frac{[Ca^{2+}] \cdot [SO_4^{2-}]}{(c^0)^2} \quad \text{avec } c^0 = 1,00 \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

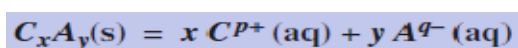
écrit plus simplement : $K_s = [Ca^{2+}] \cdot [SO_4^{2-}]$, expression dans laquelle les concentrations sont exprimées en mol. L⁻¹. À 25 °C, $K_s (CaSO_4) = 7,9 \cdot 10^{-6}$.



Les tests réalisés sur le filtrat obtenu par filtration de la solution saturée de sulfate de calcium montrent que ce filtrat contient des ions sulfate SO_4^{2-} et des ions calcium Ca^{2+} .

b) Généralisation

Considérons une solution saturée contenant un composé ionique peu soluble de formule $C_x A_y$, en équilibre avec les ions C^{p+} et A^{q-} selon l'équation :



La constante d'équilibre caractérisant cette réaction est appelée **produit de solubilité** et notée K_s , elle ne dépend que de la température. À l'équilibre :

$$K_s = \frac{(a(C^{p+}))^x \cdot (a(A^{q-}))^y}{a(C_xA_y(s))}$$

En solution diluée, cette expression devient :

$$K_s = \frac{[C^{p+}]^x \cdot [A^{q-}]^y}{(c^0)^{x+y}} \text{ avec } c^0 = 1,00 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

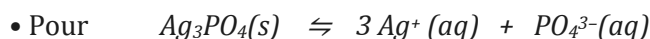
ou, plus simplement, en exprimant les concentrations en mol. L⁻¹ :

$$K_s = [C^{p+}]^x \cdot [A^{q-}]^y$$

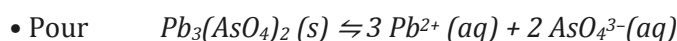
On définit également :

$$pK_s = -\log K_s$$

Exemples à 25 °C :



$$K_s = [Ag^+]^3 \cdot [PO_4^{3-}] = 1,3 \cdot 10^{-20} \quad pK_s = 19,9$$



$$K_s = [Pb^{2+}]^3 \cdot [AsO_4^{3-}]^2 = 4,1 \cdot 10^{-36} \quad pK_s = 35,4$$

Le tableau 2 fournit quelques valeurs de pK_s

Tableau 1 : Quelques valeurs de K_s et de pK_s à 25 °C.

composé	K_s	pK_s
AgCl	$2,0 \cdot 10^{-10}$	9,7
AgBr	$5,0 \cdot 10^{-13}$	12,3
AgI	$6,3 \cdot 10^{-17}$	16,2
Ag ₂ CrO ₄	$1,0 \cdot 10^{-12}$	12,0
Fe(OH) ₂	$7,9 \cdot 10^{-16}$	15,1
Fe(OH) ₃	$1,0 \cdot 10^{-38}$	38,0
PbI ₂	$6,3 \cdot 10^{-9}$	8,2
Pb S	$2,5 \cdot 10^{-27}$	26,6
Hg I ₂	$5,0 \cdot 10^{-29}$	28,3
Hg S	$1,0 \cdot 10^{-52}$	52

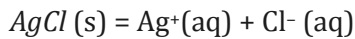
3) Solubilité dans l'eau pure et produit de solubilité

La solubilité s d'un composé ionique est liée au produit de solubilité K_s .

a) Exemples

Étudions les solubilités du chlorure d'argent $AgCl$ ($K_s = 2 \cdot 10^{-10}$) et du chromate d'argent Ag_2CrO_4 ($K_s = 10^{-12}$).

- Soit la dissolution du chlorure d'argent AgCl dans l'eau pure selon la réaction d'équation:



Lorsque la solution est saturée (voir *Tableau d'avancement ci-dessous*) :

$$[Ag^+] = s \text{ et } [Cl^-] = s$$

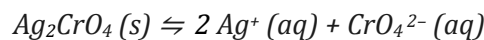
d'où : $K_s = [Ag^+] \cdot [Cl^-] = s^2 = 2 \cdot 10^{-10}$

soit : $s = \sqrt{K_s} = 1,4 \cdot 10^{-5} \text{ mol. L}^{-1}$

Bilan de la dissolution dans l'eau pure du chlorure d'argent AgCl lorsque la solution est saturée.

équation	$AgCl = Ag^+ + Cl^-$		
quantités à $t = 0$	n_0	0	0
quantités à saturation	$n_0 - s \cdot V$	$s \cdot V$	$s \cdot V$
concentration à saturation	espèce solide	s	s

- Pour la dissolution du chromate d'argent Ag₂CrO₄ dans l'eau pure selon la réaction d'équation :



À saturation (voir *tableau d'avancement ci-après*): $[Ag^+] = 2 s'$ et $[CrO_4^{2-}] = s'$

d'où : $K_s' = [Ag^+]^2 \cdot [CrO_4^{2-}] = 4s'^3 = 10^{-12}$

soit : $s' = \sqrt[3]{K_s' / 4} = 6,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol. L}^{-1}$

Nous constatons que $s_{(AgCl)} < s_{(Ag_2CrO_4)}$ alors que $K_s(AgCl) > K_s(Ag_2CrO_4)$.

Bilan de la dissolution dans l'eau pure du chlorure d'argent Ag₂CrO₄ lorsque la solution est saturée.

équation	$Ag_2CrO_4 = 2Ag^+ + CrO_4^{2-}$		
quantités à $t = 0$	n_0	0	0
quantités à saturation	$n_0 - s' \cdot V$	$2s' \cdot V$	$s' \cdot V$
concentration à saturation	espèce solide	$2s'$	s'

De deux composés, le plus soluble est celui qui a la plus forte solubilité ; ce n'est pas nécessairement celui qui a le produit de solubilité le plus élevé, cela dépend de l'atomicité des éléments présents dans les deux composés.

b) Généralisation

Soit un composé ionique C_xA_y qui se dissout **dans de l'eau pure** en donnant les ions C^{p+} et A^{q-} **dont nous admettrons qu'ils ne réagissent pas avec l'eau.**

L'équation de la solution s'écrivant : $C_xA_y(s) = x C^{p+} + y A^{q-}$

il vient: $[C^{p+}] = x \cdot s$ et $[A^{q-}] = y \cdot s$

L'expression de $K_s = [C^{p+}]^x \cdot [A^{q-}]^y$ s'écrit alors :

$$K_s = (x \cdot s)^x \cdot (y \cdot s)^y = x^x \cdot y^y \cdot s^{x+y}$$

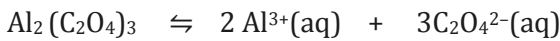
La solubilité dans l'eau pure d'un composé ionique C_xA_y dont les ions ne réagissent pas avec l'eau vaut :

$$s = \left(\frac{K_s}{x^x \cdot y^y} \right)^{1/(x+y)}$$

Cette relation est à retrouver dans toute étude (voir exemple ci-dessous)

Solubilité de l'oxalate d'aluminium $Al_2(C_2O_4)_3(s)$:

Pour l'oxalate d'aluminium :



solide en excès $2s$ $3s$

$$K_s' = [Al^{3+}]^2 \cdot [C_2O_4^{2-}]^3 = 10^{-29}$$

$$= (2s)^2 \cdot (3s)^3$$

$$= 108 \cdot s^5$$

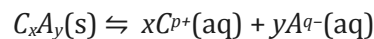
$$\text{et } s = \left(\frac{K_s'}{108} \right)^{1/5}$$

$$\text{soit : } s = 6,2 \cdot 10^{-7} \text{ mol. L}^{-1}$$

4) Condition de précipitation

Considérons le système chimique défini par $C_xA_y(s)$, $C^{p+}(aq)$ et $A^{q-}(aq)$. Deux cas sont à envisager.

■ Lorsque ces trois espèces coexistent en équilibre, selon la réaction d'équation :



la solution est saturée et les concentrations $[C^{p+}]_{\text{éq}}$ et $[A^{q-}]_{\text{éq}}$ sont telles que :

$$Q_{\text{éq}} = [C^{p+}]_{\text{éq}}^x \cdot [A^{q-}]_{\text{éq}}^y = K_s$$

■ Lorsqu'il n'y a pas de solide, la solution n'est pas saturée, le système est hors d'équilibre chimique.

À quelle condition une solution est-elle saturée ?

Soit Q_a le quotient de réaction calculé à partir des *concentrations apportées* des espèces ioniques.

- Si Q_a est inférieur à K_s , ($Q_a < K_s$), l'équilibre chimique ne peut être atteint, il n'y a pas d'apparition de précipité.
- Si Q_a est supérieur à K_s , ($Q_a > K_s$), il y a précipitation et évolution du système jusqu'à l'équilibre avec, alors, $Q_{\text{éq}} = K_s$.

Il est donc possible, à partir de la valeur de Q_a , de déterminer si un précipité existe, ou non, en équilibre avec ses espèces ioniques constitutives (Figure 1) :

- **Lorsqu'on ajoute un composé ionique à de l'eau pure, le composé se dissout et la solution n'est pas saturée tant que le quotient de réaction Q reste inférieur au produit de solubilité K_s .**
- **Lorsqu'on ajoute une solution contenant des ions C^{p+} à une solution contenant des ions A^{q-} , il y aura précipitation de C_xA_y dès que :**

$$Q_a = [C^{p+}]^x \cdot [A^{q-}]^y = K_s$$

Q_a étant le quotient de réaction calculé à partir des concentrations apportées de C^{p+} et A^{q-} exprimées en mol. L⁻¹.

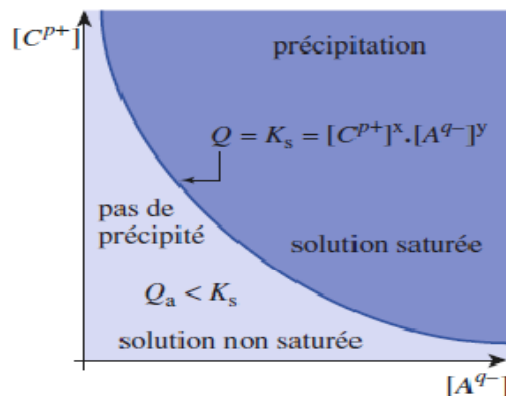


Figure 1 : Conditions de précipitation du solide C_xA_y en fonction des concentrations des ions C^{p+} et A^{q-} .

Application :

On mélange 10 mL de solution de sulfate de sodium et 10 mL de solution de nitrate d'argent, toutes deux à la concentration $c = 8 \cdot 10^{-2}$ mol. L⁻¹.

Observe-t-on un précipité de sulfate d'argent ?

Donnée : $K_s(\text{Ag}_2\text{SO}_4) = 1,5 \cdot 10^{-5}$.

Corrigé :

Les concentrations **apportées** ou introduites des ions argent (I) et sulfate en tenant compte de la dilution, mais avant toute éventuelle réaction, valent :

$$[\text{Ag}^+] = [\text{SO}_4^{2-}] = c / 2 = 4 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

S'il y a précipitation, le système est le siège de l'équilibre :



de constante $K^0 = K_s = 1,5 \cdot 10^{-5}$.

Le quotient de réaction Q_a lors du mélange des deux solutions vaut :

$$\begin{aligned} Q_a &= [\text{Ag}^+]^2 \cdot [\text{SO}_4^{2-}] \\ &= (4 \cdot 10^{-2})^2 \cdot (4 \cdot 10^{-2}) = 6,4 \cdot 10^{-5} \end{aligned}$$

Lors du mélange, $Q_a > K_s$: **du sulfate d'argent précipite** (Figure 2). La quantité de précipité formé est telle qu'en fin de précipitation, le nouveau quotient de réaction à l'équilibre, $Q_{\text{éq}}$, est égal à K_s .

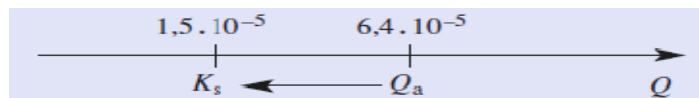


Figure 2 : $Q_a > K_s$ le système évolue dans le sens 2 (sens indirect), il y a précipitation.

5) Effet d'ion commun

On dit qu'il y a *effet d'ion commun* :

- soit lorsque $C_xA_y (\text{s})$ est dissous dans une solution contenant déjà des ions C^{p+} ou des ions A^{q-} ;
- soit lorsqu'une solution contenant des ions C^{p+} ou A^{q-} est ajoutée à une solution obtenue par dissolution de $C_xA_y (\text{s})$.

Considérons une solution saturée obtenue en dissolvant $C_xA_y (\text{s})$ dans de l'eau pure. Dans la solution, s'établit l'équilibre d'équation :



caractérisé par le produit de solubilité :

$$K_s = [C^{p+}]^{x_e} \cdot [A^{q-}]^{y_e}$$

Introduisons, dans cette solution, des ions A^{q-} de telle façon que la dilution soit négligeable. Ces ions A^{q-} sont apportés soit par le solide Na_qA , soit par une solution concentrée de Na_qA .

La concentration des ions A^{q-} dans la solution *immédiatement après cet ajout* est donc telle que: $[A^{q-}] > [A^{q-}]_e$

Le quotient de réaction Q est : $Q = [C^{p+}]^{x_e} \cdot [A^{q-}]^{y_e}$

Il est supérieur à K_s . L'équilibre (1) est déplacé dans le sens 2 (Figure 3), il y a précipitation, $[C^{p+}]$ diminue, comme $s = [C^{p+}]/x$ la solubilité diminue.

Lors de l'ajout, sans effet de dilution, d'ions A^{q-} ou C^{p+} , la solubilité de C_xA_y diminue.

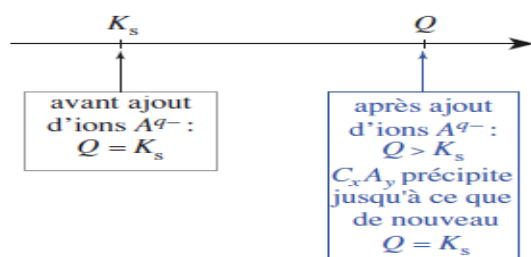


Figure 3 : Immédiatement après l'ajout d'ion A^{q-} , $Q > K_s$, et C_xA_y précipite jusqu'à ce qu'à nouveau $Q = K_s$.

Application :

À $V_1 = 50$ mL d'une solution S_1 saturée de chlorure de plomb (II), on ajoute $V_2 = 50$ mL d'une solution S_2 de chlorure de sodium à $c_2 = 0,1$ mol. L^{-1} . Soit S_3 la solution obtenue. Déterminer la solubilité du chlorure de plomb (II) :

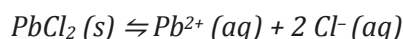
a) dans la solution S_1 ;

b) dans la solution S_3 .

Donnée : $pK_s(PbCl_2) = 4,7$.

Corrigé :

a) Dans la solution S_1 , s'établit l'équilibre d'équation :



Soit s_0 , la solubilité de $PbCl_2$ dans l'eau pure ; alors :

$$[Pb^{2+}] = s_0 \text{ et } [Cl^{-}] = 2 s_0$$

À l'équilibre : $Q_{\text{éq}} = [Pb^{2+}] \cdot [Cl^{-}]^2 = 4 s_0^3 = K_s$

d'où :
$$s_0 = \left(\frac{K_s}{4}\right)^{1/3} = 1,7 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

b) Soit s , la solubilité de $PbCl_2(s)$ dans la solution S_3 ; on peut considérer que le chlorure de plomb (II) se dissout en fait dans une solution de chlorure de sodium de volume $V_1 + V_2$ et de concentration :

$$c = \frac{c_2 \cdot V_2}{V_1 + V_2} = \frac{c_2}{2} = 5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

d'où le bilan de matière :



concentrations initiales : 0 c

concentrations à l'équilibre : s $c + 2 s$

d'où à l'équilibre : $Q_{\text{éq}} = s(c + 2 s)^2 = K_s$

soit : $4s^3 + 4 c \cdot s^2 + c^2 s - K_s = 0$

dont la résolution à l'aide d'une calculatrice donne :

$$s = 5,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol. L}^{-1}$$

$s < s_0$: en présence d'ions chlorure, la solubilité de $PbCl_2$ diminue.

6) Domaine d'existence d'un précipité

La condition de précipitation établie précédemment ($Q_a > K_s$) permet de tracer des **diagrammes d'existence de précipité**. Un précipité étant seul dans sa phase, la notion de prédominance n'a pas de sens : un **précipité existe ou n'existe pas**.

Exemple : diagramme d'existence de l'iodure d'argent

À une solution de nitrate d'argent à $0,1 \text{ mol. L}^{-1}$, on ajoute, sans variation de volume, une solution concentrée d'iodure de potassium. Soit, à déterminer, la valeur de $pI = -\log [I^-]$, pour laquelle AgI précipite. Donnée : $pK_s(AgI) = 16,2$.

Il y a précipité dès que : $Q_a = K_s(AgI)$, avec $Q_a = [Ag^+] \cdot [I^-]_{\text{éq}}$

soit: $[I^-]_{\text{éq}} = K_s(AgI) / [Ag^+] \quad \text{ou} \quad pI_{\text{éq}} = pK_s(AgI) - pAg^+$

Un précipité se forme donc dès que : $[I^-] \geq [I^-]_{\text{éq}}$

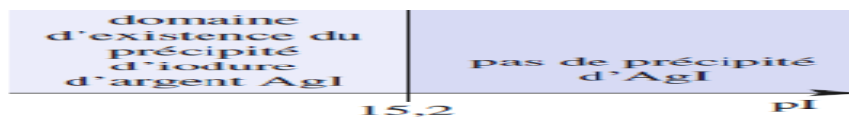
soit: $\log [I^-] \geq \log [I^-]_{\text{éq}}$

d'où: $-\log [I^-] \leq -\log [I^-]_{\text{éq}}$

et: $pI \leq pI_{\text{éq}}$

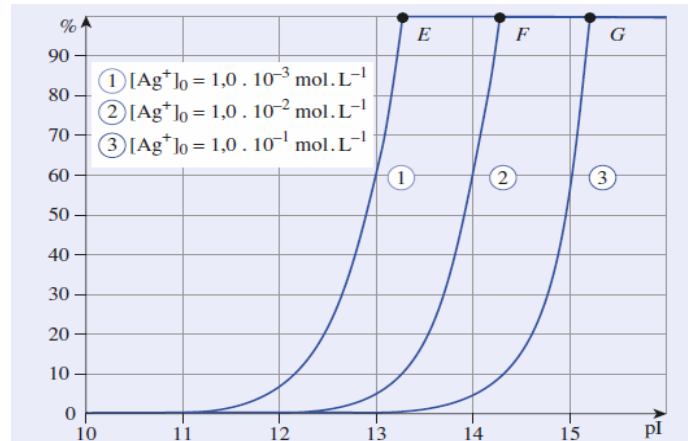
soit enfin: $pI \leq pK_s(AgI) - pAg^+$

Pour une solution contenant des ions Ag^+ à la concentration de $0,1 \text{ mol. L}^{-1}$, il y a formation de AgI si $pI \leq 15,2$, d'où le tracé du **domaine d'existence** de AgI suivant.



Domaine d'existence du précipité d'iodure d'argent dans une solution où initialement $[Ag^+] = 0,1 \text{ mol. L}^{-1}$.

Il est possible, en utilisant un logiciel de simulation, de tracer des **diagrammes de distribution** d'espèces. Il apparaît alors nettement la limite d'existence du précipité. Celle-ci dépend de la concentration en cation (*Figure 4*).



Pourcentage d'ions argent Ag^+ en solution en fonction de $pI = -\log [I^-]$ lors de l'ajout d'une solution d'iodure de potassium à une solution de nitrate d'argent de concentration c .
 Lorsque $[Ag^+] \leq c$, la précipitation commence ; sur les graphes cela correspond aux points anguleux E, F et G dont la position dépend alors de c puisque :

$$pI_{\text{éq}} = pK_s(AgI) - pAg = pK_s(AgI) - pc$$

7) Précipitations compétitives

a) Expérience

- Dans un tube à essai contenant environ 1 mL de solution de nitrate de plomb (II) à 0,1 mol. L⁻¹, ajoutons quelques gouttes d'une solution de chlorure de sodium à 0,1 mol. L⁻¹ : un précipité blanc de $PbCl_2$ apparaît (Figure 4. a).
- Re commençons en remplaçant la solution de chlorure de sodium par une solution d'iodure de potassium : un précipité jaune de PbI_2 se forme (Figure 4. b).
- Au tube à essai contenant le précipité de chlorure de plomb, ajoutons goutte à goutte la solution d'iodure de potassium : le précipité blanc disparaît alors qu'un précipité jaune se forme (Figure 4. c).

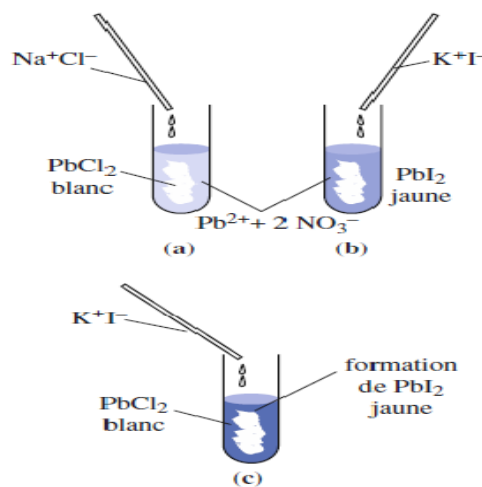


Figure 4 : Précipitation d'halogénures de plomb.

b) Interprétation

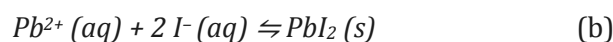
- Dans l'expérience (a), le précipité blanc est du chlorure de plomb formé selon la réaction d'équation :



et de constante telle que :

$$K_a^0 = \frac{1}{[Pb^{2+}] \cdot [Cl^{-}]^2} = \frac{1}{K_s(PbCl_2)}$$

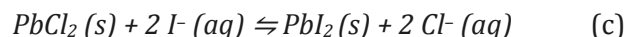
- Dans l'expérience (b), le précipité jaune est de l'iodure de plomb formé selon la réaction d'équation :



et de constante telle que :

$$K_b^0 = \frac{1}{[Pb^{2+}] \cdot [I^{-}]^2} = \frac{1}{K_s(PbI_2)}$$

- Dans l'expérience (c), le précipité de chlorure de plomb est détruit par formation du précipité d'iodure de plomb formé selon la réaction d'équation :



et de constante telle que :

$$K_c^0 = \frac{[Cl^{-}]^2}{[I^{-}]^2} \times \frac{[Pb^{2+}]}{[Pb^{2+}]} = \frac{K_s(PbCl_2)}{K_s(PbI_2)}$$

soit (*) : $K_c^0 = 4 \cdot 10^3$

La valeur élevée de K_c^0 justifie l'évolution du contenu du tube à essai de l'expérience (c).

Lors de l'ajout de l'iodure de potassium l'équilibre (a) est déplacé dans le sens inverse, ou sens 2, et l'équilibre (b) s'établit, puis est déplacé dans le sens direct, ou sens 1.

(*) $K_s(PbCl_2) = 2,5 \cdot 10^{-5}$; $K_s(PbI_2) = 6,3 \cdot 10^{-9}$

IV.2 Solubilité et complexation

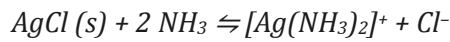
1) Dissolution d'un précipité par formation de complexe

a) Expérience

Dans un tube à essai contenant une solution diluée de chlorure de sodium, ajoutons quelques gouttes de nitrate d'argent ; un précipité blanc de chlorure d'argent $AgCl$ se forme. Ajoutons

alors, goutte à goutte, une solution concentrée d'ammoniac ; le précipité disparaît. La formation de l'ion complexe diammineargent (I)

$[Ag(NH_3)_2]^+$, selon l'équation (**):



explique les faits observés.

(**) Pour cette réaction, à l'équilibre :

$$K^0 = Q_{\text{éq}} = \frac{[[Ag(NH_3)_2]^+].[Cl^-]}{[NH_3]^2}$$

qui peut se réécrire :

$$K^0 = \frac{[[Ag(NH_3)_2]^+].[Cl^-]}{[NH_3]^2} \cdot \frac{[Ag^+]}{[Ag^+]}$$

Soit :

$$K^0 = \frac{[[Ag(NH_3)_2]^+]}{[NH_3]^2 \cdot [Ag^+]} \cdot [Cl^-] \cdot [Ag^+]$$

d'où : $K^0 = \beta_2([Ag(NH_3)_2]^+) \cdot K_s(AgCl)$

b) Généralisation

Considérons une solution saturée S obtenue en dissolvant $C_xA_y(s)$ dans de l'eau pure. Dans la solution, règne l'équilibre d'équation :



■ Supposons tout d'abord que l'ion C^{p+} puisse donner, avec le ligand L , un complexe $[CL_n]^{p+}$ selon l'équation :



L'addition, à la solution S , d'une solution contenant le ligand L , va entraîner le déplacement de l'équilibre (1) dans le sens **1**, augmentant ainsi la solubilité de $C_xA_y(s)$ (***)

(***) • Dans l'eau pure la solubilité s de $C_xA_y(s)$ peut s'écrire en l'absence d'autres réactions :

$$s = \frac{[C^{p+}]}{x}$$

• En présence du ligand L , elle vaut :

$$s' = \frac{1}{x} ([C^{p+}] + [[CL_n]^{p+}])$$

■ Supposons, à présent, que l'ion A^{q-} donne avec le cation M^{r+} un complexe $[MA]^{(r-q)+}$ selon l'équation :



L'addition, à la solution S , d'une solution contenant le cation Mr^+ , va entraîner le déplacement de l'équilibre (1) dans le sens direct ou sens **1**, augmentant ainsi la solubilité de $C_xA_y(s)$ (****).

(****) • Dans l'eau pure la solubilité s de $C_xA_y(s)$ peut s'écrire en l'absence d'autres réactions :

$$s = \frac{[A^{q-}]}{y}$$

• En présence du cation Mr^+ , elle devient :

$$s'' = \frac{1}{y} ([A^{q-}] + [[MA]^{(r-q)+}])$$

La participation de l'un des ions C^{p+} ou A^{q-} à la formation d'un complexe augmente la solubilité de $C_xA_y(s)$.

Application :

Une quantité $n_0 = 10^{-3}$ mol de chlorure d'argent est agitée dans $V = 0,5$ L d'eau pure. On ajoute, sans dilution, de l'ammoniac à cette solution.

Quelle quantité minimale n d'ammoniac faut-il ajouter pour que le précipité soit entièrement dissous ?

Données : $pK_s(AgCl) = 9,7$; $\log \beta_2([Ag(NH_3)_2]^+) = 7,2$.

Corrigé :

La solution est le siège de deux équilibres d'équations :



Lorsqu'on ajoute l'ammoniac, il se produit la réaction (2), ce qui déplace l'équilibre (1) dans le sens **1** ; la solubilité du chlorure d'argent augmente.

Lorsqu'un ion Cl^- passe en solution, un ion Ag^+ y passe aussi et se retrouve en solution, soit sous forme d'ions Ag^+ , soit sous forme d'ions $[Ag(NH_3)_2]^+$, d'où :

$$s = [Ag^+] + [[Ag(NH_3)_2]^+] = [Cl^-]$$

■ Lorsque la quantité n_0 de chlorure d'argent a été dissoute :

$$[Cl^-] = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

■ À la limite de dissolution :

$$[Ag^+] = \frac{K_s}{[Cl^-]} = 1,0 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

d'où :
$$[[Ag(NH_3)_2]^+] = [Cl^-] - [Ag^+] \approx [Cl^-]$$

$$\approx 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

■ La concentration en ammoniac libre se détermine à l'aide de β_2 :

$$[NH_3] = \left(\frac{[[Ag(NH_3)_2]^+]}{\beta_2 \cdot [Ag^+]} \right)^{1/2} = 3,6 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

La quantité minimale n d'ammoniac qu'il a fallu introduire se détermine en écrivant la conservation de NH_3 :

$$n = V. (2. [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ + [\text{NH}_3])$$

soit : $n = 2. 10^{-2} \text{ mol}$

2) Évolution de la solubilité par formation de complexes

Dans certains cas, l'anion A^{q-} peut donner, par réaction avec le cation C^{p+} , un précipité et un ou plusieurs complexes. La solubilité de C_xA_y varie fortement avec la quantité d'anions introduits.

Intéressons-nous, par exemple, aux réactions entre l'ion argent Ag^+ et l'ion cyanure CN^- .

Application : Précipitation et dissolution du cyanure d'argent

Une solution concentrée de cyanure de sodium ($\text{Na}^+ + \text{CN}^-$) est progressivement ajoutée à une solution de nitrate d'argent ($\text{Ag}^+ + \text{NO}_3^-$) de concentration $c = 10^{-2} \text{ mol. L}^{-1}$.

1) Indiquer les réactions susceptibles de se produire. Pour quelle valeur de $p\text{CN} = -\log [\text{CN}^-]$, le cyanure d'argent commence-t-il à précipiter ? Vérifier que l'ion complexe est alors minoritaire devant l'ion argent (I).

2) Définir et exprimer la solubilité s du cyanure d'argent, en présence de $\text{AgCN}(s)$, en fonction de $[\text{CN}^-]$, de K_s et de β_2 .

3) Montrer que, sur des domaines qu'on précisera, $\log s$ peut s'exprimer simplement en fonction de $p\text{CN}$.

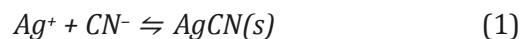
4) Pour quelle valeur de $p\text{CN}$, le cyanure d'argent est-il entièrement dissous ? Vérifier que l'ion argent (I) est alors minoritaire devant l'ion complexe.

5) Tracer $\log s = f(p\text{CN})$.

Données : $pK_s(\text{AgCN}) = 15,9$; $\log \beta_2([\text{Ag}(\text{CN})_2]^-) = 21$. On supposera la dilution négligeable.

Corrigé :

1) Lors de l'addition de la solution de cyanure de sodium, il se produit, tout d'abord, vu la stœchiométrie des réactions, un précipité de cyanure d'argent, selon l'équation :



de constante de réaction :

$$K^0_1 = 1 / K_s = 10^{15,9} = 7,9. 10^{15} \quad (\text{sens direct})$$

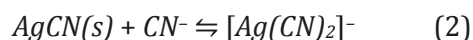
Lorsque le précipité apparaît, $[\text{Ag}^+]$ vaut encore :

$$[\text{Ag}^+] = 10^{-2} \text{ mol. L}^{-1}$$

d'où : $[\text{CN}^-] = \frac{K_s}{[\text{Ag}^+]} = 1,3 \cdot 10^{-14} \text{ mol. L}^{-1}$

soit : $pCN = 13,9$

Le précipité se dissout partiellement par formation du complexe $[Ag(CN)_2]^-$ selon l'équation :



de constante de réaction K^0_2 .

$$\begin{aligned} K^0_2 &= \frac{[[Ag(CN)_2]^-]}{[CN^-]} = \frac{[[Ag(CN)_2]^-]}{[CN^-]} \cdot \frac{[CN^-] \cdot [Ag^+]}{[CN^-] \cdot [Ag^+]} \\ &= \beta_2 \cdot K_s \end{aligned}$$

soit : $K^0_2 = 10^{5,1} = 1,3 \cdot 10^5$ (**sens indirect**)

Alors : $[[Ag(CN)_2]^-] = K^0_2 \cdot [CN^-] = 1,7 \cdot 10^{-9} \text{ mol. L}^{-1}$

L'ion complexe est minoritaire devant l'ion argent (I).

Pour $pCN > 13,9$, il n'y a pas de précipitation, mais il y a une très légère complexation.

2) Le cyanure d'argent se dissout par dissociation (**sens indirect**) de la réaction (1)) et par complexation (**sens direct** de la réaction (2)). La solubilité s'écrit :

$$s = [Ag^+] + [[Ag(CN)_2]^-]$$

Tant qu'il reste du cyanure d'argent solide, les deux équilibres sont réalisés, alors :

$$[Ag^+] = \frac{K_s}{[CN^-]}$$

et : $[[Ag(CN)_2]^-] = \beta_2 \cdot [Ag^+] \cdot [CN^-]^2$

d'où : $[[Ag(CN)_2]^-] = K_s \cdot \beta_2 \cdot [CN^-]$

soit :

$$s = \frac{K_s}{[CN^-]} + K_s \cdot \beta_2 \cdot [CN^-]$$

En poursuivant l'ajout d'ions CN^- , la réaction (2) sera déplacé dans le sens **direct** jusqu'à dissolution complète du précipité.

3) Dans l'expression de la solubilité, nous pouvons négliger $[[Ag(CN)_2]^-]$ devant $[Ag^+]$, si : $[[Ag(CN)_2]^-] \leq 0,1 \cdot [Ag^+]$

soit si :

$$K_s \cdot \beta_2 \cdot [CN^-] \leq 0,1 \cdot \frac{K_s}{[CN^-]}$$

c'est-à-dire pour :

$$[CN^-] \leq \left(\frac{0,1}{\beta_2}\right)^{1/2}$$

soit : $[CN^-] \leq 10^{-11}$ ou $pCN \geq 11$

Pour $pCN \geq 11$: $s \approx [Ag^+] \approx \frac{K_s}{[CN^-]}$

soit : $\log s \approx \log K_s + pCN \approx pCN - pK_s$

Donc pour $pCN \geq 11$: $\log s \approx -15,9 + pCN$

De même, nous pouvons négliger $[Ag^+]$ devant $[[Ag(CN)_2]^-]$ dans l'expression de la solubilité, si :

$$[Ag^+] \leq 0,1 \cdot [[Ag(CN)_2]^-]$$

soit si :

$$\frac{K_s}{[CN^-]} \leq 0,1 \cdot K_s \cdot \beta_2 \cdot [CN^-]$$

c'est-à-dire pour :

$$[CN^-] \geq \left(\frac{10}{\beta_2}\right)^{1/2}$$

soit: $[CN^-] \geq 10^{-10}$ ou $pCN \leq 10$

Pour $pCN \leq 10$:

$$s \approx [[Ag(CN)_2]^-] \approx K_s \cdot \beta_2 \cdot [CN^-]$$

soit : $\log s \approx \log (K_s \cdot \beta_2) - pCN$

Donc pour $pCN \leq 10$: $\log s \approx 5,1 - pCN$

4) Lorsque le précipité est juste dissous :

$$[[Ag(CN)_2]^-] = 10^{-2} \text{ mol. L}^{-1}$$

et :
$$[CN^-] = \frac{[[Ag(CN)_2]^-]}{K_2^0} = 7,7 \cdot 10^{-8} \text{ mol. L}^{-1}$$

soit :
$$pCN = 7,1$$

À cette limite de dissolution :

$$[Ag^+] = \frac{K_s}{[CN^-]} = 1,6 \cdot 10^{-9} \text{ mol. L}^{-1}$$

5) La solubilité est minimale pour $\frac{ds}{d[CN^-]} = 0$

soit :
$$\frac{-K_s}{[CN^-]_{\min}^2} + K_s \beta_2 = 0$$

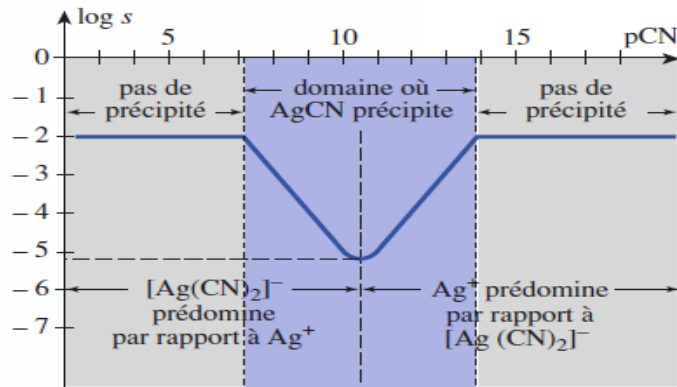
D'où :
$$pCN_{\min} = (\log \beta_2) / 2 = 10,5$$

et :
$$s_{\min} = 2 K_s \sqrt{\beta_2} = 8,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol. L}^{-1}$$

soit :
$$\log s_{\min} = -5,1$$

Pour pCN_{\min} : $[Ag^+] = [[Ag(CN)_2]^-]$

Le tracé de $\log s = f(pCN)$ ci-après présente les résultats des calculs.



$\log s = f(pCN)$ pour le cyanure d'argent ;
la solubilité est minimale pour $pCN = 10,5$.

IV.3 pH et précipitation

1) Dissolution d'un précipité par action d'un acide

a) Expériences

Dans un tube à essai contenant une solution de chlorure de baryum, ajoutons quelques gouttes d'une solution de carbonate de sodium : un précipité blanc de carbonate de baryum $BaCO_3$ se forme. Ajoutons ensuite, goutte à goutte, une solution concentrée d'acide chlorhydrique : le précipité disparaît. L'ion H_3O^+ , en réagissant avec la base CO_3^{2-} , a provoqué la dissolution du précipité selon la réaction d'équation (*) :



(*) Pour cette réaction à l'équilibre :

$$K^0 = Q_{\text{éq}} = \frac{[Ba^{2+}] \cdot [HCO_3^-]}{[H_3O^+]}$$

qui peut se réécrire :

$$K^0 = \frac{[Ba^{2+}] \cdot [HCO_3^-]}{[H_3O^+]} \times \frac{[CO_3^{2-}]}{[CO_3^{2-}]}$$

Soit :

$$K^0 = [Ba^{2+}] \cdot [CO_3^{2-}] \cdot \frac{[HCO_3^-]}{[CO_3^{2-}] \cdot [H_3O^+]}$$

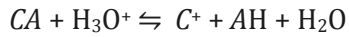
d'où :

$$K^0 = \frac{K_s(BaCO_3)}{K_A(HCO_3^-)}$$

b) Généralisation

Soit un anion A^- donnant un précipité CA avec le cation C^+ . Supposons que l'anion A^- soit une base faible ; il peut alors capter un proton.

Si l'on ajoute une solution d'acide fort à une solution saturée de CA , il se produit la réaction d'équation :



de constante :

$$K^0 = \frac{[AH] \cdot [C^+]}{[H_3O^+]} = \frac{[AH] \cdot [C^+]}{[H_3O^+]} \cdot \frac{[A^-]}{[A^-]} = \frac{K_s}{K_A}$$

Si K^0 est nettement supérieur à 1, et si l'acide fort est en excès, le précipité se dissout ; dans le cas contraire, toutes les espèces coexistent. Dans tous les cas, la solubilité augmente. Ce résultat est général :

Lorsque A^- est une base faible, la solubilité du composé ionique CA augmente lorsque le pH de la solution diminue.

Application : Dissolution de l'acétate d'argent

1) On introduit, sans variation de volume, une quantité $n_0 = 10^{-2}$ mol d'acétate d'argent dans $V = 50$ mL d'eau pure.

Déterminer :

a) les concentrations des ions argent (I) et acétate dans cette solution ; cette solution est-elle saturée ?

b) le pH de cette solution.

2) On ajoute, sans dilution, une quantité n d'acide nitrique (acide fort) jusqu'à ce que la moitié de l'acétate d'argent introduit soit dissous.

Déterminer :

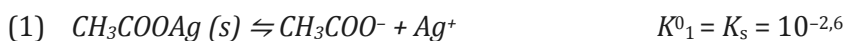
a) le nouveau pH de la solution ;

b) la quantité n d'acide nitrique nécessaire.

Données : $pK_A(CH_3COOH / CH_3COO^-) = 4,8$; $pK_s(CH_3COOAg) = 2,6$.

Corrigé:

1) a) Supposons que la solution soit saturée : deux équilibres s'établissent selon les équations :



$$s = [Ag^+] = [CH_3COO^-] + [CH_3COOH]$$

La dissolution de CH_3COOAg libère la base faible CH_3COO^- . Le milieu devient basique ; son pH supérieur à 7, soit ici $pH \gg pK_A$. Donc $[CH_3COOH]$ est négligeable ; d'où :

$$s = [Ag^+] \approx [CH_3COO^-] \approx (K_s)^{1/2}$$

$$s \approx 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol. L}^{-1}$$

$n_0 / V = 0,2 \text{ mol. L}^{-1}$; s étant inférieur à n_0 / V , la solution est bien saturée.

b) Pour la détermination du pH , il suffit de considérer la réaction (2), d'où :

$$[CH_3COOH] = [OH^-] = \omega$$

D'autre part, comme K_2 est très faible :

$$[CH_3COO^-] = s - [CH_3COOH] \approx s$$

d'où :

$$K_2^0 = K_B \approx \frac{\omega^2}{s}, \text{ soit } \omega = (K_B \cdot s)^{1/2}$$

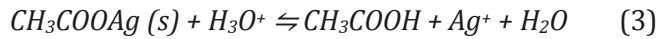
$$\omega = 5,6 \cdot 10^{-6} \text{ mol. L}^{-1}$$

soit :

$$\mathbf{pH = 8,7}$$

Remarque : La valeur trouvée pour le pH de la solution confirme les hypothèses faites.

2) L'addition de la solution d'acide nitrique HNO_3 totalement dissocié en ions H_3O^+ et NO_3^- provoque la dissolution partielle du précipité selon la réaction d'équation :



avec :

$$K_3^0 = K_s / K_A = 102,2$$

a) Lorsque la moitié de l'acétate d'argent introduit est dissous :

$$[Ag^+] = \frac{n_0}{2 \cdot V} = 0,10 \text{ mol. L}^{-1}$$

alors :

$$[CH_3COO^-] = \frac{K_s}{[Ag^+]} = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol. L}^{-1}$$

La conservation de l'acide acétique et des ions acétate en solution donne :

$$[CH_3COOH] + [CH_3COO^-] = \frac{n_0}{2 \cdot V}$$

d'où :

$$[CH_3COOH] = \frac{n_0}{2 \cdot V} - [CH_3COO^-]$$

soit :

$$[CH_3COOH] = 7,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol. L}^{-1}$$

d'où :

$$\mathbf{pH = 4,3} \quad \mathbf{pH = pK_A + \log \frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}}$$

b) Les ions H_3O^+ introduits participent à la réaction (3) ou se retrouvent libres en solution :

$$n(H_3O^+)_{\text{introduits}} = n(H_3O^+)_{\text{libres}} + n(CH_3COOH)_{\text{apparus}}$$

$$n(H_3O^+)_{\text{introduits}} = V \cdot ([H_3O^+] + [CH_3COOH])$$

or :

$$[H_3O^+] = 10^{-pH} = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol. L}^{-1}$$

$$[CH_3COOH] = 7,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol. L}^{-1}$$

d'où :

$$n(H_3O^+)_{\text{introduits}} \approx n(CH_3COOH)_{\text{apparus}}$$

et :

$$\mathbf{n = 3,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol}}$$

2) Précipitation des sulfures métalliques

De très nombreux cations métalliques donnent des précipités avec les ions sulfure ; l'ion sulfure S^{2-} étant une di-base, les précipitations des sulfures dépendent du pH .

Cette propriété peut être utilisée pour séparer les cations métalliques présents dans un minerai après dissolution de celui-ci dans un milieu de pH contrôlé.

Précisons la méthode sur un exemple.

Application : Séparation de cations métalliques

Une solution est maintenue saturée en sulfure d'hydrogène, H_2S , de façon telle que :

$[H_2S] = c = 10^{-2}$ mol. L^{-1} . On peut faire varier son pH à l'aide de solutions tampons. Déterminer pour quelles valeurs de pH précipitent MnS , FeS et CoS , si initialement :

$$[Mn^{2+}]_0 = [Fe^{2+}]_0 = [Co^{2+}]_0 = c' = 10^{-4} \text{ mol. } L^{-1}$$

Données : $pK_{A1}(H_2S / HS^-) = 7,0$; $pK_{A2}(HS^- / S^{2-}) = 13$; $pK_s(MnS) = 9,6$; $pK_s(FeS) = 17,2$; $pK_s(CoS) = 20,4$.

Corrigé:

Notons M^{2+} les cations métalliques ; il y aura précipité si les concentrations apportées en M^{2+} et en S^{2-} vérifient:

$$[M^{2+}] \cdot [S^{2-}] \geq K_s$$

soit :

$$[S^{2-}] \geq \frac{K_s}{c'} \quad \text{(a)}$$

La concentration en sulfure d'hydrogène étant maintenue constante, $[S^{2-}]$ s'exprime simplement en fonction de K_{A1} , K_{A2} , c et $h = [H_3O^+]$.

En effet :

$$K_{A1} \cdot K_{A2} = \frac{[S^{2-}] \cdot h^2}{[H_2S]}$$

d'où :

$$[S^{2-}] = \frac{K_{A1} \cdot K_{A2} \cdot [H_2S]}{h^2} = \frac{K_{A1} \cdot K_{A2} \cdot c}{h^2} \quad \text{(b)}$$

En reportant la relation (a) dans la relation (b), il vient :

$$\frac{K_{A1} \cdot K_{A2} \cdot c}{h^2} \geq \frac{K_s}{c'}$$

d'où :

$$h^2 \leq \frac{K_{A1} \cdot K_{A2} \cdot c \cdot c'}{K_s}$$

soit :

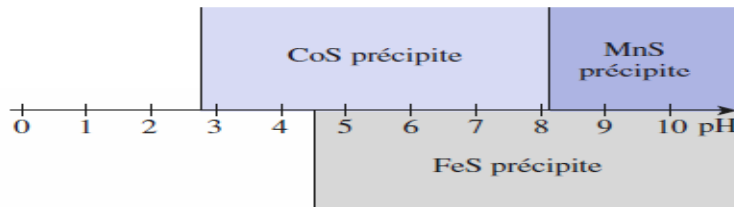
$$pH \geq \frac{pK_{A1} + pK_{A2} - \log(c \cdot c') - pK_s}{2} \quad \text{(c)}$$

Numériquement, le sulfure métallique MS , de produit de solubilité K_s , précipite si :

$$pH \geq 13 - \frac{1}{2} pK_s$$

- soit :
- pour MnS , si $pH \geq 8,2$
 - pour FeS , si $pH \geq 4,4$
 - pour CoS , si $pH \geq 2,8$

Le diagramme suivant résume les résultats obtenus.



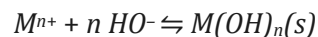
pH de précipitation des sulfures métalliques
 lorsque: $[H_2S] = 10^{-2} \text{ mol. L}^{-1}$
 et: $[M^{2+}]_0 = c' = 10^{-4} \text{ mol. L}^{-1}$

3) Précipitation des hydroxydes métalliques

a) pH de précipitation des hydroxydes métalliques

- De très nombreux cations métalliques Al^{3+} , Zn^{2+} , Ca^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} , ... donnent un précipité en présence d'ions hydroxyde.

Pour un cation de formule $Mn+$, l'équation de cette précipitation s'écrit :



- Soit c , la concentration de la solution en M^{n+} ; pour quelle valeur du pH observe-t-on l'apparition du précipité ?

Lorsque le précipité apparaît, les concentrations en ions M^{n+} et HO^- sont telles que:

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

soit :

$$[HO^-] = \left(\frac{K_s}{[M^{n+}]} \right)^{1/n}$$

d'où :

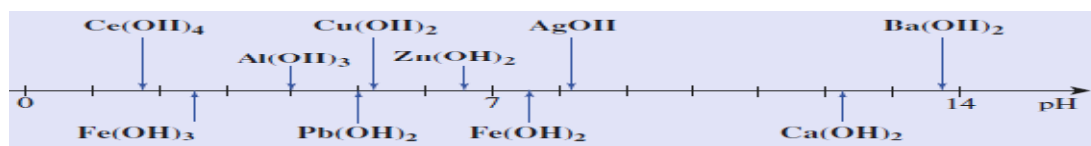
$$pOH = (pK_s + \log[M^{n+}]) / n$$

et :

Pour $[M^{n+}] = 10^{-2} \text{ mol. L}^{-1}$, il vient à 25 °C (voir digramme de pH de précipitation ci-après) :

$$pH = pK_e - \frac{(pK_s + \log [M^{n+}])}{n}$$

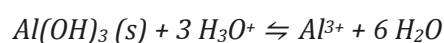
- pour $Al(OH)_3$, $pK_s = 32$, $pH = 4$;
- pour $Zn(OH)_2$, $pK_s = 16,4$, $pH = 6,8$;
- pour $Ca(OH)_2$, $pK_s = 5,2$, $pH = 12,4$.



pH de précipitation de quelques hydroxydes métalliques à 25 °C lorsque $[M^{n+}]_0 = 10^{-2} \text{ mol. L}^{-1}$.

b) Cas des hydroxydes amphotères

Certains hydroxydes, tels que $Al(OH)_3$ ou $Zn(OH)_2$, sont amphotères, c'est-à-dire qu'ils peuvent se comporter comme un acide ou comme une base. Ainsi, pour $Al(OH)_3$:



base acide

et : $Al(OH)_3(s) + HO^- \rightleftharpoons [Al(OH)_4]^-$

acide base

L'ion tétrahydroxoaluminate $[Al(OH)_4]^-$ est un complexe, l'ion hydroxyde étant le ligand (Figure 5).

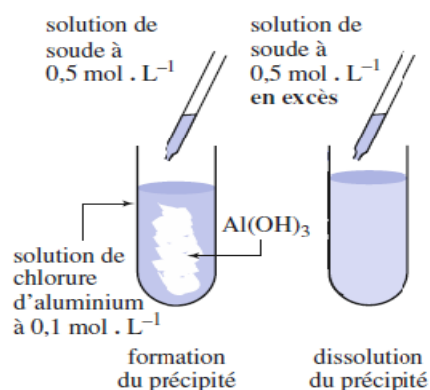


Figure 5 : Précipitation et dissolution de l'hydroxyde d'aluminium $Al(OH)_3$ par addition progressive d'une solution de soude à une solution de chlorure d'aluminium.

Lorsqu'un hydroxyde métallique $M(OH)_n$ est amphotère, l'addition progressive de soude à une solution contenant le cation M^{n+} provoque d'abord l'apparition du précipité $M(OH)_n$, puis sa redissolution par formation d'un complexe ; la solubilité de $M(OH)_n$ dépend alors du *pH*.

La solubilité de l'hydroxyde d'aluminium $Al(OH)_3$ en fonction du *pH* est étudiée dans l'application suivante.

Application : Solubilité de l'hydroxyde d'aluminium

À une solution de chlorure d'aluminium de concentration $c = 10^{-2} \text{ mol. L}^{-1}$, on ajoute progressivement une solution concentrée d'hydroxyde de sodium, ce qui permet de négliger la dilution.

1) Déterminer les valeurs pH_1 et pH_2 du pH telles que respectivement :

a) le précipité d'hydroxyde d'aluminium apparaisse ;

b) le précipité d'hydroxyde d'aluminium disparaisse.

2) Exprimer la solubilité de $Al(OH)_3$ en fonction de $h = [H_3O^+]$ dans le domaine $[pH_1 ; pH_2]$. En déduire, en justifiant les approximations faites, les relations $\log s = f(pH)$.

3) Déterminer la valeur du pH lorsque la solubilité est minimale, et la valeur de s correspondante.

4) Tracer l'allure du graphe $\log s = f(pH)$. Données : $pK_s (Al(OH)_3) = 32$;

$\log \beta_4 ([Al(OH)_4]^-) = 34$.

Corrigé :

1) a) Soit $[Al^{3+}]_0 = c$, la concentration initiale de l'ion Al^{3+} en solution ; lorsque le précipité d'hydroxyde d'aluminium apparaît :

$$[Al^{3+}]_0 \cdot [HO^-]^3 = K_s$$

d'où :

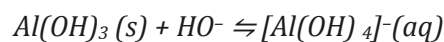
$$[HO^-] = \left(\frac{K_s}{[Al^{3+}]_0} \right)^{1/3} = 1,0 \cdot 10^{-10} \text{ mol. L}^{-1}$$

soit :

$$pH_1 = 4$$

Pour $pH \leq 4$ il n'y a pas de précipité et $[Al^{3+}] = c$.

b) La redissolution du précipité d'hydroxyde d'aluminium est due à la réaction d'équation :



de constant:

$$K^0 = \frac{[[Al(OH)_4]^-]}{[HO^-]}$$

$$= \frac{[[Al(OH)_4]^-]}{[HO^-]} \cdot \frac{[Al^{3+}] \cdot [HO^-]^3}{[Al^{3+}] \cdot [HO^-]^3}$$

soit :

$$K^0 = \beta_4 \cdot K_s = 10^2$$

À l'instant où le précipité d'hydroxyde d'aluminium disparaît, l'aluminium se trouve en très grande majorité sous forme d'ion aluminate, alors :

$$[[Al(OH)_4]^-] \approx 10^{-2} \text{ mol. L}^{-1}$$

il vient :

$$[HO^-] = \frac{[[Al(OH)_4]^-]}{K_s \cdot \beta_4} = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol. L}^{-1}$$

et : $pH_2 = 10$

Pour $pH \geq 10$, $[[Al(OH)_4]^-] = c$.

2) Lorsque le pH est inférieur à pH_1 ou supérieur à pH_2 :

$$c = [Al^{3+}] + [[Al(OH)_4]^-]$$

mais l'un des ions est nettement majoritaire.

Lorsque $pH_1 \leq pH \leq pH_2$, le précipité d'hydroxyde d'aluminium est présent, alors :

$$s = [Al^{3+}] + [[Al(OH)_4]^-]$$

soit :

$$s = \frac{K_s}{[HO^-]^3} + K_s \cdot \beta_4 \cdot [HO^-]$$

En utilisant l'expression du produit ionique de l'eau, il vient :

$$s = \frac{K_s \cdot h^3}{K_c^3} + \frac{K_s \cdot \beta_4 \cdot K_c}{h}$$

soit, numériquement :

$$s = 10^{10} \cdot h^3 + \frac{10^{-12}}{h}$$

■ Lorsque $[Al^{3+}] \geq 10 \cdot [[Al(OH)_4]^-]$: $\frac{K_s}{[HO^-]^3} \geq 10 \cdot K_s \cdot \beta_4 \cdot [HO^-]$

soit : $pH \leq 5,2$

on peut négliger $[[Al(OH)_4]^-]$ devant $[Al^{3+}]$ et :

$$s \approx [Al^{3+}] \approx 10^{10} \cdot h^3$$

soit : $\log s = 10 - 3 pH$

■ Lorsque $[[Al(OH)_4]^-] \geq 10 \cdot [Al^{3+}]$:

$$K_s \cdot \beta_4 \cdot [HO^-] \geq 10 \cdot \frac{K_s}{[HO^-]^3}$$

soit : $pH \geq 5,8$

on peut négliger $[Al^{3+}]$ devant $[[Al(OH)_4]^-]$ et :

$$s \approx [[Al(OH)_4]^-] \approx \frac{10^{-12}}{h}$$

soit : $\log s = -12 + pH$

3) Lorsque la solubilité est minimale $\frac{ds}{dh} = 0$

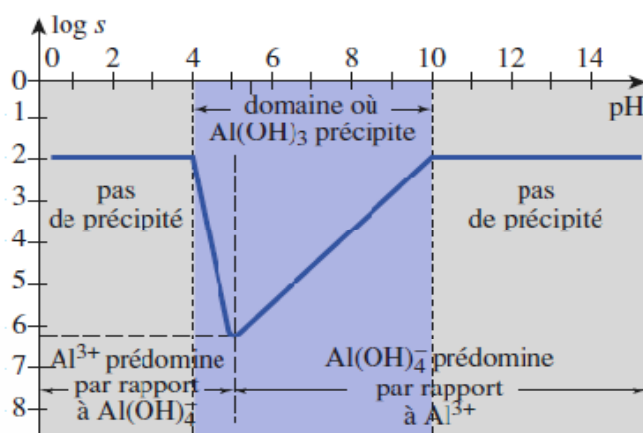
soit :

$$3 \cdot 10^{10} \cdot h^2 - \frac{10^{-12}}{h^2} = 0$$

d'où : $h_{\min} = 2,4 \cdot 10^{-6} \text{ mol. L}^{-1}$, soit $pH_{\min} = 5,6$

et : $s_{\min} = 5,6 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, soit $\log s_{\min} = 6,3$

4) Le tracé du graphe $\log s = f(\text{pH})$ est donné comme suit.



$\log s = f(\text{pH})$ pour l'hydroxyde d'aluminium dans le cas où $[\text{Al}^{3+}]_0 = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Remarque : $[\text{Al}^{3+}] = [[\text{Al}(\text{OH})_4]^-]$ pour $\text{pH} = 5,5$, valeur différente, ici, de pH_{\min} .

IV.4 Titrage par précipitation

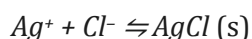
Plusieurs titrages mettent en œuvre des réactions de précipitation ; comme pour les titrages déjà étudiés (cf. chap. 16 et 17), **la réaction de titrage doit être quantitative, unique et rapide**. D'autre part, d'un point de vue pratique, il est nécessaire que l'on puisse repérer l'équivalence.

Étudions, à titre d'exemple, le titrage d'une solution contenant des ions chlorure par une solution de concentration connue de nitrate d'argent. D'autres titrages seront vus dans les exercices et en travaux pratiques.

1) Présentation du titrage

Soit un volume V_1 de solution de chlorure de sodium, de concentration inconnue C_1 , auquel on ajoute progressivement un volume V_2 de solution de nitrate d'argent, de concentration connue C_2 (Figure 6).

La réaction de titrage a pour équation :



sa constante vaut : $K^0 = 1/K_s = 1/([\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-]) = 5 \cdot 10^9$

La réaction est quantitative.

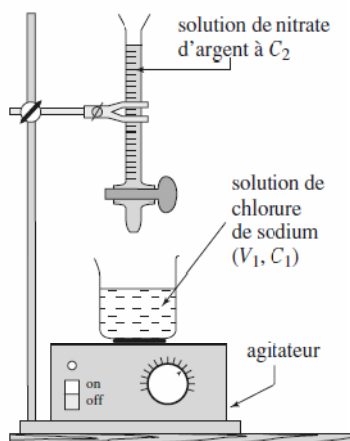


Figure 6 : Dispositif utilisé pour le titrage.

■ Apparition du précipité

Déterminons la valeur de V_2 de solution versée lorsque le précipité apparaît :

$$[\text{Cl}^-] = \frac{V_1 \cdot C_1}{V_1 + V_2} \quad \text{et} \quad [\text{Ag}^+] = \frac{V_2 \cdot C_2}{V_1 + V_2}$$

En supposant que $V_2 \ll V_1$, car $K^0 \gg 1$, il vient :

$$[\text{Cl}^-] \approx C_1 \quad \text{et} \quad [\text{Ag}^+] \approx \frac{V_2 \cdot C_2}{V_1}$$

soit :

$$K_s = C_1 \cdot \frac{V_2 \cdot C_2}{V_1}$$

d'où :

$$V_2 = \frac{K_s \cdot V_1}{C_1 \cdot C_2}$$

Dans le cas où $C_1 = C_2 \approx 0,1 \text{ mol. L}^{-1}$ et $V_1 = 10 \text{ mL}$, on trouve :

$$V_2 = 2 \cdot 10^{-7} \text{ mL}$$

Le précipité apparaît dès l'ajout de la première goutte (environ 0,05 mL) de solution de nitrate d'argent, comme il est facile de le vérifier expérimentalement.

■ Équivalence

À l'équivalence du titrage, les quantités d'ions chlorure et argent apportées sont égales :

$$n_0(\text{Cl}^-) = n(\text{Ag}^+)_{\text{ajoutés}}$$

soit :

$$C_1 \cdot V_1 = C_2 \cdot V_{2E}$$

et :

$$C_1 = \frac{C_2 \cdot V_{2E}}{V_1}$$

2) Réalisation du titrage : détermination de l'équivalence

Trois méthodes peuvent être utilisées pour déterminer l'équivalence :

- suivi potentiométrique ;
- suivi conductimétrique ;
- utilisation d'un indicateur de fin de réaction.

a) Suivi potentiométrique

Au *chapitre* suivant, nous verrons que la force électromotrice (*f.e.m*) d'une pile, constituée d'une électrode de référence et d'une électrode d'argent plongeant dans la solution contenant des ions argent (I) Ag^+ , est une fonction affine de $\log [Ag^+]$:

$$f.e.m = a + b \cdot \log [Ag^+]$$

Étudions l'évolution de $\log [Ag^+]$ au cours du titrage.

Comme pour les titrages acido-basiques, il est intéressant de considérer la grandeur x , définie par :

$$x = \frac{V_2}{V_{2E}}$$

de sorte que, à l'équivalence, $x = 1,0$.

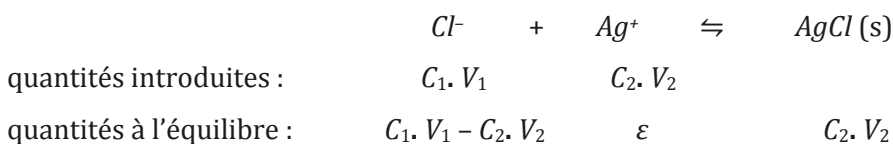
Étudions comment varie $pAg = -\log(Ag^+) = f(x)$ lors du dosage.

■ **$V_2 = 0$, soit $x = 0$**

La solution ne contient pas d'ions Ag^+ ; $\log [Ag^+]$ n'est pas défini.

■ **Avant l'équivalence, $0 < V_2 < V_{2E}$, soit $0 < x < 1$**

La réaction de précipitation se produit :



En remarquant que :

$$x = \frac{V_2}{V_{2E}} = \frac{C_2 \cdot V_2}{C_2 \cdot V_{2E}} = \frac{C_2 \cdot V_2}{C_1 \cdot V_1}$$

il vient, à l'équilibre:

$$[Cl^-] = \frac{C_1 \cdot V_1 - C_2 \cdot V_2}{V_1 + V_2} = \frac{C_1 \cdot V_1}{V_1 + V_2} (1 - x)$$

et :

$$[Ag^+] = \frac{K_s}{[Cl^-]} = \frac{K_s \cdot (V_1 + V_2)}{C_1 \cdot V_1 \cdot (1 - x)}$$

alors :

$$\log [Ag^+] = -pK_s - \log \left(\frac{C_1 \cdot V_1}{V_1 + V_2} \cdot (x - 1) \right)$$

■ **À l'équivalence, $V_2 = V_{2E}$, soit $x = 1$**

À l'équivalence, les ions Ag^+ et Cl^- ont été mélangés en quantités égales :

$$[Cl^-]_{\text{éq}} = [Ag^+]_{\text{éq}} = \sqrt{K_s} = 1,4 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

d'où : $\log [Ag^+] = - 1/2 pK_s = - 4,9$

■ Après l'équivalence, $V_2 > V_{2E}$, soit $x > 1$;

Les ions argent ont été introduits en excès :

$$[Ag^+] = \frac{C_2 \cdot V_2 - C_2 \cdot V_{2E}}{V_1 + V_2} = \frac{C_1 \cdot V_1}{V_1 + V_2} \cdot (x - 1)$$

d'où :

$$\log [Ag^+] = \log \left(\frac{C_1 \cdot V_1}{V_1 + V_2} \cdot (x - 1) \right)$$

Il est alors possible de tracer le graphe $\log [Ag^+] = f(x)$ (Figure 7). Nous obtenons une courbe d'allure voisine de celle du titrage d'un acide par une base.

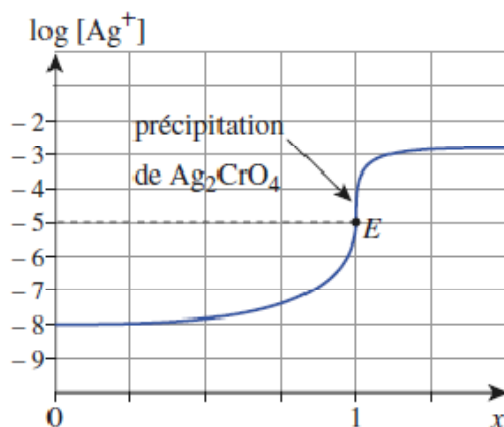


Figure 7 : Graphe $\log [Ag^+] = f(x)$ lors du titrage de $V_1 = 10$ ml d'une solution de chlorure de sodium de concentration $c_1 = 10^{-2}$ mol. L⁻¹ par une solution de nitrate d'argent de concentration $c_2 = 10^{-2}$ mol. L⁻¹.

À l'équivalence, la brusque variation de $\log [Ag^+]$ correspond à un saut de la valeur de la force électromotrice de la pile utilisée pour ce suivi potentiométrique (cf. Figure 8 et chap. suivant).

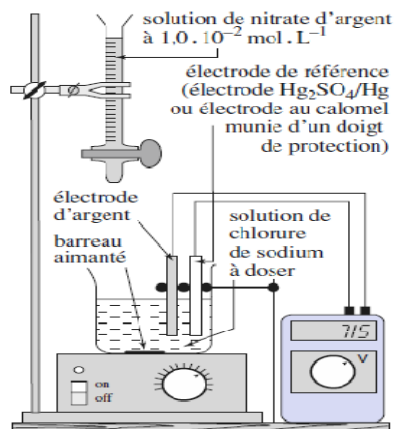


Figure 9 : Montage potentiométrique pour le dosage d'une solution de chlorure de sodium par une solution de nitrate d'argent.

b) Suivi conductimétrique

Tout au long du dosage $pH = 7,0$, soit $[H_3O^+] = [HO^-] = 10^{-7} \text{ mol. L}^{-1}$, nous négligerons donc la contribution des ions H_3O^+ et HO^- à la conductivité de la solution.

■ $V_2 = 0$, soit $x = 0$

La solution contient les ions Na^+ et Cl^- avec $[Na^+] = [Cl^-] = C_1$, d'où :

$$\sigma_0 = (\lambda_{Na^+}^0 + \lambda_{Cl^-}^0) \cdot C_1$$

■ Avant l'équivalence, $0 < V_2 < V_{2E}$, soit $0 < x < 1$

La solution contient les ions Na^+ , Cl^- et NO_3^- tels que :

$$[Na^+] = \frac{C_1 \cdot V_1}{V_1 + V_2} ; \quad [Cl^-] = \frac{C_1 \cdot V_1 - C_2 \cdot V_2}{V_1 + V_2} ; \quad [NO_3^-] = \frac{C_2 \cdot V_2}{V_1 + V_2}$$

d'où :

$$\sigma_1 = \frac{C_1 \cdot V_1}{V_1 + V_2} (\lambda_{Na^+}^0 + \lambda_{Cl^-}^0) + \frac{C_2 \cdot V_2}{V_1 + V_2} (\lambda_{NO_3^-}^0 - \lambda_{Cl^-}^0)$$

Comme $\lambda_{NO_3^-}^0 = 7,14 \text{ mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ et $\lambda_{Cl^-}^0 = 7,63 \text{ mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$, $\sigma_1 = f(V_2)$ décroît légèrement lorsque V_2 croît.

■ Après l'équivalence, $V_2 > V_{2E}$, soit $x > 1$

La solution contient les ions Na^+ , Ag^+ et NO_3^- tels que :

$$[Na^+] = \frac{C_1 \cdot V_1}{V_1 + V_2} ; \quad [NO_3^-] = \frac{C_2 \cdot V_2}{V_1 + V_2} ; \quad [Ag^+] = \frac{C_2 \cdot V_2 - C_1 \cdot V_1}{V_1 + V_2} ;$$

d'où :

$$\sigma_2 = \frac{C_1 \cdot V_1}{V_1 + V_2} (\lambda_{Na^+}^0 - \lambda_{Ag^+}^0) + \frac{C_2 \cdot V_2}{V_1 + V_2} (\lambda_{NO_3^-}^0 + \lambda_{Ag^+}^0)$$

Après l'équivalence, $\sigma_2 = f(V_2)$ croît nettement lorsque V_2 croît.

■ À l'équivalence, $V_2 = V_{2E}$, soit $x = 1$

$$C_1 \cdot V_1 = C_2 \cdot V_{2E}$$

et :
$$\sigma_E = \sigma_1 = \sigma_2 = \frac{C_2 \cdot V_2}{V_1 + V_2} (\lambda_{Na^+}^0 + \lambda_{NO_3^-}^0)$$

L'intersection des graphes σ_1 et σ_2 permet de déterminer l'équivalence.

Si C_2 est nettement supérieure à C_1 ($C_2 \gg C_1$), V_2 reste faible par rapport à V_1 ($V_2 \ll V_1$), la dilution est alors négligeable et les graphes $\sigma_1 = f(V_2)$ et $\sigma_2 = f(V_2)$ sont des segments de droite(*) (Figure 10).

(*) Pour obtenir des segments de droite on peut aussi :

- soit fortement diluer la solution titrée par ajout d'un volume suffisant d'eau distillée ou déminéralisée ;
- soit tracer $(V_1 + V_2) \cdot \sigma = f(V_2)$.

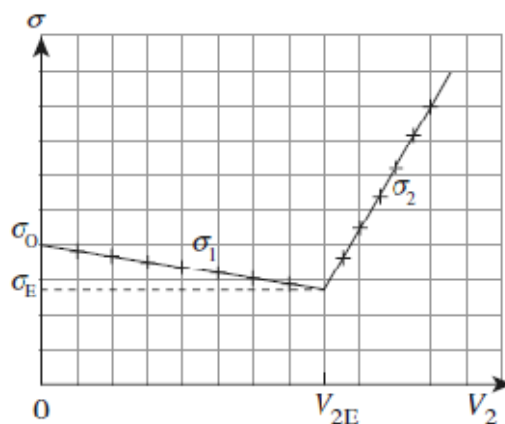


Figure 10 : Graphe $\sigma = f(V_2)$ pour le titrage d'une solution de chlorure de potassium par une solution de nitrate d'argent.

c) Utilisation d'un indicateur coloré

Il est possible de repérer l'équivalence en introduisant initialement dans la solution un anion susceptible de donner un précipité de couleur différente de celle du chlorure d'argent et n'apparaissant qu'une fois les ions chlorure totalement précipités.

Pour le dosage des ions chlorure, cet ion est l'ion chromate CrO_4^{2-} , qui donne avec les ions d'argent (I) Ag^+ un précipité rouge-brique de chromate d'argent Ag_2CrO_4 .

Le protocole correspondant est connu sous le nom de **méthode de Mohr**. Son principe est précisé dans l'application suivante.

Application : Dosage de Mohr

On introduit, dans un bécher, les volumes $V_1 = 10$ mL de solution de chlorure de sodium de concentration C_1 inconnue et $v = 0,5$ mL de solution de chromate de potassium de concentration $C = 0,05$ mol. L⁻¹. On ajoute alors, à la burette, une solution de nitrate d'argent de concentration $C_2 = 10^{-2}$ mol. L⁻¹. Le précipité rouge brique apparaît pour $V_{2E} = 7,8$ mL.

- 1) Quelle est la concentration des ions chlorure dans la solution dosée ?
- 2) Déterminer la concentration d'ion argent (I) dans le bécher lorsque le précipité rouge-brique apparaît ; en déduire celle, C' , des ions chlorure dans la solution à cet instant.

Conclure.

Données : $pK_s(AgCl) = 9,7$; $pK'_s(Ag_2CrO_4) = 11,8$.

Corrigé :

1) À l'équivalence :

$$n_0(\text{Cl}^-) = n(\text{Ag}^+)_{\text{ajoutés}}$$

soit :

$$C_1 \cdot V_1 = C_2 \cdot V_{2E}$$

d'où :

$$C_1 = \frac{C_2 V_{2E}}{V_1} = 7,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

2) Lorsque Ag_2CrO_4 apparaît :

$$[\text{Ag}^+]^2 \cdot [\text{CrO}_4^{2-}] = K'_s$$

soit :

$$[\text{Ag}^+] = \left(\frac{K'_s}{[\text{CrO}_4^{2-}]} \right)^{1/2}$$

Dans la solution :

$$[\text{CrO}_4^{2-}] = \frac{C \cdot v}{V_1 + V_{2E} + v} = 1,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

d'où :

$$[\text{Ag}^+] = 3,4 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ et } p\text{Ag} = 4,5$$

En reportant cette valeur sur le graphe $\log [\text{Ag}^+] = f(x)$ (Figure 7), on constate que l'apparition du précipité de chromate d'argent permet de repérer l'équivalence avec précision, ce que va confirmer le calcul.

La concentration C' des ions chlorure restant dans la solution, lorsqu'apparaît le précipité de chromate d'argent, se détermine à l'aide de K_s :

$$C' = [\text{Cl}^-] = \frac{K_s}{[\text{Ag}^+]} = 5,9 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Lorsqu'apparaît le précipité de chromate d'argent, le pourcentage, % Cl^- , d'ions chlorure non dosés vaut :

$$\begin{aligned} \% \text{Cl}^- &= 100 \cdot \frac{n(\text{Cl}^-)_{\text{restant en solution}}}{n_0(\text{Cl}^-)} \\ &= 100 \cdot \frac{(V_1 + V_{2E} + v) \cdot C'}{V_1 \cdot C_1} \end{aligned}$$

soit :

$$\% \text{Cl}^- < 0,2 \%$$

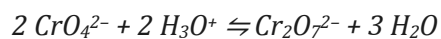
L'apparition du précipité de chromate d'argent constitue donc une méthode précise pour repérer l'équivalence du dosage.

Remarques :

La méthode de Mohr doit être utilisée pour le dosage des ions chlorure dans des solutions de pH voisin de 7.

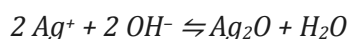
En effet :

- En milieu acide, l'ion chromate, qui est une base, réagit selon la réaction d'équation :



La formation du précipité de chromate d'argent n'apparaît que lorsque les ions argent sont en net excès ; le repérage de l'équivalence est alors entaché d'une erreur par excès.

- En milieu basique, les ions argent donnent un précipité avec les ions hydroxyde selon la réaction d'équation :



La réaction de dosage n'étant plus l'unique réaction consommant les ions argent (I), le dosage est impossible

CHAPITRE V :
RÉACTIONS D'OXYDO-REDUCTION

CHAPITRE V : RÉACTIONS D'OXYDO-REDUCTION

V.1 Équilibres d'oxydoréduction

- 1) Couple oxydant-réducteur
- 2) Nombres d'oxydation
 - a) Définitions
 - b) Propriétés des nombres d'oxydation
- 3) Couple oxydant-réducteur de l'eau
- 4) Réaction d'oxydo-réduction par transfert direct d'électrons
 - a) Oxydation du zinc par les ions cuivre (II) (Expérience et interprétation)
 - b) Généralisation
 - c) Établissement des demi-équations d'oxydoréduction (Sans utiliser les nombres d'oxydation, En utilisant les nombres d'oxydation)

V.2 Piles électrochimiques

- 1) Étude expérimentale d'une pile : la pile Daniell
 - a) Observation expérimentale
 - b) Interprétation
- 2) Définitions et conventions
 - a) Demi-pile et électrode
 - b) Cellule galvanique, pile
 - c) Sens conventionnel de la réaction électrochimique
- 3) Force électromotrice d'une cellule galvanique
- 4) Potentiel d'électrode ou potentiel d'oxydoréduction
 - a) Électrode standard à hydrogène E.S.H.
 - b) Définition du potentiel d'oxydoréduction ou potentiel d'électrode
 - c) Potentiel d'oxydoréduction, potentiel électrique

V.3 Formule de Nernst

- 1) Énoncé
- 2) Expressions de la relation de Nernst
 - a) Valeurs numériques
 - b) Exemples d'écritures
- 3) Exemples d'électrodes
 - a) Électrodes de première espèce
 - b) Électrodes de deuxième espèce
 - c) Électrode de troisième espèce

V.4 Prévion des réactions d'oxydoréduction

- 1) Évolution d'un système
- 2) Étude quantitative de l'évolution d'un système : constante d'équilibre
- 3) Détermination de $E^0(\text{Ox/Red})$
- 4) Domaines de prédominance
 - a) Définitions
 - b) Application aux prévisions des réactions

V.5 Facteurs influençant les réactions d'oxydoréduction

- 1) Influence de la concentration
- 2) Influence du pH
 - a) Exemple du couple $\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}$
 - b) Exemple du couple $\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$
- 3) Influence de la complexation et de la précipitation

V.6 Titrage d'oxydoréduction

- 1) Étude de la réaction de titrage
- 2) Suivi potentiométrique de la réaction de titrage
- 3) Étude théorique de $E = f(x)$

- 4) Comparaison avec l'expérience
- 5) Utilisation d'indicateur coloré rédox

Introduction

Le fonctionnement d'une pile électrochimique, le titrage iodométrique de la vitamine C dans un jus de fruit, l'obtention industrielle de certains composés minéraux tels que le dichlore, la soude et le zinc, la corrosion des métaux, la décomposition d'explosifs,... sont des exemples de **réactions d'oxydoréduction**.

Dans ce chapitre, nous allons poursuivre l'étude des phénomènes d'oxydoréduction commencée en L2. Après avoir rappelé les définitions de base, nous étudierons le fonctionnement d'une pile et relierons sa *f.é.m.* à la nature et aux concentrations des espèces oxydantes et réductrices présentes.

La relation de *Nernst* permettra d'étudier, de façon quantitative, l'influence des réactions acido-basiques, de précipitation et de complexation sur l'évolution d'un système rédox et de justifier les protocoles mis en œuvre pour réaliser des titrages d'oxydoréduction

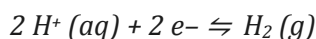
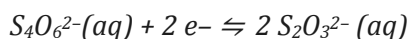
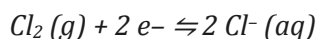
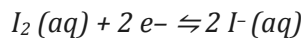
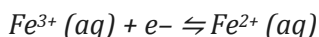
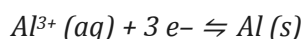
V.1 Équilibres d'oxydo-réduction

1) Couple oxydant-réducteur

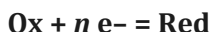
Un réducteur est une espèce atomique, moléculaire ou ionique susceptible de céder un ou plusieurs électrons.

Un oxydant est une espèce atomique, moléculaire ou ionique susceptible de capter un ou plusieurs électrons.

Exemples :



Ces deux définitions sont complémentaires : à tout oxydant **Ox** correspond un réducteur **Red** selon le schéma formel, appelé demi-équation d'oxydoréduction ou demi-équation électronique :



Cette écriture traduit la possibilité de passage de *Ox* à *Red* et réciproquement par transfert d'électrons. Cette écriture est formelle puisque les électrons n'existent pas à l'état libre en solution aqueuse.

L'oxydant et le réducteur ainsi reliés sont dits **conjugués** : ils forment un **couple rédox**, noté **Ox / Red**.

Une réduction correspond à un gain d'électrons alors qu'une oxydation correspond à une perte d'électrons.

Pour savoir si, au cours d'une réaction, une espèce a été réduite ou oxydée, on peut :

- chercher son espèce conjuguée et écrire l'équation formelle d'échange d'électrons ;
- utiliser les **nombre d'oxydation**.

2) Nombres d'oxydation

a) Définitions

Le **nombre d'oxydation** (noté **n.o.**) ou **degré d'oxydation** permet de déterminer l'état d'oxydation d'un élément, que cet élément soit seul ou engagé dans un édifice moléculaire ou ionique.

Le nombre d'oxydation est un **nombre entier algébrique**, noté en chiffres romains.

Précisons les règles qui permettent de le déterminer.

Première règle : Le nombre d'oxydation d'un élément dans une espèce monoatomique est égal à la charge algébrique de cette espèce.

Exemples :

Pour le métal Na, n.o.(Na) = 0 ; pour l'ion Fe³⁺, n.o.(Fe) = + III
 pour l'ion Cl⁻, n.o.(Cl) = - I ; pour l'ion O²⁻, n.o.(O) = - II .

Deuxième règle : Quand deux éléments sont unis par une liaison covalente, les électrons de la liaison sont attribués arbitrairement à l'élément le plus électronégatif (Tableau 1). Le nombre d'oxydation de chaque élément est alors égal au nombre de charge fictif qui lui est ainsi attribué.

Tableau 1 : Électronégativité de Pauling χ_P de quelques éléments.

élément	χ	élément	χ
F	4,0	C	2,5
O	3,5	H	2,2
Cl	3,2	Fe	1,8
N	3,0	Al	1,6
Br	2,9	Mg	1,3
I	2,7	Li	1,0
S	2,6	Na	0,9

Pour déterminer le nombre d'oxydation d'un élément dans un édifice, il faut :

- établir la représentation de Lewis de cet édifice ;
- attribuer le (ou les) doublet(s) de liaison à l'atome le plus électronégatif ;

– faire le bilan des charges.

Ainsi :

- Le nombre d'oxydation des éléments d'un corps simple est nul (*schéma 1 a et b*).
- Dans la molécule d'eau, le nombre d'oxydation de l'hydrogène est + I, celui de l'oxygène est de – II (*schéma 1 c*).

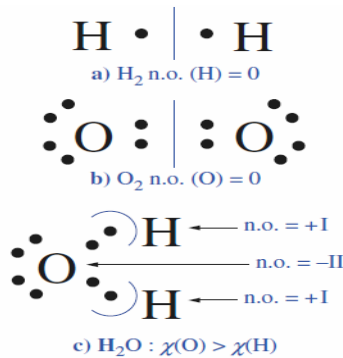


Schéma 1 : Nombre d'oxydation de O et H dans les corps simples (a) et (b) et dans l'eau (c).

- Dans la plupart des composés oxygénés, l'oxygène, élément *divalent*, est lié à des atomes moins électronégatifs que lui (*schéma 2 a*) ; son nombre d'oxydation vaut alors **n.o.(O) = – II**. En revanche, dans le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 ou eau oxygénée, comme dans tous les peroxydes, **n.o.(O) = – I** (*schéma 2 b*).

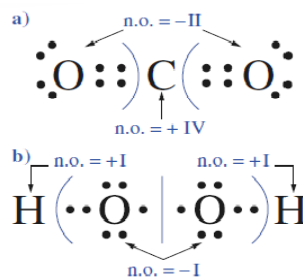


Schéma 2 : Nombre d'oxydation de l'oxygène dans le dioxyde de carbone (a), dans le peroxyde d'hydrogène (b).

- Dans la plupart des composés hydrogénés, l'hydrogène, élément *monovalent*, est lié à des atomes plus électronégatifs que lui (*schéma 3 a*) ; son nombre d'oxydation vaut alors **n.o.(H) = + I**. En revanche, dans les hydrures métalliques (LiH, NaH), l'hydrogène est lié à des éléments moins électronégatifs que lui, alors **n.o.(H) = – I** (*schéma 3 b*).

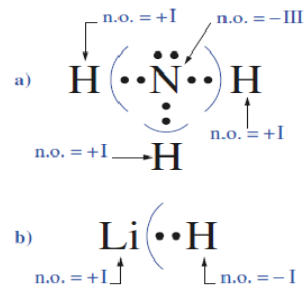


Schéma 3 : Nombre d'oxydation de l'hydrogène dans l'ammoniac (a), l'hydrure de lithium (b).

Troisième règle : Dans un édifice polyatomique, la conservation de la charge impose que la somme algébrique des nombres d'oxydation multipliés par le nombre des atomes de l'élément présent dans la formule de l'édifice soit égale à la charge globale de l'édifice.

Exemples :

Dans CO : $\text{n.o.}(\text{C}) + \text{n.o.}(\text{O}) = 0$ avec $\text{n.o.}(\text{O}) = -\text{II}$, $\text{n.o.}(\text{C}) = \text{II}$.

Dans CO_2 : $\text{n.o.}(\text{C}) + 2 \text{n.o.}(\text{O}) = 0$ avec $\text{n.o.}(\text{O}) = -\text{II}$, $\text{n.o.}(\text{C}) = \text{IV}$.

Dans $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$: $2 \text{n.o.}(\text{C}) + 4 \text{n.o.}(\text{O}) = -2$ avec $\text{n.o.}(\text{O}) = -\text{II}$, $\text{n.o.}(\text{C}) = \text{III}$.

Suivant le composé considéré, un élément peut prendre de très nombreuses valeurs de nombre d'oxydation (schéma 4).

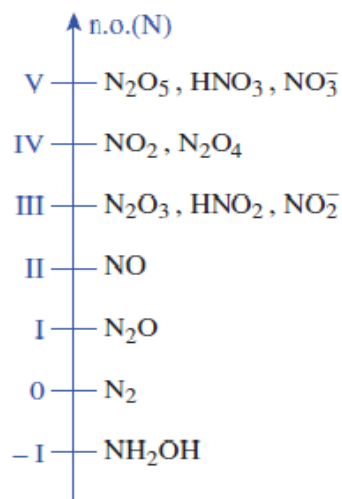
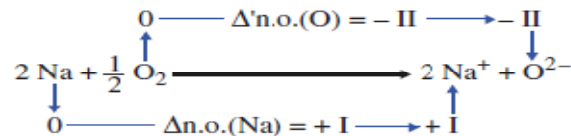


Schéma 4 : Nombre d'oxydation de l'azote dans divers dérivés azotés.

b) Propriétés des nombres d'oxydation

■ L'équation de la combustion du sodium dans le dioxygène s'écrit :



Le sodium est oxydé, son nombre d'oxydation augmente ; l'oxygène est réduit son nombre d'oxydation diminue. Ce résultat est général :

Lorsqu'un élément est oxydé, son nombre d'oxydation croît ; celui-ci diminue lorsque l'élément est réduit.

Cette propriété peut être utilisée pour savoir si une espèce a subi une oxydation ou une réduction.

■ Les demi-équations d'oxydoréduction relatives aux couples mis en jeu dans cette réaction s'écrivent :



Pour chaque couple, $n(e^-) = |\Delta n.o.|$, ce résultat est général :

Pour chaque élément, la valeur absolue de la variation globale du nombre d'oxydation est égal au nombre d'électrons transférés.

Cette propriété peut être utilisée pour déterminer le nombre d'électrons mis en jeu dans un couple redox.

■ Dans l'équation ci-dessus, le nombre d'électrons échangés entre les deux couples devant être le même, il vient : $2 \Delta n.o.(Na) + \Delta n.o.(O) = 0$

Ce résultat est général :

Dans une réaction d'oxydoréduction, la somme des variations des n.o. des éléments affectés de leur nombre stœchiométrique est nulle.

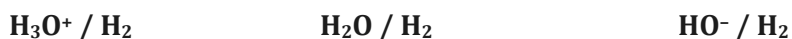
Cette propriété peut être utilisée pour écrire les équations des réactions d'oxydoréduction

3) Couple oxydant-réducteur de l'eau

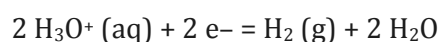
Dans la molécule d'eau H_2O , les nombres d'oxydation respectifs des éléments hydrogène et oxygène sont + I et - II. Il est donc possible d'envisager deux cas, suivant l'élément considéré.

■ **L'eau H_2O peut être oxydante** : elle subit alors une réaction de réduction au cours de laquelle le nombre d'oxydation de l'élément hydrogène diminue (celui de l'oxygène ne peut plus diminuer). On obtient en général l'élément hydrogène au degré 0, c'est-à-dire le corps simple dihydrogène H_2 . Le couple rédox alors mis en jeu est le couple $\text{H}_2\text{O} / \text{H}_2$.

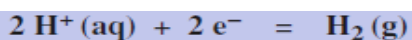
Le caractère oxydant de l'eau est lié à la présence de l'élément **hydrogène** avec un nombre d'oxydation égal à + I ; il en est de même dans les ions oxonium H_3O^+ et hydroxyde HO^- . Aussi, suivant le pH pourra-t-on envisager les couples :



Ainsi, en milieu acide, on écrit la demi-équation d'oxydoréduction :



ou plus simplement :



alors qu'en milieu basique, on écrit plutôt :



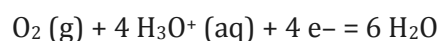
Remarque : Dans l'eau H_2O , dans l'ion oxonium H_3O^+ et dans l'ion hydroxyde HO^- , l'élément hydrogène a pour n.o. + I et l'élément oxygène a pour n.o. - II.

■ **L'eau H_2O peut être réductrice :** elle subit alors une réaction d'oxydation au cours de laquelle le nombre d'oxydation de l'élément oxygène augmente (celui de l'hydrogène ne peut plus augmenter). On obtient en général l'élément oxygène au degré 0, c'est-à-dire le corps simple dioxygène O_2 (*). Le couple rédox alors mis en jeu est le couple $\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}$.

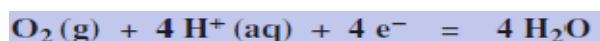
Le caractère réducteur de l'eau est lié à la présence de l'élément **oxygène** avec un nombre d'oxydation égal à - II ; il en est de même dans les ions oxonium H_3O^+ et hydroxyde HO^- . Aussi, suivant le pH pourra-t-on envisager les couples :



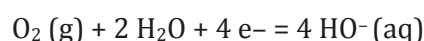
Ainsi, en milieu acide, on écrit la demi-équation d'oxydoréduction :



ou plus simplement :



alors qu'en milieu basique on écrit plutôt :



Remarques:

(*) L'oxygène peut également apparaître au degré - I, dans l'eau oxygénée ; le couple redox alors mis en jeu est $\text{H}_2\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}$.

(**) En solution aqueuse, l'eau participe à :

- deux couples acide-base :



- deux couples redox :



4) Réaction d'oxydo-réduction par transfert direct d'électrons

a) Oxydation du zinc par les ions cuivre (II) (Expérience et interprétation)

■ Expérience

Dans une solution bleue de sulfate de cuivre (II), $\text{Cu}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$, introduisons du zinc en fine grenaille et agitons. Observons l'évolution de ce système.

La grenaille de zinc se recouvre d'un dépôt rouge de cuivre métallique alors que la solution se décolore progressivement. Un ajout d'hydroxyde de sodium à un extrait de cette solution en fin de décoloration fait apparaître un précipité blanc d'hydroxyde de zinc $Zn(OH)_2$ caractéristique de la présence d'ions zinc (II) Zn^{2+} dans la solution.

■ **Interprétation**

Le système considéré a été le siège de la réaction d'oxydoréduction d'équation (Schéma 5) :

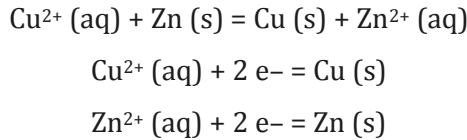


Schéma 5 : Demi-équations d'oxydoréduction des couples mis en jeu.

Cette réaction est le résultat d'un transfert direct d'électrons entre le métal zinc, qui est alors oxydé, et les ions cuivre (II) Cu^{2+} , qui sont simultanément réduits, lors du contact entre ces deux espèces.

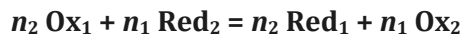
b) Généralisation

L'interprétation faite pour la réaction entre les couples Cu^{2+} / Cu et Zn^{2+} / Zn peut être généralisée :

Soit un système constitué de deux couples Ox_1/Red_1 et Ox_2/Red_2 tels que :

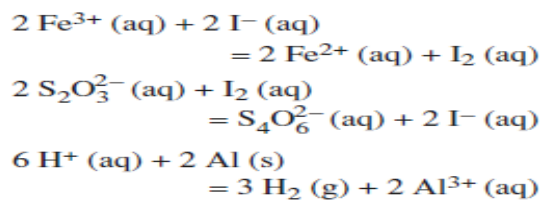


Au sein de ce système s'établit un équilibre d'oxydoréduction d'équation :



traduisant le *transfert direct* d'électrons du réducteur d'un couple vers l'oxydant de l'autre couple.

L'écriture de l'équation de la réaction d'oxydoréduction se fait en combinant les demi-équations électroniques de telle façon que **les électrons transférés n'apparaissent pas dans le bilan** (*Exemples*).



Exemples de réaction d'oxydoréduction.

L'établissement des demi-équations électroniques peut parfois s'avérer complexe, il convient alors de procéder avec méthode.

Remarque :

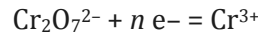
L'écriture de **l'équation de Nernst** caractéristique d'un couple rédox nécessite de connaître la demi-équation d'oxydoréduction de ce couple.

c) Établissement des demi-équations d'oxydoréduction

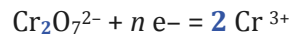
Deux méthodes peuvent être envisagées pour écrire la demi-équation d'oxydoréduction du couple $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / \text{Cr}^{3+}$.

■ **Sans utiliser les nombres d'oxydation**

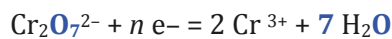
– Écrire la demi-équation électronique $\text{Ox} + n e^- = \text{Red}$:



– Assurer la conservation des éléments autres que H et O :



– Assurer la conservation de l'élément **oxygène** avec des molécules d'eau :



– Assurer la conservation de l'élément **hydrogène** avec des protons hydratés :

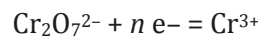


– Assurer la conservation de la charge avec les électrons :

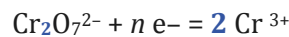


■ **En utilisant les nombres d'oxydation**

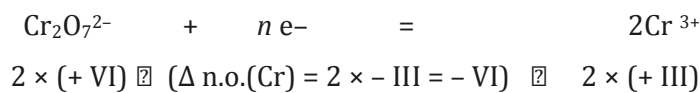
– Écrire la demi-équation électronique $\text{Ox} + n e^- = \text{Red}$:



– Assurer la conservation des éléments autres que H et O :



– Calculer la variation du nombre d'oxydation de l'élément mis en jeu :



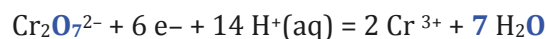
En déduire le nombre d'électrons mis en jeu par $n (e^-) = \boxtimes \Delta \text{n.o.} \boxtimes = +\text{VI}$:



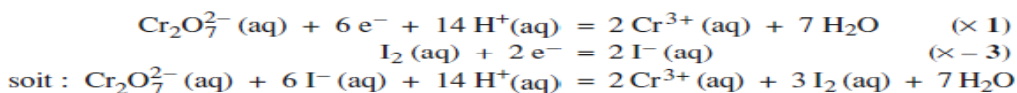
– Assurer la conservation de la charge avec des protons hydratés :



– Assurer la conservation de l'élément hydrogène avec des molécules d'eau et vérifier qu'elle assure aussi la conservation de l'élément oxygène :



Il est alors par exemple possible d'écrire l'équation de l'oxydation des ions iodure I^- par les ions dichromate $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, en milieu acide, en combinant les demi-équations électroniques de telle façon que les électrons n'apparaissent pas dans le bilan :



Remarque :

Lorsque la réaction d'oxydoréduction étudiée s'effectue en milieu basique, domaine de prédominance des ions hydroxyde HO^- , l'établissement des demi-équations d'oxydoréduction peut se faire :

- soit en assurant la conservation de l'élément oxygène avec des ions HO^- et celle de l'élément hydrogène avec de l'eau H_2O ;
- soit en combinant la demi-équation d'oxydoréduction obtenue en milieu acide avec l'équation : $\text{H}^+(\text{aq}) + \text{HO}^- = \text{H}_2\text{O}$ de telle façon que les ions $\text{H}^+(\text{aq})$ n'apparaissent pas dans le bilan.

V.2 Piles électrochimiques**1) Étude expérimentale d'une pile : la pile Daniell****a) Observation expérimentale**

Réalisons le montage représenté au Schéma 6, la borne COM du milliampèremètre étant reliée à la plaque de zinc.

Lors de la fermeture du circuit nous constatons **qu'un courant circule de la plaque de cuivre vers la plaque de zinc**.

Au bout d'un temps suffisamment long, nous constatons un **dépôt de cuivre** sur la plaque de cuivre alors que **l'épaisseur de la plaque de zinc a diminué**.

En remplaçant l'ensemble milliampèremètre-résistance par un voltmètre électronique, il est possible de mesurer une tension $U \approx 1,1 \text{ V}$, la plaque de cuivre constituant le pôle (+).

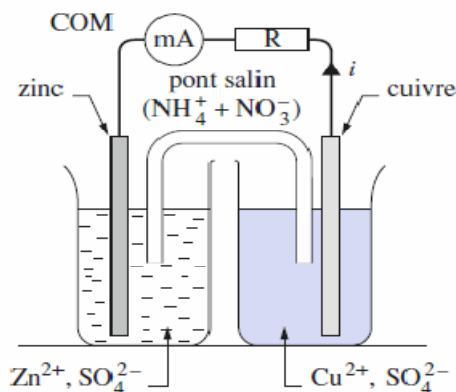


Schéma 6 : Dispositif d'étude de la pile Daniell.

b) Interprétation

Le courant traverse la résistance et l'ampèremètre en allant de la plaque de cuivre vers la plaque de zinc (Schéma 7) : les parties métalliques du circuit sont parcourues par des électrons qui se déplacent en sens inverse du sens du courant.

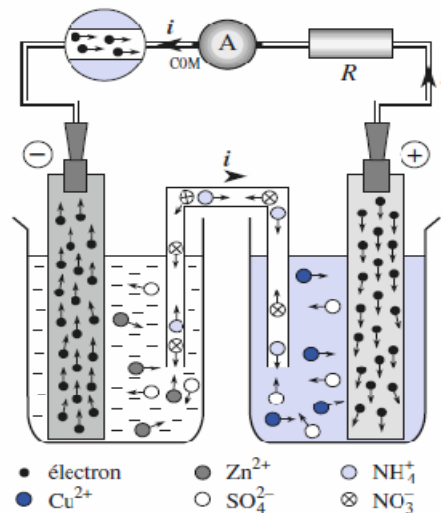
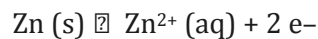


Schéma 7 : Nature et circulation des différents porteurs de charges.

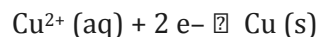
D'où proviennent ces électrons ?

La réaction libérant des électrons que l'on peut envisager au niveau de la plaque de zinc est **l'oxydation du zinc** métallique selon :



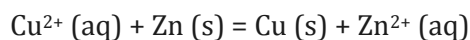
Qu'advient-il des électrons qui arrivent dans la plaque de cuivre ?

Les électrons, n'existant pas en solution aqueuse et ne pouvant pas s'accumuler dans la plaque, sont consommés à l'interface métal-solution par la réduction des ions cuivre (II) en cuivre métallique :



Il y a donc eu **transfert d'électrons** entre le zinc métallique et les ions cuivre (II) de façon indirecte par l'intermédiaire du circuit extérieur.

Le bilan de ce transfert peut s'établir en prenant en compte simultanément les réactions d'oxydation et de réduction :



L'évolution spontanée de ce système se fait dans le sens direct de l'équation ci-dessus.

C'est le même sens d'évolution que celui du système étudié au *paragraphe a*.

Le dispositif étudié (*Schéma 6*) est un générateur électrique appelé **pile électrochimique**(*).

Cette pile résulte de l'association par un pont salin des **deux demi-piles** formées à partir des couples Cu²⁺/Cu et Zn²⁺/Zn. La plaque de zinc siège d'une **oxydation** est appelée **anode**, celle de cuivre ou s'effectue une **réduction** est la **cathode**.

Comme cela a été vu en Terminale, la quantité d'électricité Q qui a parcouru le circuit pendant une durée Δt et la quantité d'électrons mis en jeu peuvent être reliées en utilisant, lorsque l'intensité i est constante, la relation :

Remarque :

Connaissant le sens du courant et donc le **sens des électrons**, il est possible de définir la **nature des pôles** de la pile et les **équations des réactions** qui s'y déroulent.

(*)Le nom de **pile** attribué à de tels dispositifs est dû à l'italien **A. Volta** qui présenta, en 1800, le premier générateur électrochimique constitué par un empilement de disques d'argent et de zinc séparés par des feutres imbibés d'eau salée.

$$Q = i \cdot \Delta t = n(e^-) \cdot \mathcal{F} \quad \text{avec} \quad \mathcal{F} = 96,5 \cdot 10^3 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$$

La tension mesurée aux bornes de la pile avec un voltmètre électronique est sa force électromotrice (f.é.m) ; sa valeur et son signe seront retrouvés à l'aide de la relation de Nernst au paragraphe V.4.

De nombreux couples redox peuvent être utilisés pour réaliser des demi-piles, les résultats ci-dessus peuvent alors être généralisés.

2) Définitions et conventions

a) Demi-pile et électrode

Une **demi-pile** est l'ensemble constitué par les deux espèces Ox et Red d'un couple rédox et un électrolyte en contact avec un conducteur. Le conducteur peut être l'une des espèces Ox ou Red du couple considéré ; les deux espèces constituant le couple rédox peuvent être des solides, des gaz ou des espèces dissoutes dans l'électrolyte.

Exemples :

- Lame d'argent plongeant dans une solution de nitrate d'argent (couple Ag^+ / Ag).
- Fil de platine plongeant dans une solution contenant des ions Fe^{3+} et des ions Fe^{2+} (couple $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$).
- Lame de platine platiné (c'est-à-dire recouvert de platine pulvérulent) plongeant dans une solution d'acide chlorhydrique dans laquelle barbote du dihydrogène (couple $\text{H}_3\text{O}^+ / \text{H}_2(\text{g})$).

On appelle **électrode**, le conducteur assurant la jonction avec le circuit extérieur. Par extension, certaines demi-piles sont aussi appelées *électrodes* ; c'est le cas de l'électrode à hydrogène, de l'électrode au calomel.

Par définition :

- Une électrode siège d'une oxydation est une anode.
- Une électrode siège d'une réduction est une cathode (*Schéma 8*).

rédu**C**tion
 a
t
h
o
d
e

 oxyd**A**tion
 n
o
d
e

Schéma 8 : RéduC**tion à la Cathode, et oxyd**A**tion à l'Anode.**

b) Cellule galvanique, pile

Une *cellule galvanique* ou *cellule électrochimique* est l'ensemble constitué par deux demi-cellules reliées par une jonction électrolytique. La jonction électrolytique peut être une paroi poreuse ou un électrolyte fixé dans un gel (Schéma 9 a, b).

Le terme de *pile* est généralement réservé à une cellule galvanique fonctionnant en générateur électrique.

Une cellule est schématisée en écrivant la suite des conducteurs rencontrés en allant de l'électrode écrite à gauche à l'électrode écrite à droite. Une barre verticale représente une jonction entre deux phases différentes ; une double barre verticale en tirets représente une jonction électrolytique ne présentant pas de *tension de jonction* (les deux phases séparées par cette jonction sont au même potentiel).

La pile Daniell est ainsi schématisée par :

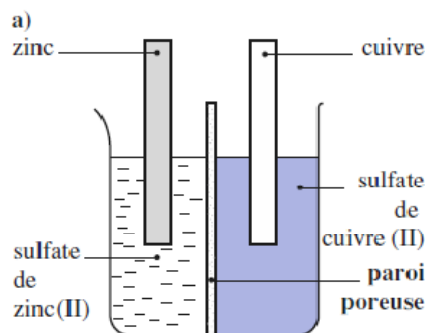


Schéma 9 a. Exemple de cellule galvanique : la pile Daniell avec paroi poreuse.

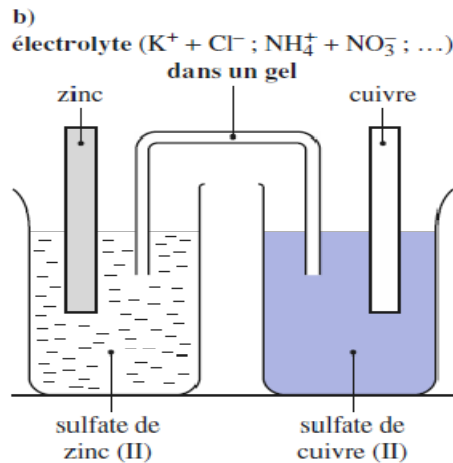
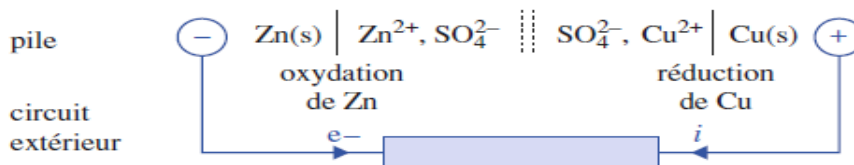


Schéma 9 b. Exemple de cellule galvanique : la pile Daniell avec électrolyte dans un gel.

c) Sens conventionnel de la réaction électrochimique

Pour une pile, le **sens conventionnel** de représentation est tel que les électrons vont de l'électrode de gauche à l'électrode de droite à travers un conducteur les reliant à l'extérieur de la cellule. L'électrode de gauche, pôle (-) de la pile, est ainsi le siège d'une oxydation, celle de droite, pôle (+) de la pile, d'une réduction.

Ainsi, pour la pile Daniell, la représentation conventionnelle est :



3) Force électromotrice d'une cellule galvanique

La force électromotrice d'une cellule galvanique est par définition :

$$\mathcal{E} = (V_D - V_G)_{i=0}$$

où V_D et V_G sont respectivement les potentiels électriques des électrodes de Droite et de Gauche de la cellule en circuit ouvert ($i = 0$). Ainsi définie, \mathcal{E} est une grandeur algébrique.

En pratique, \mathcal{E} se mesure à l'aide d'un voltmètre à haute impédance.

Lorsque tous les constituants de la cellule galvanique sont dans les conditions standard(*), est la force \mathcal{E} électromotrice standard de la cellule :

notée \mathcal{E}^0 .

(*) Lorsqu'un système est dans les conditions standard, les activités de tous ses constituants sont égales à l'unité.

4) Potentiel d'électrode ou potentiel d'oxydoréduction

a) Électrode standard à hydrogène E.S.H.

Seules les différences de potentiel (*d.d.p.*) sont mesurables. Le potentiel d'une électrode ne peut être mesuré que par rapport à celui d'une électrode de référence.

L'électrode choisie comme référence est l'électrode standard à hydrogène, qui met en jeu le couple $H_3O^+ / H_2 (g)$.

Elle est constituée d'une lame de platine platiné plongeant dans une solution de pH = 0, mais se comportant comme une solution infiniment diluée, et dans laquelle barbote du dihydrogène gazeux, à la pression $P^0 = 1$ bar (Schéma 10). On la note souvent **E.S.H.**

Une telle électrode n'existe pas ; on peut en donner des réalisations approchées.

L'impossibilité de réaliser matériellement une électrode standard à hydrogène explique que l'on utilise d'autres électrodes de référence, dites secondaires.

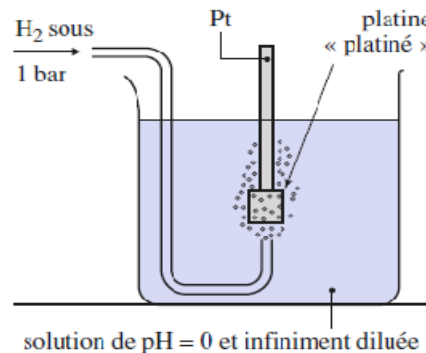


Schéma 11 : Représentation schématique d'une électrode standard à hydrogène.

b) Définition du potentiel d'oxydoréduction ou potentiel d'électrode

Le potentiel d'oxydoréduction d'un couple rédox, aussi appelé potentiel d'électrode ou potentiel rédox, est égal à la f.é.m. d'une cellule électrochimique dans laquelle l'électrode de gauche est l'électrode standard à hydrogène ; la demi-pile considérée est donc à droite dans le diagramme représentatif de la cellule (Schéma 12).

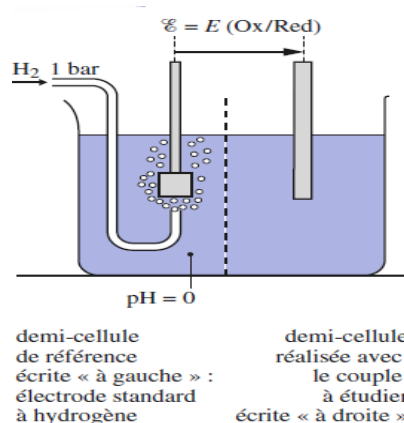


Schéma 12 : Définition du potentiel d'électrode ou potentiel d'oxydoréduction.

Le potentiel d'oxydoréduction ainsi défini est un potentiel d'oxydoréduction relatif puisque relié à celui de l'électrode standard à hydrogène ; c'est une grandeur algébrique.

$E(\text{Cu}^{2+} / \text{Cu})$ représente le potentiel d'oxydoréduction du couple $\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}$.

Si les constituants de la demi-pile de droite sont dans leur état standard, la f.é.m. est le **potentiel standard d'oxydoréduction** du couple Ox/Red considéré, à une température donnée ; on le note $E^0(\text{Ox} / \text{Red})$.

Ainsi, $E^0(\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$ à 25°C .

De la définition du potentiel d'oxydoréduction, il résulte que :

$$\text{À toute température : } E^0(\text{H}_3\text{O}^+ / \text{H}_2(\text{g})) = 0,00 \text{ V}$$

Considérons une demi-pile faisant intervenir le couple Ox/Red ; associons-la à une électrode standard à hydrogène, cette dernière constituant l'électrode de gauche.

Si l'électrode de la demi-pile étudiée constitue effectivement le pôle (+) de la pile, $E(\text{Ox/Red})$ est **positif** (Schéma 13 a).

En revanche, si elle constitue **effectivement** le pôle (-) de la pile, $E(\text{Ox/Red})$ est **négatif** (Schéma 13 b).

Les valeurs de E^0 des principaux couples rédox sont figurées dans la littérature sous forme de tableaux.

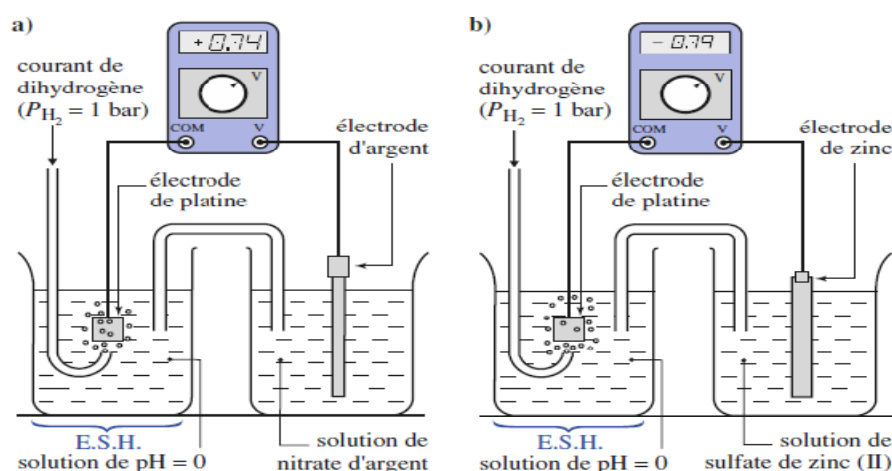


Schéma 13 : Suivant la nature du pôle constitué par l'électrode de la demi-pile associée à l'électrode standard à hydrogène, $E(\text{Ox} / \text{Red})$ peut être positif (a) ou négatif (b).

- a) Pile hydrogène-argent ; l'électrode de platine constitue le pôle négatif : $E(\text{Ag}^+ / \text{Ag}) > 0$;**
b) Pile zinc-hydrogène ; l'électrode de platine constitue le pôle positif : $E(\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}) < 0$

c) Potentiel d'oxydoréduction, potentiel électrique

Considérons la cellule représentée au schéma 14 ; sa f.é.m. \mathcal{E} peut s'exprimer en fonction des potentiels électriques V_M , $V_{M'}$ et V_S des électrodes M et M' et de la solution S . Comme les potentiels électriques sont des grandeurs additives :

$$\mathcal{E} = V_M - V_{M'} = (V_M - V_S) - (V_{M'} - V_S) = E(\text{Ox/Red})_D - E(\text{Ox/Red})_G$$

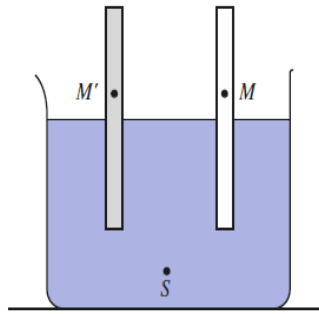


Schéma 14 : Cellule de mesure et potentiel d'électrode.

Le potentiel d'oxydoréduction est donc égal à la différence de potentiel électrode-solution, à une constante additive près (schéma 15) :

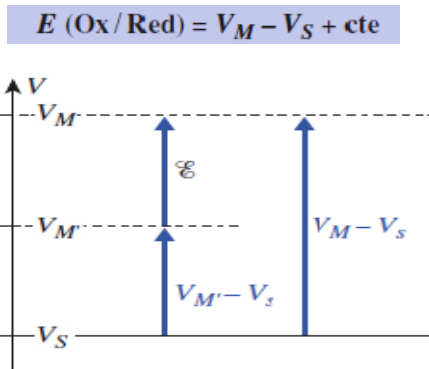
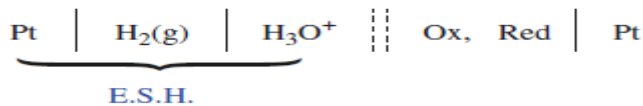


Schéma 15 : Potentiels électriques et f.é.m.

V.3 Formule de Nernst

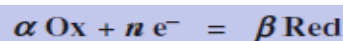
1) Énoncé

Considérons la pile définie par le schéma suivant :



constituée par l'association :

- d'une demi-pile ou électrode standard à hydrogène : $P(\text{H}_2) = 1,00 \text{ bar}$ et $\text{pH} = 0$
- d'une électrode mettant en jeu le couple Ox/Red, tel que :



Comme $E^0(\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2) = 0 \text{ V}$, la f.é.m. de cette pile est égale au potentiel d'oxydoréduction $E(\text{Ox/Red})$ du couple Ox/Red considéré. La valeur de ce potentiel d'oxydoréduction est donnée par la **formule de Nernst**, encore appelée *relation de Nernst* :

$$E(\text{Ox/Red}) = E^0(\text{Ox/Red}) + \frac{R \cdot T}{n \cdot \mathcal{F}} \ln \left(\frac{(a(\text{Ox}))^\alpha}{(a(\text{Red}))^\beta} \right)$$

expression dans laquelle :

- $E^0(\text{Ox/Red})$ est le potentiel standard d'oxydoréduction du couple considéré à la température T ;
- R , la constante des gaz parfaits ($R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$) ;
- T , la température exprimée en kelvin (K) ;
- \mathcal{F} , la constante de Faraday ($\mathcal{F} = 96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$) ;
- $a(\text{Ox})$, l'activité de l'espèce Ox et $a(\text{Red})$, celle de l'espèce Red.

Rappelons ce que valent les activités, $a(\text{Ox})$ et $a(\text{Red})$, **grandeurs sans dimension**, suivant la nature des espèces oxydantes et réductrices (cf. chap. 8, § 2.1.1.) :

- pour le solvant, ici l'eau : $a(\text{H}_2\text{O}) = 1$
- pour un solide X ou un liquide X seul dans sa phase : $a(X) = 1$
- pour un gaz X , supposé parfait : $a(X) = \frac{P(X)}{P^0}$ avec $P^0 = 1 \text{ bar}$
- pour un soluté X dilué : avec c^0 $a(X) = \frac{[X]}{c^0} = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

Lorsque la demi-équation électronique fait intervenir d'autres constituants que les espèces Ox et Red, en particulier des ions hydronium H_3O^+ , celles-ci figurent aussi dans la relation de Nernst.

2) Expressions de la relation de Nernst

a) Valeurs numériques

Les logarithmes décimaux étant très utilisés en Chimie, la formule de Nernst est souvent utilisée sous la forme suivante (*) :

$$E(\text{Ox/Red}) = E^0(\text{Ox/Red}) + \frac{R \cdot T}{n \cdot \mathcal{F}} \cdot \ln(10) \cdot \log \left(\frac{(a(\text{Ox}))^\alpha}{(a(\text{Red}))^\beta} \right)$$

À 25 °C, soit 298,1 K :

$$\frac{R \cdot T}{n \cdot \mathcal{F}} \cdot \ln(10) = \frac{8,314 \times 298,1}{96\,485} \times 2,303 = \mathbf{0,059\,16\,V}$$

La valeur approchée de 0,06 V est souvent utilisée, alors (**) :

$$E(\text{Ox/Red}) = E^0(\text{Ox/Red}) + \frac{0,060}{n} \log \left(\frac{(a(\text{Ox}))^\alpha}{(a(\text{Red}))^\beta} \right)$$

Remarques :

(*) Certains auteurs notent à l'expression : $\frac{R \cdot T}{\mathcal{F}} \cdot \ln(10)$

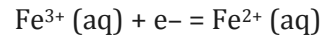
α s'exprime alors en volt (V).

(**) Dans les problèmes, bien respecter les données de l'énoncé.

b) Exemples d'écritures

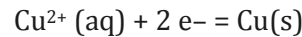
Pour alléger l'écriture, nous omettrons, dans l'expression de la formule de Nernst, les grandeurs c^0 et P^0 , mais les concentrations seront toujours exprimées en mol. L⁻¹ et les pressions en bar.

- Couple Fe³⁺ / Fe²⁺ :



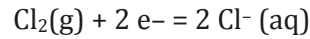
$$E(\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}) = E^0(\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}) + 0,060 \log \left(\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \right)$$

- Couple Cu²⁺ / Cu :



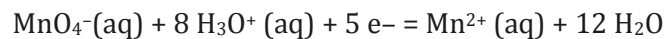
$$E(\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}) = E^0(\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}) + \frac{0,060}{2} \log [\text{Cu}^{2+}]$$

- Couple Cl₂ / Cl⁻ :



$$E(\text{Cl}_2(\text{g}) / \text{Cl}^-) = E^0(\text{Cl}_2(\text{g}) / \text{Cl}^-) + \frac{0,060}{2} \log \left(\frac{P(\text{Cl}_2)}{[\text{Cl}^-]^2} \right)$$

- Couple MnO₄⁻ / Mn²⁺ :



$$E(\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}) = E^0(\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}) + \frac{0,060}{5} \log \left(\frac{[\text{MnO}_4^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]} \right)$$

3) Exemples d'électrodes

Suivant la nature du conducteur métallique et des espèces oxydante et réductrice considérées, on distingue différents types d'électrodes.

a) Électrodes de première espèce

Cette dénomination désigne :

- soit un métal M plongeant dans une solution contenant ses cations M^{n+} formant ainsi la demi-pile M^{n+}/M : c'est le cas, par exemple, d'une lame de cuivre plongeant dans une solution de sulfate de cuivre (Schéma 16) ;
- soit une lame de platine platiné plongeant dans une solution contenant l'une des formes réduite ou oxydée d'un couple, l'autre forme étant un gaz barbotant dans la solution : c'est le cas de l'électrode à hydrogène, par exemple (Schéma 17).

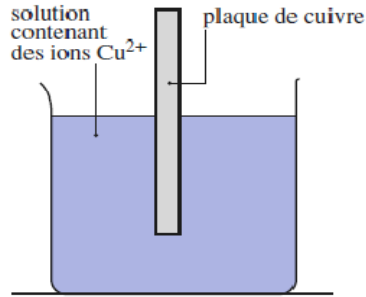


Schéma 16 : Pour l'électrode de cuivre (couple $\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}$) : $E = 0,34 + 0,03 \log [\text{Cu}^{2+}]$

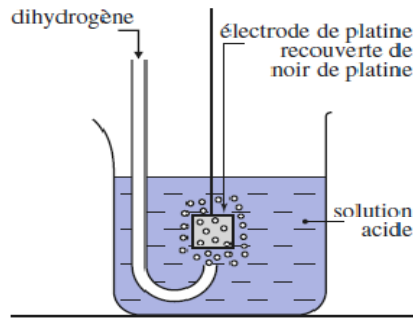


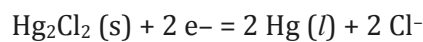
Schéma 17 : Pour l'électrode à hydrogène (couple $\text{H}_3\text{O}^+ / \text{H}_2(\text{g})$) : $E = 0,030 \log \left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{P(\text{H}_2)} \right)$

car : $E^0(\text{H}_3\text{O}^+ / \text{H}_2(\text{g})) = 0 \text{ V}$

b) Électrodes de deuxième espèce

Une telle électrode est constituée d'un métal M en contact avec un composé ionique peu soluble contenant l'un de ses ions formant ainsi la demi-pile $M_x A_y (\text{s}) / M$.

• L'électrode (ou demi-pile) au calomel est la plus connue (Schéma 18) ; elle met en jeu le couple $\text{Hg}_2\text{Cl}_2 (\text{s}) / \text{Hg} (\text{l})$:



Le calomel Hg_2Cl_2 étant solide et le mercure Hg liquide pur, la formule de Nernst relative à cette électrode s'écrit :

$$E_{\text{cal}} = E(\text{Hg}_2\text{Cl}_2 / \text{Hg}) = E^0(\text{Hg}_2\text{Cl}_2 / \text{Hg}) + 0,030 \log \left(\frac{1}{[\text{Cl}^-]^2} \right)$$

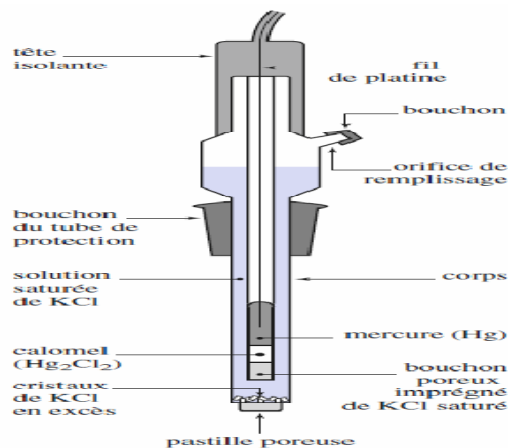


Schéma 18 : Schéma d'une électrode au calomel.

Si la concentration en ions chlorure est constante, alors $E(\text{Hg}_2\text{Cl}_2 / \text{Hg}) = \text{cte}$, ce qui explique l'utilisation de cette électrode comme électrode de référence secondaire.

À 25 °C : $E_{\text{cal}} = 0,337 \text{ V}$ si $[\text{Cl}^-] = 0,1 \text{ mol. L}^{-1}$

$E_{\text{cal}} = 0,283 \text{ V}$ si $[\text{Cl}^-] = 1 \text{ mol. L}^{-1}$

$E_{\text{cal}} = 0,244 \text{ V}$ si $[\text{Cl}^-]$ est fixée par une solution saturée de chlorure de potassium.

- L'électrode « au chlorure d'argent », qui fait intervenir le couple AgCl (s) / Ag (s) est également utilisée comme électrode de référence secondaire, en particulier dans les sondes de pH combinées.
- L'électrode de référence mettant en jeu le couple $\text{Hg}_2\text{SO}_4 \text{ (s) / Hg (l)}$ est aussi utilisée.

c) Électrode de troisième espèce

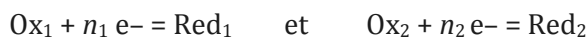
Une telle électrode est constituée d'un métal inerte, généralement le platine, plongeant dans une solution contenant les espèces Ox et Red du couple.

C'est le cas d'un fil de platine plongeant dans une solution contenant des ions fer (II) Fe^{2+} et fer (III) Fe^{3+} ou dans une solution contenant des ions permanganate MnO_4^- et manganèse (II) Mn^{2+} .

V.4 Prédiction des réactions d'oxydoréduction

1) Évolution d'un système

Soit un couple $\text{Ox}_1 / \text{Red}_1$, de potentiel d'oxydoréduction E_1 , et un couple $\text{Ox}_2 / \text{Red}_2$, de potentiel d'oxydoréduction E_2 :



À l'aide de ces deux couples, réalisons une pile et mesurons sa f.é.m. ; soit $\mathcal{E} = E_2 - E_1$ la valeur mesurée.

Suivant les valeurs respectives de E_1 et E_2 , trois cas se présentent :

- $\mathcal{E} > 0$, soit $E_2 > E_1$

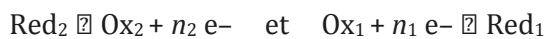
Lorsque l'on ferme le circuit, il y a transfert d'électrons de l'électrode Red_1 vers l'électrode Ox_2 (Schéma 19) : le réducteur Red_1 est oxydé alors que l'oxydant Ox_2 est réduit :



d'où le bilan (Schéma 21) : $n_1 \text{ Ox}_2 + n_2 \text{ Red}_1 \rightarrow n_1 \text{ Red}_2 + n_2 \text{ Ox}_1$

- $\mathcal{E} < 0$, soit $E_2 < E_1$

Il y a alors transfert d'électrons de l'électrode Ox_2 vers l'électrode Red_1 (Schéma 20) : le réducteur Red_2 est oxydé alors que l'oxydant Ox_1 est réduit :



d'où le bilan inverse (Schéma 22) : $n_2 \text{ Ox}_1 + n_1 \text{ Red}_2 \rightarrow n_2 \text{ Red}_1 + n_1 \text{ Ox}_2$

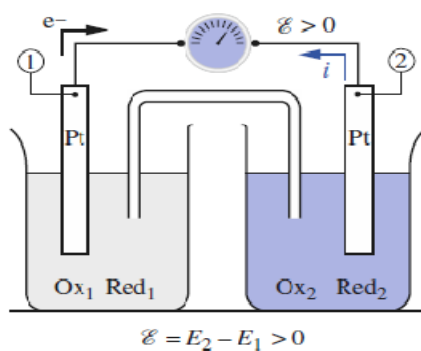


Schéma 19: Lorsque $E_2 > E_1$, il y a transfert d'électrons de l'électrode 1 vers l'électrode 2.

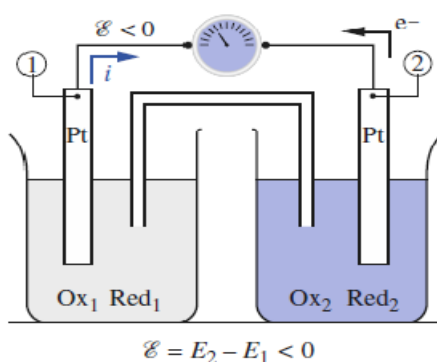


Schéma 20 : Lorsque $E_2 < E_1$, il y a transfert d'électrons de l'électrode 2 vers l'électrode 1.

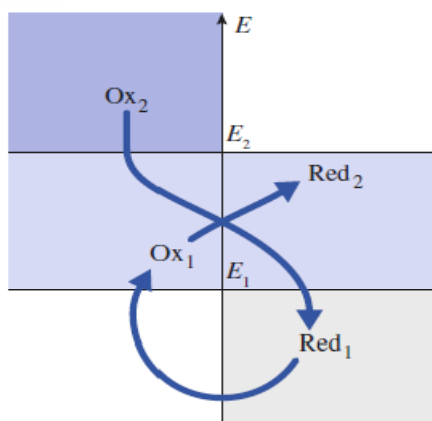
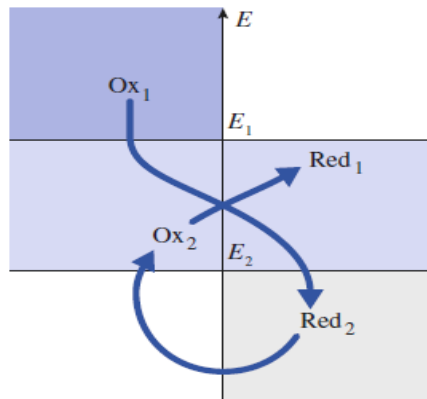


Schéma 21: $E_2 > E_1$: Ox_2 oxyde spontanément Red_1 .


 Schéma 22: $E_1 > E_2$: Ox_1 oxyde spontanément Red_2 .

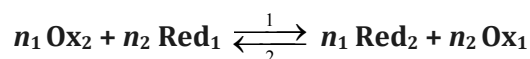
La réaction *spontanée* qui se produit est la réaction de l'oxydant le plus fort, correspondant au potentiel d'oxydoréduction le plus élevé, avec le réducteur le plus fort, correspondant au potentiel d'oxydoréduction le plus faible.

La réaction se poursuit tant que les deux potentiels sont différents ou que l'un des réactifs, introduit en défaut, n'a pas été entièrement consommé.

■ $\mathcal{E} = 0$, soit $E_1 = E_2$

La f.é.m. de la pile est nulle, aucun courant ne circule, aucun transfert d'électrons n'a lieu : aucune réaction rédox ne se produit ; le système est en équilibre et $E = E_1 = E_2$ est le **potentiel rédox commun à tous les couples présents en solution**. En conclusion :

Soit un couple Ox_1 / Red_1 , de potentiel d'oxydoréduction E_1 , et un couple Ox_2 / Red_2 , de potentiel d'oxydoréduction E_2 , susceptibles de réagir selon l'équation :



- si $E_2 > E_1$, la réaction a lieu dans le sens 1 ou sens direct.
- si $E_2 < E_1$, la réaction a lieu dans le sens 2 ou sens inverse.
- si $E_2 = E_1$, le système est en équilibre et n'évolue pas.

Ces résultats, obtenus lorsque les systèmes Ox_1 / Red_1 et Ox_2 / Red_2 sont séparés, sont applicables lorsque les deux systèmes sont en contact dans une même solution, le transfert d'électrons ayant alors lieu directement entre les espèces oxydantes et réductrices.

Dans un système en équilibre, tous les couples Ox / Red présents ont le même potentiel d'oxydoréduction E .

2) Étude quantitative de l'évolution d'un système : constante d'équilibre

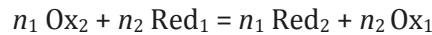
Soit un couple Ox_1 / Red_1 tel que: $Ox_1 + n_1 e^- = Red_1$

avec:
$$E_1 = E_1^0 + \frac{0,060}{n_1} \log \left(\frac{a(Ox_1)}{a(Red_1)} \right)$$

et un couple Ox_2 / Red_2 tel que: $Ox_2 + n_2 e^- = Red_2$

avec:
$$E_2 = E_2^0 + \frac{0,060}{n_2} \log \left(\frac{a(Ox_2)}{a(Red_2)} \right)$$

Considérons la réaction de l'oxydant Ox_2 avec le réducteur Red_1 ; cette réaction a pour équation :



et pour constante :

$$K^0 = \frac{(a(Red_2)_{\text{éq}})^{n_1} \cdot (a(Ox_1)_{\text{éq}})^{n_2}}{(a(Ox_2)_{\text{éq}})^{n_1} \cdot (a(Red_1)_{\text{éq}})^{n_2}}$$

l'indice « éq » précisant que le système est en équilibre.

Relions K^0 aux potentiels rédox standard. À l'équilibre, tous les couples ont le même potentiel d'oxydoréduction, $E_{\text{éq}}$:

$$E_{\text{éq}} = E_{1\text{éq}} = E_{2\text{éq}}$$

d'où :

$$E_2^0 + \frac{0,060}{n_2} \log \left(\frac{a(Ox_2)_{\text{éq}}}{a(Red_2)_{\text{éq}}} \right) = E_1^0 + \frac{0,060}{n_1} \log \left(\frac{a(Ox_1)_{\text{éq}}}{a(Red_1)_{\text{éq}}} \right)$$

soit, en multipliant chaque membre par $n_1 n_2$:

$$n_1 n_2 E_2^0 + 0,060 \log \left(\frac{(a(Ox_2)_{\text{éq}})^{n_1}}{(a(Red_2)_{\text{éq}})^{n_1}} \right) = n_1 n_2 E_1^0 + 0,060 \log \left(\frac{(a(Ox_1)_{\text{éq}})^{n_2}}{(a(Red_1)_{\text{éq}})^{n_2}} \right)$$

d'où :

$$n_1 n_2 (E_2^0 - E_1^0) = 0,060 \left(\log \left(\frac{(a(Ox_1)_{\text{éq}})^{n_2}}{(a(Red_1)_{\text{éq}})^{n_2}} \right) - \log \left(\frac{(a(Ox_2)_{\text{éq}})^{n_1}}{(a(Red_2)_{\text{éq}})^{n_1}} \right) \right)$$

$$n_1 n_2 (E_2^0 - E_1^0) = 0,060 \log \left(\frac{(a(Red_2)_{\text{éq}})^{n_1} \cdot (a(Ox_1)_{\text{éq}})^{n_2}}{(a(Ox_2)_{\text{éq}})^{n_1} \cdot (a(Red_1)_{\text{éq}})^{n_2}} \right)$$

$$n_1 n_2 (E_2^0 - E_1^0) = 0,060 \log K^0$$

soit :

d'où :

$$\log K^0 = \frac{n_1 n_2 (E_2^0 - E_1^0)}{0,060}$$

et :

$$K^0 = 10^{\frac{n_1 n_2 (E_2^0 - E_1^0)}{0,060}}$$

Pour $n_1 n_2 = 1$ (valeur la plus faible possible pour ce produit), on obtient :

- pour $(E_2^0 - E_1^0) = 0,25 \text{ V}$, $K^0 = 1,5 \cdot 10^4$
- pour $(E_2^0 - E_1^0) = -0,25 \text{ V}$, $K^0 = 6,8 \cdot 10^{-5}$

Soit un système ne contenant initialement que l'oxydant Ox2 et le réducteur Red1

(*) :

- Si $(E_2^0 - E_1^0) > 0,25 \text{ V}$, $K^0 > 10^4$: la réaction est quantitative ou quasi totale.
- Si $(E_2^0 - E_1^0) < 0,25 \text{ V}$, $K^0 < 10^{-4}$: le système n'évolue pratiquement pas.
- Si $-0,25 \text{ V} < (E_2^0 - E_1^0) < 0,25 \text{ V}$: il y a réaction, mais elle n'est pas quantitative.

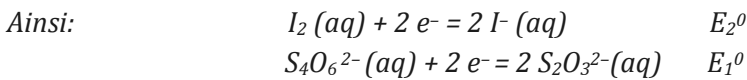
Remarque 1:

(*) Pour connaître le sens d'évolution spontanée du système, il faut connaître les valeurs de E_1 et E_2 . Pour calculer la constante de la réaction qui se produit, il faut connaître les valeurs de E_1^0 et E_2^0 .

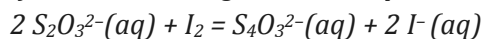
Remarque 2 :

Le produit $n_1 n_2$ figurant dans l'expression de la constante résulte de la combinaison des deux demi-équations électroniques mettant en jeu l'une n_1 électrons, l'autre n_2 électrons. En fait, ce produit correspond **au plus petit commun multiple de n_1 et n_2** ; il est donc nécessaire, pour déterminer K^0 , de déterminer n_1 et n_2 , d'écrire l'équation de la réaction considérée et d'en déduire le p.p.c.m. de n_1 et n_2 avant d'appliquer la relation :

$$K^0 = 10^{\frac{n_1 n_2 (E_2^0 - E_1^0)}{0,060}}$$



La réaction mise en jeu dans un titrage iodométrique s'écrit :



Elle ne met en jeu que deux électrons alors que $n_1 \cdot n_2 = 4$, d'où : $K^0 = 10^{\frac{2(E_2^0 - E_1^0)}{0,06}}$

La comparaison des valeurs de E_1^0 et E_2^0 permet de savoir si la réaction est quantitative ou non.

Cependant, seule l'expérience permet de savoir si la réaction se produit ou non, de nombreuses réactions d'oxydoréduction étant très lentes.

Ainsi l'oxydation de l'eau (couple O_2 / H_2O) par les ions permanganate (couple MnO_4^- / Mn^{2+}) ($\Delta E^0 = 0,28 \text{ V}$) est une réaction quantitative mais très lente, ce qui explique l'existence de solutions aqueuses de permanganate de potassium. Toutefois, leur concentration doit être vérifiée avant tout emploi pour un titrage.

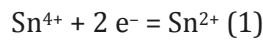
Application :

On mélange $V_1 = 10 \text{ mL}$ de solution de chlorure d'étain (II) à $C_1 = 0,1 \text{ mol. L}^{-1}$ et $V_2 = 10 \text{ mL}$ de solution de chlorure de fer (III) à $C_2 = 0,1 \text{ mol. L}^{-1}$. Quelle est la composition finale du système ? En déduire le potentiel rédox des couples en solution.

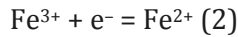
Données : $E^0(Sn^{4+} / Sn^{2+}) = E_1^0 = 0,15 \text{ V}$; $E^0(Fe^{3+} / Fe^{2+}) = E_2^0 = 0,77 \text{ V}$.

Corrigé :

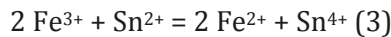
Les demi-équations électroniques qui interviennent sont :



et :



Vu les valeurs de E^0_1 et E^0_2 , les ions Sn^{2+} sont oxydés par les ions Fe^{3+} selon l'équation :



La constante d'équilibre de cette réaction se détermine en utilisant la relation précédemment établie ci-dessus avec $n_1 = 2$, $n_2 = 1$, soit :

$$K^0 = 10^{\frac{n_1 n_2 (E^0_2 - E^0_1)}{0,060}} = 4,6 \cdot 10^{20}$$

En tenant compte de la dilution, le bilan s'écrit :

	2 Fe ³⁺	+	Sn ²⁺	=	2 Fe ²⁺	+	Sn ⁴⁺
c. apportées	0,05		0,05		0		0
(mol. L ⁻¹)							
c. à l'équilibre	0,05 - 2 x _V		0,05 - x _V		2 x _V		x _V
(mol. L ⁻¹)							

La réaction est *quantitative*, donc :

$$x_V \approx x_V(\text{max}) = \frac{0,050}{2} = 0,025 \text{ mol. L}^{-1}$$

$$K^0 = \frac{[\text{Fe}^{2+}]^2 \cdot [\text{Sn}^{4+}]}{[\text{Fe}^{3+}]^2 \cdot [\text{Sn}^{2+}]}$$

d'où :

$$[\text{Fe}^{3+}] = \left(\frac{[\text{Fe}^{2+}]^2 \cdot [\text{Sn}^{4+}]}{K^0 \cdot [\text{Sn}^{2+}]} \right)^{1/2}$$

[Sn²⁺] = [Sn⁴⁺] = 0,025 mol.L⁻¹;

[Fe²⁺] = 0,05 mol. L⁻¹ et [Fe³⁺] = 2,3 · 10⁻¹² mol. L⁻¹.

Le potentiel rédox des couples en solution $E_{\text{éq}}$ se détermine à partir de l'un ou l'autre des deux couples :

$$E_{\text{éq}} = 0,77 + 0,060 \log \left(\frac{[\text{Fe}^{3+}]_{\text{éq}}}{[\text{Fe}^{2+}]_{\text{éq}}} \right)$$

$$E_{\text{éq}} = 0,15 + 0,030 \log \left(\frac{[\text{Sn}^{4+}]_{\text{éq}}}{[\text{Sn}^{2+}]_{\text{éq}}} \right)$$

soit : **$E_{\text{éq}} = 0,15 \text{ V}$**

3) Détermination de $E^0(\text{Ox/Red})$

Il est souvent intéressant de déterminer le potentiel standard d'un couple rédox à partir d'autres potentiels rédox standard connus. Une méthode utilisant l'*enthalpie libre standard* sera exposée en seconde année.

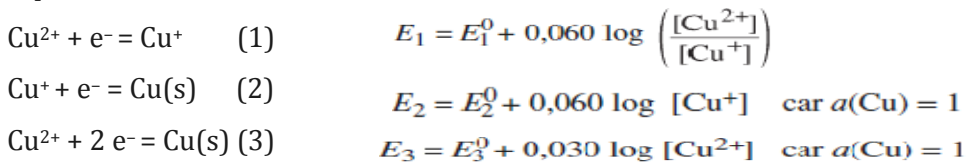
Présentons, sur un exemple, une méthode ne faisant intervenir que la formule de Nernst. Cette méthode fait appel à l'unicité du potentiel des couples présents dans un système à l'équilibre.

Dans un système rédox à l'équilibre, tous les couples Ox/Red présents ont la même valeur de potentiel E .

Illustrons cette méthode avec les degrés 0, I et II du cuivre.

Les tables donnent $E^0_1(\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}^+) = 0,16 \text{ V}$ et $E^0_2(\text{Cu}^+ / \text{Cu}) = 0,52 \text{ V}$; en déduire $E^0_3(\text{Cu}^{2+} / \text{Cu})$.

Considérons un système contenant les espèces Cu, Cu^+ et Cu^{2+} . Écrivons les demi-équations électroniques et les formules de Nernst relatives aux trois couples auxquels participent ces espèces :



L'unicité du potentiel des couples présents dans le système en équilibre, dans lequel coexistent les trois espèces, en équilibre impose :

$$E_1 = E_2 = E_3, \text{ c'est-à-dire } E_3 = E_1 \text{ et } E_3 = E_2$$

Afin d'éliminer les concentrations des diverses espèces, utilisons la relation :

$$2 E_3 = E_1 + E_2$$

soit :

$$2 E_3^0 + 2 \times 0,03 \log [\text{Cu}^{2+}] = E_2^0 + 0,06 \log [\text{Cu}^+] + E_1^0 + 0,06 \log \left(\frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Cu}^+]} \right)$$

Les termes dont on prend le logarithme s'annulant deux à deux, il vient :

$$2 E_3^0 = E_1^0 + E_2^0$$

$$\text{soit : } E_3^0 = \frac{E_1^0 + E_2^0}{2} = 0,34 \text{ V}$$

relation de type *barycentrique*.

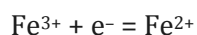
Plus généralement, le potentiel standard du couple Z/ X peut être calculé à partir des potentiels standard des couples Z/ Y et Y/X(*).

4) Domaines de prédominance

a) Définitions

Présentons la notion de *domaine de prédominance* à l'aide de l'exemple du couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$.

Pour ce couple:



et :

$$E = 0,77 + 0,060 \log \left(\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \right)$$

- Si le potentiel des couples est tel que $E > 0,77 \text{ V}$, alors $[\text{Fe}^{3+}] > [\text{Fe}^{2+}]$ et Fe^{3+} est l'espèce prédominante par rapport à Fe^{2+} .
- Inversement, si $E < 0,77 \text{ V}$, alors $[\text{Fe}^{2+}] > [\text{Fe}^{3+}]$ et Fe^{2+} est l'espèce prédominante par rapport à Fe^{3+} (Schéma 23).

L'élément fer ayant la même atomicité (un) dans l'ion fer (II) et dans l'ion fer (III), le potentiel de la frontière (noté E_{front}) séparant les domaines de prédominance ne dépend pas de la concentration totale des espèces considérées.

Nous verrons en seconde année qu'il n'en est pas de même si l'élément considéré n'a pas la même atomicité dans les deux formes oxydées et réduites, comme par exemple $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$ ou $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$.

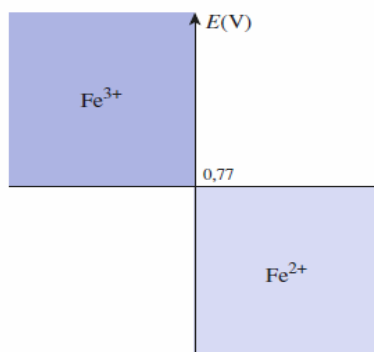
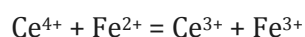


Schéma 23 : Domaines de prédominance des espèces Fe^{3+} et Fe^{2+} .

b) Application aux prévisions des réactions

Soit les couples $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ ($E^0_1 = 1,74 \text{ V}$) et $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ ($E^0_2 = 0,77 \text{ V}$) ; le schéma 24 présente le domaine de prédominance de chaque espèce.

- Ce^{4+} et Fe^{2+} ont des domaines de prédominance disjoints ; ils ne peuvent donc pas coexister en tant qu'espèces majoritaires et réagissent selon la réaction d'équation :



Vu l'écart des potentiels standard ($\Delta E^0 = 0,97 \text{ V}$), cette réaction est totale ; le réactif limitant sera donc entièrement consommé.

• Ce^{3+} et Fe^{3+} ont une partie de leur domaine de prédominance commune et peuvent coexister en solution aqueuse.

Ces résultats sont généraux :

Deux espèces Ox_2 et Red_1 qui ont des domaines de prédominance disjoints ne peuvent pas coexister en tant qu'espèces majoritaires et réagissent selon une réaction de constante d'équilibre K^0 supérieure à 1.

La réaction qui se produit peut être considérée comme totale si l'écart des potentiels standard est suffisant, soit : $\Delta E^0 \geq 0,25 \text{ V}$.

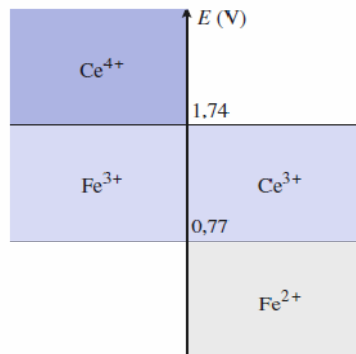


Schéma 24 : Domaines de prédominance pour les couples $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ et $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$.

V.5 Facteurs influençant les réactions d'oxydoréduction

Tout facteur susceptible de modifier l'activité de l'une des espèces intervenant dans la demi-équation rédox d'un couple change la valeur du terme logarithmique dans la relation de Nernst et donc le potentiel rédox du couple considéré. Étudions quelques exemples.

1) Influence de la concentration

Étudions l'influence de la concentration d'une espèce sur le potentiel d'un couple en analysant le fonctionnement d'une *pile de concentration*.

Application :

PILE DE CONCENTRATION

Considérons la pile formée par l'association de deux demi-piles constituées toutes deux d'un fil de cuivre plongeant dans un volume V_i de solution de sulfate de cuivre, l'une à $C_1 = 0,1 \text{ mol. L}^{-1}$ (demi-pile n° 1), l'autre à $C_2 = 0,01 \text{ mol. L}^{-1}$ (demi-pile n° 2) ; une solution de nitrate d'ammonium gélifiée assure la jonction interne entre les deux demi-piles (schéma 25). Le métal cuivre est en excès dans chacune des demi-piles. $E^0(\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$; $V_2 = 2 V_1 = 100 \text{ mL}$.

1) Déterminer les pôles de la pile, les équations des réactions qui se déroulent dans chaque demi-pile et l'équation globale de fonctionnement de la pile.

2) Déterminer les concentrations finales dans chaque béccher lorsque la pile cesse de débiter ainsi que le potentiel de chaque couple à l'équilibre. En déduire la quantité d'électricité qui a traversé le circuit.

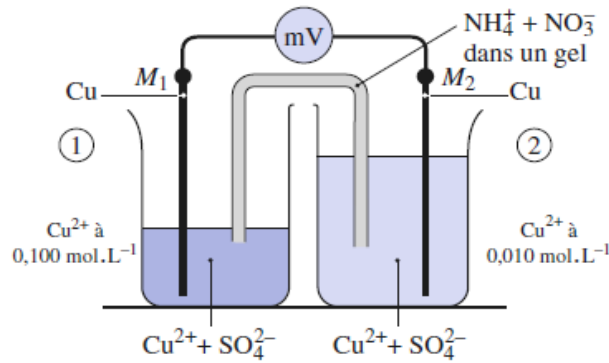


Schéma 25 : Schéma constitutif de la pile.

Corrigé :

1) Dans les deux demi-piles, le couple à considérer est le couple (Cu²⁺ / Cu) : Cu²⁺ + 2 e⁻ = Cu

• Pour l'électrode de cuivre n° 1 :

$$E_1 = 0,34 + 0,030 \log [\text{Cu}^{2+}]_1 = 0,31 \text{ V}$$

• Pour l'électrode de cuivre n° 2 :

$$E_2 = 0,34 + 0,030 \log [\text{Cu}^{2+}]_2 = 0,28 \text{ V}$$

E₁ étant supérieur à E₂, l'électrode M₁ constitue donc le pôle (+) et l'électrode M₂ le pôle (-) de la pile (schéma 26) ; \mathcal{E}_i soit , la f.é.m. de \mathcal{E}_i la pile : = E₁ - E₂ = 0,03 V

Les deux demi-piles mettant en jeu le même couple, elles ne diffèrent que par la concentration des ions cuivre (II) ; c'est la raison pour laquelle une telle pile est appelée *pile de concentration*.

À l'extérieur de la pile, le courant électrique circule du pôle (+) vers le pôle (-), les électrons circulent en sens inverse de l'électrode n° 2 vers l'électrode n° 1.

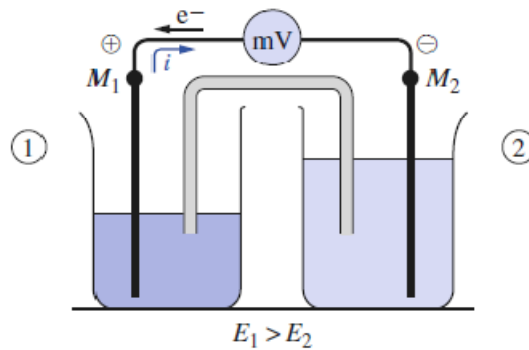


Schéma 26 : Schéma de fonctionnement de la pile.

Les équations des réactions qui se produisent dans les demi-piles sont donc :

- demi-pile n° 2 : Cu(2) → Cu²⁺(2) + 2 e⁻ oxydation
- demi-pile n° 1 : Cu²⁺(1) + 2 e⁻ → Cu(1) réduction

L'équation globale de fonctionnement de la pile s'en déduit: Cu²⁺(1) + Cu(2) → Cu²⁺(2) + Cu(1)

2) Puisque le métal cuivre est en excès, la pile cesse de débiter quand sa f.é.m. s'annule, c'est-à-dire quand le système électrochimique est en équilibre ; alors :

$$E_{1\text{éq}} = E_{2\text{éq}}, \text{ soit } [\text{Cu}^{2+}]_{1\text{éq}} = [\text{Cu}^{2+}]_{2\text{éq}}$$

Le bilan à tout instant s'établit en écrivant que la quantité d'électrons cédés par le réducteur dans le compartiment anodique est égale à celle des électrons captés par l'oxydant dans le compartiment cathodique, soit :

$$\begin{aligned} n_1(\text{Cu}^{2+}) &= n_{01}(\text{Cu}^{2+}) - x = C_1 \cdot V_1 - x \\ n_2(\text{Cu}^{2+}) + n_{02}(\text{Cu}^{2+}) + x &= C_2 \cdot V_2 + x \end{aligned}$$

avec $n(e^-)_{\text{échangé}} = 2x$

À l'équilibre : $E_{1\text{éq}} = E_{2\text{éq}}$, soit : $[\text{Cu}^{2+}]_{1\text{éq}} = [\text{Cu}^{2+}]_{2\text{éq}}$

d'où :

$$\frac{C_1 \cdot V_1 - x_{\text{éq}}}{V_1} = \frac{C_2 \cdot V_2 - x_{\text{éq}}}{V_2}$$

et :

$$x_{\text{éq}} = \frac{V_1 \cdot V_2}{V_1 + V_2} (C_1 - C_2) ; \text{ soit avec } V_2 = 2V_1$$

$$x_{\text{éq}} = \frac{2}{3} V_1 (C_2 - C_1) = \frac{100 \cdot 10^{-3} \times 0.09}{3}$$

soit : $x_{\text{éq}} = 3 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

et : $[\text{Cu}^{2+}]_{1\text{éq}} = [\text{Cu}^{2+}]_{2\text{éq}} = 4 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

d'où : $E_{\text{éq}} = 0,34 + 0,03 \log [\text{Cu}^{2+}]_{\text{éq}} = 0,30 \text{ V}$

Soit Q la quantité d'électricité qui a traversé le circuit :

$$Q = n(e^-)_{\text{échangés}} \cdot F$$

soit : $Q = 2 \cdot x_{\text{éq}} \cdot F = 2 \times 3 \cdot 10^{-3} \times 96,5 \cdot 10^3$

d'où : $Q = 5,8 \cdot 10^2 \text{ C}$

2) Influence du pH

a) Exemple du couple $\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}$

Pour le couple $\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}$, de demi-équation électronique :



la formule de Nernst s'écrit :

$$E = E^0(\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}) + \frac{0,060}{4} \log (P(\text{O}_2) \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]^4), \text{ car } a(\text{H}_2\text{O}) = 1$$

soit, en prenant $P(\text{O}_2) = 1 \text{ bar}$,

$$E = E^0(\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}) - 0,06 \text{ pH} = 1,23 - 0,06 \text{ pH}$$

Le pouvoir oxydant du dioxygène en solution aqueuse diminue lorsque le pH croît (schéma 27).

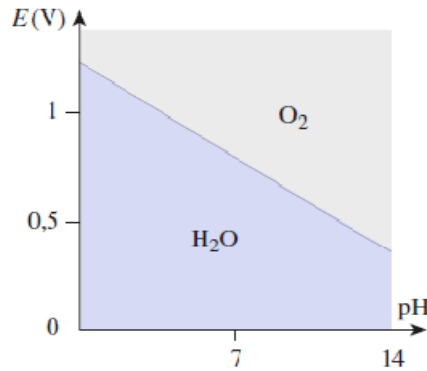
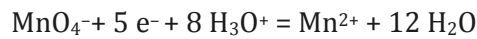


Schéma 27 : Pour le couple O_2 / H_2O , le potentiel dépend du pH.

b) Exemple du couple MnO_4^- / Mn^{2+}

Pour le couple MnO_4^- / Mn^{2+} , de demi-équation électronique :



la formule de Nernst s'écrit :

$$E = E^0(MnO_4^- / Mn^{2+}) + \frac{0,060}{5} \log \left(\frac{[MnO_4^-] \cdot [H_3O^+]^8}{[Mn^{2+}]} \right)$$

Soit :

$$E = E^0(MnO_4^- / Mn^{2+}) - \frac{0,060}{5} \times 8 \text{ pH} + \frac{0,060}{5} \log \left(\frac{[MnO_4^-]}{[Mn^{2+}]} \right)$$

$$E'0 = E^0(MnO_4^- / Mn^{2+}) - \frac{0,060}{5} \times 8 \text{ pH} = E^0(MnO_4^- / Mn^{2+}) - 0,096 \text{ pH}$$

pH est appelé **potentiel standard apparent en fonction du pH** ; il traduit la façon dont varie E en fonction du pH lorsque les activités des espèces réduite et oxydée, autres que $H^+(aq)$ et HO^- , sont égales à l'unité.

Le pouvoir oxydant des ions permanganate diminue lorsque le pH croît.

3) Influence de la complexation et de la précipitation

Considérons un couple Ox/Red en solution pour lequel la formule de Nernst s'écrit :

$$E(Ox / Red) = E^0(Ox / Red) + \frac{0,060}{n} \log \left(\frac{[Ox]}{[Red]} \right)$$

■ Si la concentration de l'espèce oxydante diminue, $E(Ox / Red)$ diminue et le pouvoir oxydant de Ox diminue, alors que le pouvoir réducteur de Red augmente (schéma 28 a). C'est par exemple le cas si l'oxydant participe à des réactions de complexation ou de précipitation.

■ En revanche, si la concentration de l'espèce réductrice diminue, $E(Ox / Red)$ augmente et le pouvoir oxydant de Ox augmente, alors que le pouvoir réducteur de Red diminue (schéma 28 b). C'est encore le cas si le réducteur participe à des réactions de complexation ou de précipitation.

Étudions sur deux exemples l'influence de ces deux types de réactions sur les réactions d'oxydoréduction.

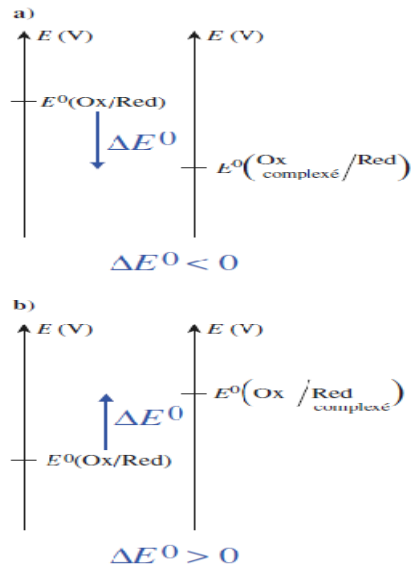


Schéma 28 : Évolution des pouvoirs oxydant et réducteur d'un couple par complexation ou précipitation (a) de l'oxydant ; (b) du réducteur.

Application :

Couples Cu^{2+}/Cu et $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}/\text{Cu}$

On réalise une pile en associant une électrode standard à hydrogène à une demi-pile constituée d'un fil de cuivre plongeant dans un volume $V = 40 \text{ mL}$ d'une solution de sulfate de cuivre (II) à $C = 10^{-2} \text{ mol. L}^{-1}$, à laquelle on ajoute $V' = 10 \text{ mL}$ d'ammoniac à $C' = 0,5 \text{ mol. L}^{-1}$.

On admet qu'il ne se forme que le complexe $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ et que la concentration des ions NH_4^+ est négligeable devant celle de NH_3 .

a) Déterminer la f.é.m. \mathcal{E} de la pile à partir de $E^0(\text{Cu}^{2+} / \text{Cu})$, β_4 , C , V , C' et V' .

b) Calculer $E^0([\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} / \text{Cu})$.

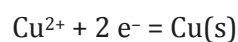
Données : $E^0(\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$; $\log \beta_4([\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}) = 13,2$

Corrigé :

La solution contient, outre les ions HO^- et H_3O^+ , les ions Cu^{2+} , SO_4^{2-} , NH_4^+ et $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ et de l'ammoniac NH_3 . Vu la nature de la pile, sa f.é.m. est égale au potentiel rédox E des couples présents dans la solution, de la demi-pile au cuivre :

$$E = E(\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}) = E([\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} / \text{Cu})$$

a) Considérons le couple $\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}$:



pour lequel :

$$E(\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}) = E^0(\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}) + 0,03 \log [\text{Cu}^{2+}]$$

Pour calculer la concentration de Cu^{2+} , considérons la réaction de complexation et établissons un tableau d'avancement volumique.

Initialement avant réaction :

$$(\text{Cu}^{2+})_0 = \frac{V \cdot C}{V + V'} = 8,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 8,00 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$[\text{NH}_3]_0 = \frac{V' \cdot C'}{V + V'} = 100 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 100 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$$



c. apportées

$$(\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}) \quad 8 \quad 100 \quad 0$$

c. à l'équilibre

$$(\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}) \quad 8 - x_V \quad 100 - 4x_V \quad x_V$$

La constante de formation du complexe étant élevée, $\beta_4 = 1,6 \cdot 10^{13}$, la réaction peut être considérée comme totale ; Cu^{2+} est le réactif limitant, d'où :

$$[[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}] = x_V = 8 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$[\text{NH}_3] = (100 - 4x_V) \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} = 68 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$$

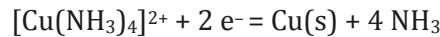
$[\text{Cu}^{2+}]$ est très faible et se calcule en utilisant β_4 :

$$[\text{Cu}^{2+}] = \frac{[[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}]}{\beta_4 \cdot [\text{NH}_3]^4} = 2,4 \cdot 10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{d'où : } E(\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}) = 0,34 + 0,03 \log 2,4 \cdot 10^{-11}$$

$$\text{d'où : } \mathcal{E} = E_{\text{Cu}} - E_{\text{E.S.H.}} = 0,02 \text{ V}$$

b) Considérons à présent le couple $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} / \text{Cu}$:



$$\text{pour lequel : } E([\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} / \text{Cu}) = E^0([\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} / \text{Cu}) + 0,030 \log \left(\frac{[[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}]}{[\text{NH}_3]^4} \right)$$

Les espèces Cu , Cu^{2+} et $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ étant en équilibre dans le système considéré, les couples auxquels elles participent ont le même potentiel :

$$E = E([\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} / \text{Cu}) = E(\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}) \text{ soit :}$$

$$\begin{aligned} E^0([\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} / \text{Cu}) + 0,030 \log \left(\frac{[[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}]}{[\text{NH}_3]^4} \right) \\ = E^0(\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}) + 0,03 \log [\text{Cu}^{2+}] \end{aligned}$$

$$\text{d'où : } E^0([\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} / \text{Cu}) = E^0(\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}) - 0,030 \log \left(\frac{[[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}]}{[\text{NH}_3]^4 [\text{Cu}^{2+}]} \right)$$

$$\text{soit : } E^0([\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} / \text{Cu}) = E^0(\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}) - 0,03 \log \beta_4$$

$$\text{d'où : } E^0([\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} / \text{Cu}) = -0,06 \text{ V}$$

Conclusion : $E^0([\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} / \text{Cu}) < E^0(\text{Cu}^{2+} / \text{Cu})$, la complexation de l'oxydant Cu^{2+} diminue le pouvoir oxydant du cuivre (II) (schéma 29).

Cu ²⁺	0,34	
[Cu (NH ₃) ₄] ²⁺	- 0,06	Cu
		Cu

Schéma 29 : Le potentiel du couple Cu^{II}/Cu⁰ diminue par complexation de Cu²⁺.

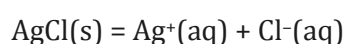
Application :

Couples Ag⁺/Ag et AgCl/Ag

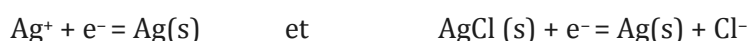
Déterminer le potentiel rédox standard du couple AgCl / Ag, connaissant celui du couple Ag⁺ / Ag et le produit de solubilité de AgCl. $E^0(\text{Ag}^+ / \text{Ag}) = 0,8 \text{ V}$ et $\text{p}K_s(\text{AgCl}) = 9,7$

Corrigé :

Considérons une solution saturée obtenue par dissolution de chlorure d'argent. Plongeons un fil d'argent dans cette solution. Un équilibre s'établit :



La solution contient outre les ions HO⁻ et H₃O⁺, les ions Ag⁺ et Cl⁻ et du chlorure d'argent solide. À l'équilibre, tous les couples ont le même potentiel ; c'est le cas des couples Ag⁺ / Ag et AgCl / Ag correspondant respectivement aux demi-équations électroniques :



pour lesquels les formules de Nernst s'écrivent :

$$\begin{aligned} E(\text{Ag}^+ / \text{Ag}) &= E^0(\text{Ag}^+ / \text{Ag}) + 0,06 \log [\text{Ag}^+] \\ E(\text{AgCl} / \text{Ag}) &= E^0(\text{AgCl} / \text{Ag}) + 0,06 \log (1 / [\text{Cl}^-]) \\ &= E^0(\text{AgCl} / \text{Ag}) - 0,06 \log [\text{Cl}^-] \end{aligned}$$

Les espèces Ag, Ag⁺ et AgCl étant en équilibre dans le système considéré, les couples auxquels elles participent ont le même potentiel :

$$E(\text{AgCl} / \text{Ag}) = E(\text{Ag}^+ / \text{Ag})$$

$$\text{soit :} \quad E^0(\text{AgCl} / \text{Ag}) - 0,06 \log [\text{Cl}^-] = E^0(\text{Ag}^+ / \text{Ag}) + 0,060 \log [\text{Ag}^+]$$

$$\text{d'où :} \quad E^0(\text{AgCl} / \text{Ag}) = E^0(\text{Ag}^+ / \text{Ag}) + 0,06 \log [\text{Ag}^+] + 0,06 \log [\text{Cl}^-]$$

$$\text{soit :} \quad E^0(\text{AgCl} / \text{Ag}) = E^0(\text{Ag}^+ / \text{Ag}) + 0,06 \log ([\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-])$$

$$\text{c'est-à-dire :} \quad E^0(\text{AgCl} / \text{Ag}) = E^0(\text{Ag}^+ / \text{Ag}) - 0,06 \text{ p}K_s$$

$$\text{soit :} \quad \mathbf{E^0(\text{AgCl} / \text{Ag}) = 0,22 \text{ V}}$$

Conclusion :

$E^0(\text{AgCl} / \text{Ag}) < E^0(\text{Ag}^+ / \text{Ag})$, la précipitation des ions argent (I) abaisse leur pouvoir oxydant.

V.6 Titrage d'oxydoréduction

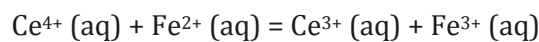
1) Étude de la réaction de titrage du Fer(II) avec Ce(IV)

Le titrage met en jeu les couples $\text{Ce}^{4+} / \text{Ce}^{3+}$ et $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$. Les solutions de cérium (IV) Ce^{4+} sont jaune vif, celles de cérium (III) Ce^{3+} et fer (II) sont quasi incolores alors que les solutions de fer (III) sont légèrement orangées.

Les demi-équations électroniques correspondantes sont :



Ces deux couples réagissent selon une réaction **unique** d'équation :



La constante d'équilibre K^0 de cette réaction se calcule en appliquant la relation :

$$K^0 = 10^{\frac{(E_2^0 - E_1^0)}{0,060}} = 4,6 \cdot 10^{15}$$

La réaction peut donc être considérée comme **quantitative** (ou totale).

Si on laisse tomber quelques gouttes de solution jaune vif d'ions cérium (IV) Ce^{4+} dans une solution d'ion fer (II), la décoloration est immédiate. Les ions fer (III)

Fe^{3+} alors formés peuvent donc facilement être mis en évidence (*schéma 30*). La réaction mise en jeu est donc **rapide**.

La réaction considérée possède les caractéristiques nécessaires pour être utilisée dans un titrage :

Pour être utilisée dans un titrage, une réaction doit être *unique, quantitative et rapide*.

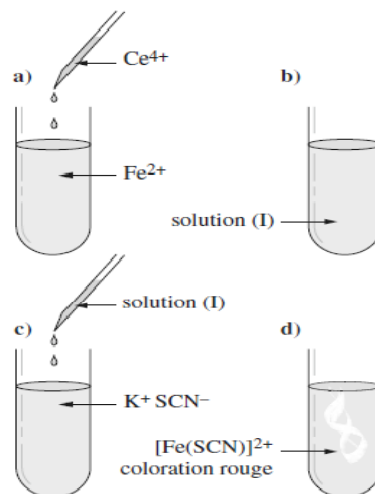


Schéma 30 : Les ions Fe^{3+} formés par action des ions Ce^{4+} sur les ions Fe^{2+} donnent un complexe rouge avec les ions thiocyanate SCN^- .

D'un point de vue pratique, il est nécessaire, lors d'un titrage, de pouvoir repérer la fin du titrage c'est-à-dire de déterminer **l'équivalence du titrage**.

Si l'un des réactifs ou des produits est nettement coloré, le repérage est aisé. Dans les autres cas, tel que celui étudié ici, d'autres méthodes doivent être employées :

- le suivi potentiométrique ;
- l'utilisation d'indicateurs colorés d'oxydoréduction.

2) Suivi potentiométrique de la réaction de titrage

La méthode consiste à suivre, au cours du titrage, l'évolution de la force \mathcal{E} électromotrice d'une pile constituée de deux demi-piles (schéma 31) :

- l'une est une demi-pile de référence, ici une demi-pile (ou électrode) au calomel ;
- l'autre est la demi-pile constituée par une électrode de platine plongeant dans une solution contenant les couples $\text{Ce}^{4+} / \text{Ce}^{3+}$ et $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$.

$$\mathcal{E} = E_{\text{platine}} - E_{\text{réf}}$$

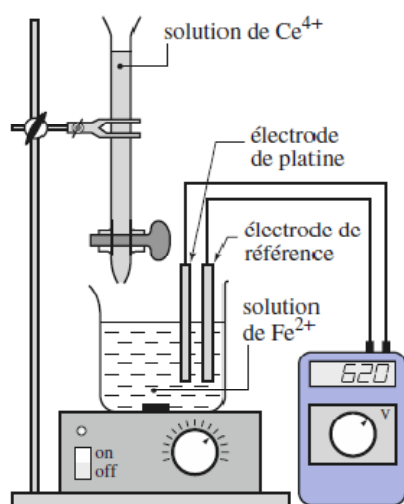


Schéma 31 : Dispositif utilisé pour le titrage des ions Fe^{2+} par les ions Ce^{4+} .

Pour l'étude expérimentale de ce titrage, nous avons suivi le titrage de $V_1 = 20 \text{ mL}$ de solution de sulfate de fer (II) de concentration initiale en ions Fe^{2+} , $C_1 = 0,05 \text{ mol. L}^{-1}$ par une solution de sulfate de cérium (IV) de concentration initiale en ions Ce^{4+} , $C_2 = 0,05 \text{ mol. L}^{-1}$. Afin d'éviter toute précipitation d'hydroxydes métalliques, les solutions ont été acidifiées par de l'acide sulfurique H_2SO_4 .

Les mesures \mathcal{E} de effectuées permettent de tracer le graphe (figure 1) :

$$E_{\text{platine}} = \mathcal{E} + E_{\text{réf}} = f(V_{\text{Ce}^{4+}}) = f(V_2)$$

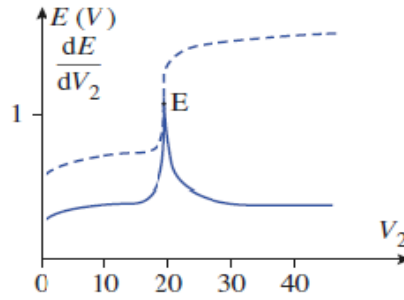


Figure1 : Tracé expérimental de : $E_{Pt} = f(V_2)$ en pointillés. Le graphe $\frac{dE}{dV_2}$ tracé (en trait plein) à l'aide d'un ordinateur permet de déterminer V_{E2} .

À l'équivalence d'un titrage, les réactifs ont été mélangés en proportions stoechiométriques.

Dans le cas présent à l'équivalence :

$$n_0(\text{Fe}^{2+}) = n_E(\text{Ce}^{4+})$$

où n_E désigne la quantité d'ions cérium (IV) introduits jusqu'à l'équivalence.

Alors :

$$C_1 \cdot V_1 = C_2 \cdot V_{2E}$$

Comme le laissent prévoir les concentrations initiales : $V_{2E} = 20 \text{ mL}$.

Nous constatons qu'à l'équivalence le potentiel de l'électrode de mesure croît brutalement ; cette brusque variation peut être utilisée pour repérer l'équivalence du titrage.

Ce résultat est général :

Lors du suivi d'un titrage par potentiométrie, le potentiel de l'électrode de mesure subit une brusque variation au voisinage de l'équivalence.

L'équivalence correspondant, comme pour les titrages suivis par pH-métrie, à un point d'inflexion, elle peut être déterminée en traçant le graphe $\frac{dE}{dV_2}$ et en repérant l'extremum de cette fonction. L'utilisation d'un logiciel de tracé de graphes facilite cette étude. (*)

Remarque :

(*) Il est vivement déconseillé d'utiliser la méthode des tangentes pour déterminer le point d'équivalence E ; en effet la courbe $E = f(V_2)$ n'est généralement pas symétrique par rapport à ce point.

3) Étude théorique de $E = f(x)$

Afin de comparer diverses courbes de titrage, il est intéressant de tracer, non pas $E = f(V_2)$, mais $E = f(x)$ en posant :

$$x = \frac{V_2}{V_{E2}}$$

Soit :

$$x = \frac{V_2 \cdot C_2}{V_{2E} \cdot C_2} = \frac{V_2 \cdot C_2}{V_1 \cdot C_1}$$

À l'équivalence, $x = 1$.

Quatre cas sont à envisager : $x = 0$; $0 < x < 1$; $x = 1$; $x > 1$.

■ $V_2 = 0$, soit $x = 0$

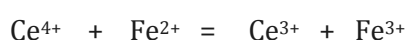
En toute rigueur, si la solution ne contenait que des ions Fe^{2+} , le potentiel rédox des couples en solution ne pourrait être déterminé en appliquant la relation de Nernst au couple $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$. En fait, la solution contient des traces d'ions Fe^{3+} , résultant de l'oxydation des ions Fe^{2+} par le dioxygène dissous dans la solution ; aussi le potentiel du couple $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$ peut-il être mesuré, mais dépend de la « fraîcheur » de la solution dosée.

■ Avant l'équivalence : $0 < V_2 < V_{2E}$, soit $0 < x < 1$

À tout instant, lors du titrage, la stoechiométrie de la réaction impose :

$$n(\text{Ce}^{3+}) = n(\text{Fe}^{3+}) \text{ soit } [\text{Ce}^{3+}] = [\text{Fe}^{3+}]$$

d'où le bilan :



quantités introduites C_2V_2 C_1V_1 0 0

quantités à l'équilibre ε $C_1V_1 - C_2V_2$ C_2V_2 C_2V_2

Le potentiel E des couples en solution se détermine, à tout instant du titrage, en appliquant la formule de Nernst à l'un quelconque des deux couples. Avant l'équivalence, il est plus facile d'exprimer les quantités $n(\text{Fe}^{3+})$ et $n(\text{Fe}^{2+})$;

d'où :

$$E = E_1^0 + 0,060 \log \left(\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \right)$$

soit ici :

$$E = E_1^0 + 0,060 \log \left(\frac{C_2 \cdot V_2}{C_1 \cdot V_1 - C_2 \cdot V_2} \right)$$

En divisant chacun des termes sous le log par $C_1 \cdot V_1$, il vient, en utilisant la relation :

$$E = E_1^0 + 0,060 \log \left(\frac{x}{1-x} \right)$$

Remarque

À la demi-équivalence, $x = 0,5$; $E = E_1^0$. La lecture de la valeur de E pour $V = V_E / 2$ permet de connaître $E^0 (\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})$ (figure 2).

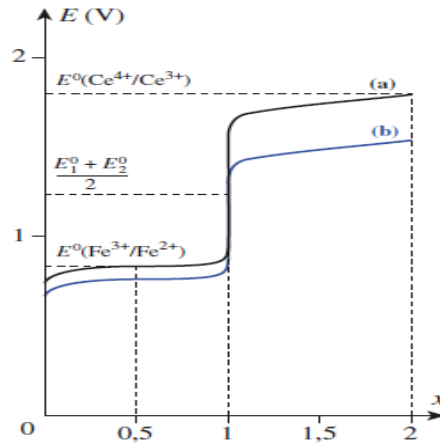


Figure 2 : Tracé $E = f(x)$ pour le titrage des ions Fe^{2+} par les ions Ce^{4+} : a) tracé théorique ; b) tracé expérimental.

■ À l'équivalence : $V_2 = V_{2E}$, soit $x = 1$

À l'équivalence, les ions Ce^{4+} et Fe^{2+} ont été mélangés en égale quantité, d'où :

$$n_E(\text{Ce}^{4+}) + n_E(\text{Ce}^{3+}) = n_E(\text{Fe}^{2+}) + n_E(\text{Fe}^{3+})$$

d'où, en tenant compte de l'équivalence :

$$n_E(\text{Ce}^{4+}) = n_E(\text{Fe}^{2+}) \text{ soit } [\text{Ce}^{4+}]_E = [\text{Fe}^{2+}]_E$$

À l'équivalence :

$$E_E = E_1^0 + 0,060 \log \left(\frac{[\text{Fe}^{3+}]_E}{[\text{Fe}^{2+}]_E} \right)$$

$$E_E = E_2^0 + 0,060 \log \left(\frac{[\text{Ce}^{4+}]_E}{[\text{Ce}^{3+}]_E} \right)$$

et :

$$2 E_E = E_1^0 + E_2^0 + 0,060 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]_E [\text{Ce}^{4+}]_E}{[\text{Fe}^{2+}]_E [\text{Ce}^{3+}]_E}$$

d'où :

soit, en tenant compte des deux relations précédentes :

$$E_E = \frac{1}{2} (E_1^0 + E_2^0) = 1,26 \text{ V}$$

Remarque :

Attention : tout potentiel à l'équivalence E_E n'est pas nécessairement égal à la demi-somme des potentiels redox standard. Sa valeur dépend de la nature des couples considérés, du nombre d'électrons échangés et éventuellement du pH de la solution

■ Après l'équivalence : $V_2 > V_E$, soit $x > 1$

Fe^{2+} n'existe plus qu'à l'état de traces, aussi est-il plus facile d'exprimer E en appliquant la relation de Nernst au couple $\text{Ce}^{4+} / \text{Ce}^{3+}$:

$$[\text{Ce}^{3+}] = \frac{C_2 \cdot V_{2E}}{V_2 + V_1} \quad \text{et} \quad [\text{Ce}^{4+}] = \frac{C_2 \cdot V_2 - C_2 \cdot V_{2E}}{V_2 + V_1}$$

$$\text{d'où : } E = E_2^0 + 0,060 \log \frac{C_2 \cdot V_2 - C_2 \cdot V_{2E}}{C_2 \cdot V_{2E}}$$

$$\text{soit : } E = E_2^0 + 0,060 \log (x - 1)$$

Il est alors possible de tracer $E = f(x)$ (figure 2).

Remarque :

- Pour $x = 2$, $E = E_2^0$. La lecture de la valeur de E pour $V = 2 V_E$ permet de connaître $E^0(\text{Ce}^{4+} / \text{Ce}^{3+})$ (cf. figure 2).
- Aux voisinages de $x = 0,5$ et de $x = 2$, E varie peu ; les solutions correspondantes constituent des **solutions tampons d'oxydoréduction**.
- Pour établir rapidement les diverses équations, il peut être intéressant d'établir le tableau suivant :

	Ce ⁴⁺	+	Fe ²⁺	=	Ce ³⁺	+	Fe ³⁺
quantités introduites	C ₂ V ₂		C ₁ V ₁		0		0
quantités à l'équilibre :							
– avant l'équivalence	ε		C ₁ V ₁ – C ₂ V ₂		C ₂ V ₂		C ₂ V ₂
– à l'équivalence	ε'		ε'		C ₂ V _{2E}		C ₂ V _{2E}
– après l'équivalence	C ₂ V ₂ – C ₁ V ₁		ε''		C ₂ V _{2E}		C ₂ V _{2E}

4) Comparaison avec l'expérience

Superposons, au graphe théorique $E = f(x)$, le graphe obtenu à partir des mesures du potentiel des couples en solution (figure 2). Nous constatons que les deux graphes ont même allure, mais ne sont pas confondus. Justifions ces écarts.

Le milieu, fortement acidifié à l'acide sulfurique, contient des ions sulfate. Aussi se forme-t-il des complexes, en particulier avec les ions Fe³⁺ et Ce⁴⁺ : [Fe(SO₄)₂]⁻ et [Ce(SO₄)]²⁺. Comme nous l'avons vu au paragraphe 3, la complexation de l'espèce oxydante abaisse le potentiel du couple considéré : dans un milieu où [SO₄²⁻] = 1 mol.L⁻¹, $E^0(\text{Ce(IV)} / \text{Ce(III)}) = 1,44 \text{ V}$ et $E^0(\text{Fe(III)} / \text{Fe(II)}) = 0,68 \text{ V}$. Alors $E_E \approx 1,06 \text{ V}$.

5) Utilisation d'indicateur coloré rédox

À l'équivalence, nous constatons un brusque saut de potentiel ; tout couple rédox dont les espèces Ox et Red ont des teintes différentes et dont le potentiel redox standard se situe au voisinage de E_E peut être utilisé comme *indicateur de fin de titrage*. C'est le cas des complexes de l'orthophénanthroline avec les ions Fe²⁺ et Fe³⁺ (schéma 32).

Quelques gouttes d'orthophénanthroline introduites initialement dans le bécher y font apparaître une coloration rouge orangé qui y persiste jusqu'à l'équivalence. À l'équivalence, il y a virage au bleu, couleur de $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{3+}$, puis au vert par superposition de la teinte bleue du complexe et la teinte jaune de Ce^{4+} qui est alors en excès.

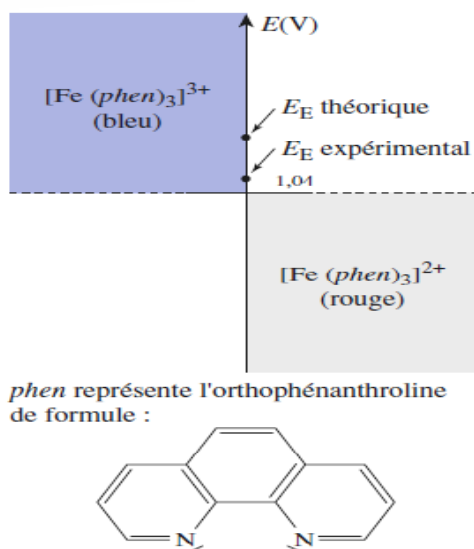


Schéma 32 : L'orthophénanthroline peut être utilisée comme indicateur de fin de réaction pour le titrage des ions Fe^{2+} par les ions Ce^{4+} .

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] P.-L. Fabre, *Chimie des solutions*, Editeur : Ellipses Marketing, Collection Technosup, **2010**.
- [2] J. Mesplède, J.L. Queyrel, *Précis de chimie des solutions aqueuses*, Bréal, **1985**.
- [3] R. Chang, *Chimie des solutions*, 3^{éd.}, Éditions Chenelière/McGraw, **2009**.
- [4] G. Charlot, *Réactions chimiques en solution aqueuses, l'analyse qualitative minérale*, Masson, **1969**.
- [5] D. Bauer, R. Rosset, *Chimie analytique générale*, tome 3, Masson, **1982**.
- [6] E. Flamand, J.-L. Allard, *Chimie des solutions*, 2^{ème} éd., Mont-Royal, Éd. Modulo, **2003**.
- [7] M. Roche, J. Desbarre, C. Colin, A. Jardy, D. Bauer, *Chimie des solutions*, Tec et Doc Lavoisier, **1990**.
- [8] G. Charlot, *Cours de Chimie Analytique, Solutions aqueuses et non aqueuses*, tome 1, Masson, **1978**.
- [9] J.C. Kotz, P. M. Treichel, *Chimie des solutions*, Groupe Beauchemin, **2005**.
- [10] G. J. Beaudoin & R.P. Tremblay, *Traité de chimie des solutions*, Éditions Le Griffon d'Argile inc., **1986**.
- [11] R. Chang, L. Papillon, *Chimie des solutions*, 3^{ème} édition, Montréal, Éd. Chenelière Éducation, **2009**.
- [12] M. Hill, W. John, *Chimie des solutions*, Éditions du Renouveau Pédagogique, **2002**.